

Anonyme. Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft...1868 [I]-. 1881 . Juli-Dez..

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

7/ Pour obtenir un document de Gallica en haute définition, contacter [reutilisation@bnf.fr](mailto:reutilisation@bnf.fr).

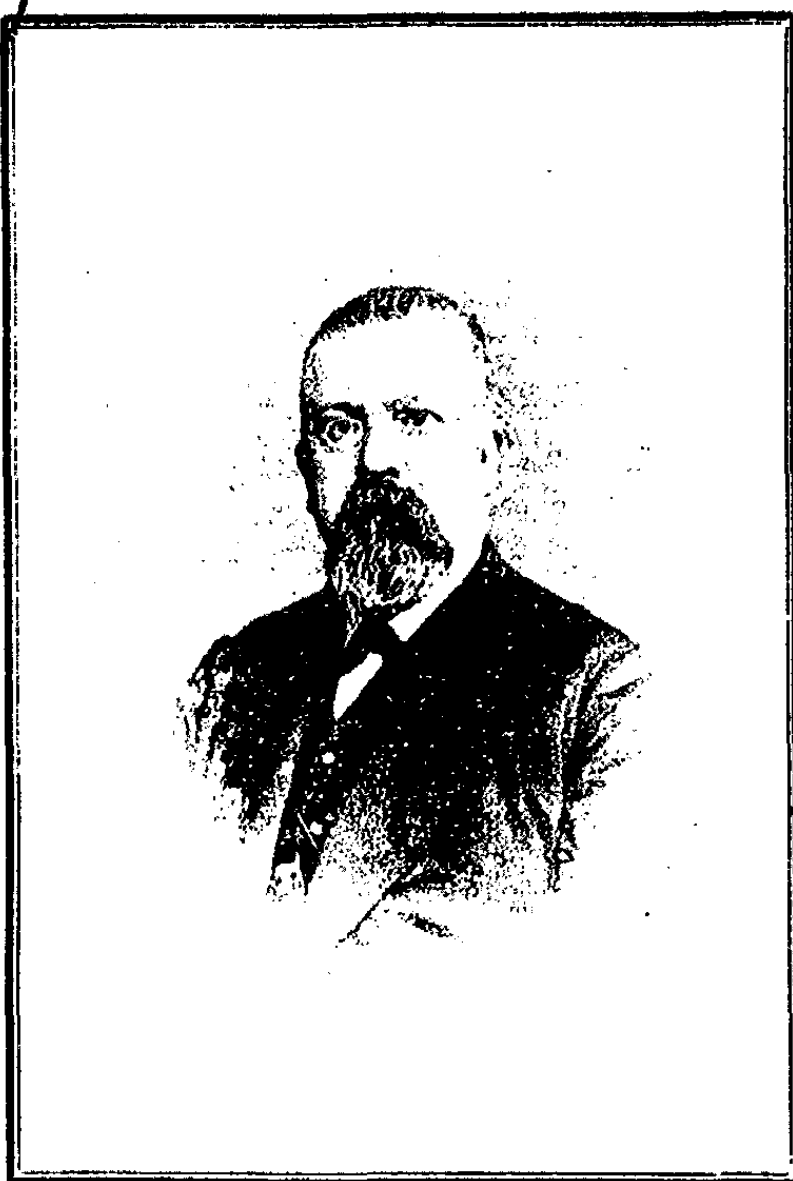
***Berichte der deutschen  
chemischen Gesellschaft***

**Tome 2**

**1881**



1930  
B. B.



Rudolf von Wagner

geb. am 13. Febr. 1822.

gest. am 4. Okt. 1880.

Cpm 9

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



(REDACTEUR: H. WICHELHAUS.)

VIERZEHNTER JAHRGANG.

JULI—DEZEMBER.

---

**BERLIN**

EIGENTHUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

COMMISSIONSVERLAG VON R. FRIEDLÄNDER & SOHN

N.W. CARLSTRASSE 11

1881.

Chem. techn. u. elektrochem. Institut  
der Grossh. ~~Techn.~~ Hochschule

Darmstadt **Ausgeschieden**

Hessische Landes- und  
Hochschulbibliothek  
Darmstadt



Sitzung vom 11. Juli 1881.

Vorsitzender: Hr. H. Wichelhaus.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Herbert C. Foote, Cleveland, Ohio;  
Theodore Tonnelé, New-Castle;  
Albert E. Hoppock, Hastings;  
A. Stöpel, } Göttingen;  
J. F. Mc. Gregory, }  
Hermann Stärke, } Stuttgart;  
Friedrich Nafzger, }  
Burhard Raeber, Genf;  
Emil Werner, }  
Adolf Staub, } Genf;  
Ernst v. Muralt, }  
Paul Ferko, }  
Frédéric Breithaupt, }  
Vales Aockerblum, Aachen.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Alexis Forel, Morges, Canton Waadt (durch Carl A. Mayer und Ch. de la Harpe);  
Dr. Chas. O. Curtmann, Prof., College of Pharmacy, St. Louis Mo. (durch F. Frerichs und Jul. Post);  
Georg Schüler, Berlin (durch C. Liebermann und H. Römer);  
Paul Fueter, Burgdorf, Canton Bern (durch F. Schaffer und M. Nencki);  
Dr. Fr. Stengel, Assistent am techn. Laborat. der techn. Hochschule, Aachen (durch A. Michaelis und H. Wichelhaus);

Karl Lipps,  
Rud. Worms,  
Oscar Müller,  
Leo Gottstein, } Chem. Institut, Strassburg i./E. (durch  
S. Levy und G. Schultx).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

85. *Naturen*, 1881, No. 6. (Vom Redacteur.)  
 26. v. Fehling, neues Handwörterbuch der Chemie. Band III., Lfrg. 12. (Vom Herausgeber.)  
 378. Mueck, F. Grundzüge und Ziele der Steinkohlenchemie. Bonn 1881. (Verfasser.)  
 1178. *Δαμβέρις, Αναστάσιος Κ. Περί χημικῆς συνθέσεως καὶ τῆς τεχνικῆς τῶν ἀλκαλοειδῶν παρασκευῆς. Ἐν Ἀθήναις 1880.* (Verf.)  
 1179. Doremus, Charles A. On Wilkinson's process for the manufacture of illuminating gas from wood. Sep.-Abdr. (Verf.)  
 1180. Kruckenbergs, C. Fr. W. Die Farbstoffe der Federn. I. Mittheilung.  
 1181. — Untersuchung der Fleischextrakte verschiedener Fische und Wirbellosen. Sep.-Abdr. (Verf.)  
 878. Collier, Peter. Report of analytical and other work done on sorghum and cornstalks, by the chemical division of the Department, July to December 1880. Under direction of W. G. Le Duc, Washington 1881.  
 875. Giglioli, Italo. Sullo svolgimento dell'idrogeno arseniato dalle muffe cresciute in presenza di sostanze arsenicali. Napoli 1881. (Sep.-Abdr.) (Verfasser.)  
 876. — Sulla resistenza di alcuni semi all'azione prolungata di agenti chimici gassosi e liquidi. Napoli 1881. Sep.-Abdr. (Verf.)  
 877. — e Francesco Salis. Analisi di venti varietà di Maccheroni. Napoli 1881. Sep.-Abdr. (Verf.)  
 1182. Antweiler, P. J. Ueber einige Säurecyanide und aus denselben erhaltene Ketonsturen. Inaug.-Diss. Bonn 1880. (Verf.)  
 1183. Levy, Sigmund. Ueber Chlor- und Bromderivate des Chlons. Inaug.-Diss. Strassburg 1881. (Verf.)  
 1184. Cooke, Josiah Parsons. Contributions from the chemical laboratory of Harvard College. [The oxydation of hydrochloric acid solutions of antimony in the atmosphere. Argento-antimonious tartrate. On the solution of silver chloride in water. Additional experiments on the atomic weight of antimony. On the boiling point of jodide of antimony and a new form of air thermometer. Revision of the atomic weight of cadmium; Oliver W. Huntington.]

Der Schriftführer:

Der Vorsitzende:

A. Pinner.

H. Wichelhaus.

## Mittheilungen.

### 291. C. Böttiger: Einführung aromatischer Kohlenwasserstoffe in fette Keton- und Aldehydsäuren.<sup>1)</sup>

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akad. der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 6. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

#### a) Brenztraubensäure.

Die Brenztraubensäure reagirt, wenn sie in geeigneten Verhältnissen mit Benzol, Toluol, Aethylbenzol, Cumol, Metaxylol, Cymol, Mesitylen, also mit einer grossen Anzahl aromatischer Kohlenwasserstoffe, welche den verschiedensten Reihen angehören, zusammengebracht wird in der Weise, dass an die Stelle des doppelt gebundenen Ketonsauerstoffatoms zweimal der um ein Atom Wasserstoff verminderte Atomcomplex des Kohlenwasserstoffs tritt. So liefert z. B. Benzol die  $\alpha$ -Diphenylpropionsäure, Toluol die  $\alpha$ -Ditolypropionsäure, Aethylbenzol die  $\alpha$ -Di-Aethylphenylpropionsäure u. s. w. Die Reaktion verläuft glatt. Die Condensationsprodukte lassen sich leicht reinigen, die  $\alpha$ -Ditolypropionsäure z. B. scheidet sich schon bei der Bereitung in grossen wohl ausgebildeten Krystallen ab. Die Krystallform der Säuren ist verschieden; die  $\alpha$ -Diphenylpropionsäure bildet würfelförmige Krystalle, welche man bei oberflächlicher Untersuchung für rechtwinklig halten könnte, die  $\alpha$ -Ditolypropionsäure entschieden schiefwinklige, wahrscheinlich monokline würfelförmige Krystalle, die  $\alpha$ -Di-Aethylphenylpropionsäure dagegen platte vierseitige Tafeln. Die Condensationsprodukte scheinen um so niedriger zu schmelzen, je höher ihr Molekulargewicht ist und sind in kaltem Wasser nur sehr wenig löslich. Sie werden im Wesentlichen nach einem und demselben Verfahren dargestellt. Die Darstellungsmethode der  $\alpha$ -Diphenylpropionsäure werde ich etwas ausführlicher beschreiben.

#### 1. $\alpha$ -Diphenylpropionsäure.

In das zehnfache Volum auf  $-10^{\circ}$  abgekühlte, concentrirte Schwefelsäure wird Brenztraubensäure vorsichtig eingetröpfelt, so dass

<sup>1)</sup> Ich veröffentliche diese Arbeit schon jetzt, weil ich durch Veränderung meiner Lebensstellung nicht in der Lage bin zu wissen, wann ich auf den Gegenstand zurückkommen kann. Die Condensationsprodukte der Brenztraubensäure mit Phenolen werde ich später beschreiben.

das Quecksilber eines eingetauchten Thermometers den Nullpunkt nie überschreitet, dann Benzol zugegeben und fleissig umgeschüttelt. Es findet zunächst eine nur ganz geringfügige Reaktion statt, da das Benzol in Berührung mit der kalten Säure gefriert und dann von derselben nicht benetzt wird. Wenn aber das Gefäss aus der Kältemischung herausgenommen und der Inhalt desselben durchgeschüttelt wird, dann ist die Reaktion schon nach kurzer Zeit beendet, meist schon bevor die Flüssigkeit  $+ 10^{\circ}$  warm geworden ist. Wärmer als  $+ 10^{\circ}$  darf übrigens die Letztere nicht werden, denn sonst tritt tiefere Zersetzung ein, welche sich durch das Auftreten von Kohlen säuregasblasen documentirt und zu einem Kohlenwasserstoff führt.

Die Schwefelsäure ist in kalt gehaltenes Wasser einzutragen, aus welchem sich das Condensationsprodukt und überschüssiges Benzol abscheiden. Das Benzol wird mittelst eines Luftstroms abgesaugt, das Condensationsprodukt, welches eine körnig-krystallinische, etwas weiche Masse bildet, auf einem Filter gesammelt und mit Wasser gewaschen. Zur Entfernung des anhaftenden Benzols und kleiner Mengen eines hochsiedenden Kohlenwasserstoffs, wahrscheinlich Diphenyläthan, löst man das Condensationsprodukt in warmer Soda-lösung auf und fällt die aromatische Säure aus der klaren alkalischen Lösung mittelst Salzsäure aus. Die  $\alpha$ -Diphenylpropionsäure wird durch Umkrystallisiren aus wasserfreiem Aether gereinigt.

Die  $\alpha$ -Diphenylpropionsäure krystallisirt aus heissem Wasser in langen breiten Nadeln, aus Chloroform, in welchem sie sehr leicht löslich ist, in farblosen gezackten Blättern. Aus ihrer langsam verdunstenden ätherischen oder alkoholischen Lösung scheidet sich die  $\alpha$ -Diphenylpropionsäure in farblosen, anscheinend rechtwinkligen Würfeln ab, welche beim Liegen an der Luft allmählich milchig trüb werden. Die Säure schmilzt bei  $171-172$  und destillirt oberhalb  $300^{\circ}$  so gut wie unzersetzt über. Die  $\alpha$ -Diphenylpropionsäure ist demnach identisch mit der Diphenylmethyleessigsäure von Thörner & Zincke<sup>1)</sup>.

Die Analyse der Säure ergab die von der Theorie geforderten Zahlen:

0.2058 g Substanz lieferten 0.5995 g  $\text{CO}_2$ , entspr. 0.1635 g C. oder 79.47 pCt. C. und 0.1180 g  $\text{H}_2\text{O}$  entspr. 0.0131 g H = 6.37 pCt. H.

Die Formel  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2$  verlangt C = 79.69 pCt. und H = 6.20 pCt.

## 2. $\alpha$ -Ditolylpropionsäure.

Bei der Darstellung der  $\alpha$ -Ditolylpropionsäure muss die Schwefelsäure sorgfältig abgekühlt werden. Die  $\alpha$ -Ditolylpropionsäure scheidet sich bei Anwendung von z. B. 20 g Brenztraubensäure und der nöthigen

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 1998.

Menge Toluol nach etwa einer viertel Stunde in schönen Krystallen und in solcher Menge ab, dass die Flüssigkeit zu einem Brei geseht.

Die  $\alpha$ -Ditolypropionsäure wird am besten aus Aether oder Spirit umkrystallisirt. Sie bildet grosse, farblose, wohlausgebildete, glänzende monokline Würfel und schmilzt bei  $151-152^{\circ}$ .

Die Analyse der Säure, mit deren näheren Untersuchung ich Herrn Haiss beauftragt habe, ergab folgende Zahlen:

0.2029 g Substanz lieferten 0.5965 g  $\text{CO}_2$ , entspr. 80.18 pCt. C.  
und 0.1352 g  $\text{H}_2\text{O}$  entspr. 7.40 pCt. H.

Die Formel  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_2$  verlangt C = 80.32 pCt. und 7.08 pCt. H.

### 3. $\alpha$ -Di-Aethylphenyl-propionsäure.

Das Aethylbenzol reagirt mit der Brenztraubensäure etwas langsamer als das Toluol. Die Di-Aethylphenyl-propionsäure krystallisirt aus wasserfreiem Aether in vierseitigen, länglichen durchsichtigen Tafeln, welche sich über einander ablagern, um so massige, dachähnliche Krystalle zu bilden. Die Säure löst sich sehr leicht in Chloroform und in Ligroin, aus welchen sie in isolirten vierseitigen Tafeln auskrystallisirt. Sie schmilzt bei  $116^{\circ}$ . Die Analyse der Säure ergab das folgende Resultat:

0.2119 g Substanz lieferten 0.6268 g  $\text{CO}_2$ , entspr. 80.67 pCt. C.  
und 0.146 g  $\text{H}_2\text{O}$  entspr. 7.65 pCt. H.

Die Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$  verlangt C = 80.85 pCt., H = 7.80 pCt.

### b) Bibrombrenztraubensäure<sup>1)</sup>.

#### 1. Methylatrolactinsäure.

Die Vereinigung der Bibrombrenztraubensäure mit Toluol findet in concentrirter Schwefelsäure sehr rasch und unter so beträchtlicher Wärmeentwicklung statt, dass diese störend auf den Verlauf der Reaction einwirkt. Man Sorge daher für gute Kühlung. Das Reaktionsprodukt ist Methylidibromatrolactinsäure, welche der Dibromatrolactinsäure<sup>2)</sup> ausserordentlich gleicht. Die Methylidibromatrolactinsäure krystallisirt aus trockenem Aether in derben Prismen, aus Chloroform in ziemlich feinen Nadeln. Sie schmilzt bei  $163^{\circ}$ . Die Analyse der Säure ergab folgendes Resultat:

<sup>1)</sup> Nach den Beobachtungen des Herrn Bodewig bildet die Bibrombrenztraubensäure kein krystallographisches Unicum.

<sup>2)</sup> Berichte XIV. 1236. An jener Stelle erwähnte ich, dass die Tribrombrenztraubensäure bei Behandlung mit Ammoniak in Oxalsäure und Bromoform gespalten werde. Erhitze man die Lösung der Tribrombrenztraubensäure in Dimethylanilin mit Chlorzink oder Aluminiumchlorid, so entsteht ein Farbstoff, welcher Seide schön grün mit gelbem Stich färbt und welcher, wie mir Hr. Dr. Caro freundlichst mittheilte, sicher in Aufnahme kommen würde, wenn er in grösserer Menge gewinnbar wäre. Die eben citirte Spaltung der nicht condensationsfähigen Tribrombrenztraubensäure ist um so interessanter, als sie von der Brenztraubensäure verschieden ist.

0.122 g Substanz lieferten 0.186 g Ag Br entspr. 47.43 pCt. Br  
 0.2113 g Substanz lieferten 0.2758 g CO<sub>2</sub> entspr. 35.6 pCt. C,  
 und 0.0654 g H<sub>2</sub>O entspr. 3.1 pCt. H.

Die Formel C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>3</sub> verlangt C = 35.50 pCt., H = 2.95,  
 Br = 47.34 pCt.

Wird die Methylidibromatrolactinsäure in warmes Wasser eingetragen, so zersetzt sie sich in Kohlensäure und Methylacetophenonbromür. Dieses ist mit Wasserdämpfen flüchtig, krystallisirt aus Wasser in farblosen breiten Blättern und besitzt stechenden Geruch. Aus trockenem Aether krystallisirt das Methylacetophenonbromür in langen breiten Nadeln, welche bei 55° schmelzen. Mittelt Natriumamalgam lässt sich die Methylidibromatrolactinsäure in Methylatrolactinsäure umwandeln. Letztere Säure löst sich in Wasser ausserordentlich leicht auf, kann aber der wässrigen Lösung mittelst Aether entzogen werden. Sie krystallisirt aus Wasser in durchsichtigen, vierseitigen, langen Tafeln, aus Chloroform, in welchem sie sich ebenfalls leicht auflöst, in schmalen, nadelförmigen Tafeln.

**292. C. Böttiger: Ueber den Zucker der Eichenrindegerbsäure.**  
 [Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 6. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor längerer Zeit habe ich in den Annalen der Chemie und Pharmacie<sup>1)</sup> eine Arbeit über Phlobaphen, Eichenroth und Lohgerberei veröffentlicht. In dieser Abhandlung finden sich auch Angaben über Eichenrindegerbsäure und deren Spaltung in Eichenroth und Zucker mittelst warmer, verdünnter Schwefelsäure. Der Zucker wurde nicht in reinem Zustand gewonnen, es wurde aber ermittelt, dass er zum Theil aus Quercit bestand, welcher übrigens bei 234° schmilzt und nicht oberhalb 220°, wie ich in meiner Abhandlung angegeben habe. Die Frage, ob der Quercit in der Eichenrinde als solcher vorhanden oder mit Eichenroth<sup>2)</sup> zu einer Art Gerbsäure vereinigt ist, liess ich offen — ich bemerkte an der betreffenden Stelle meiner Abhandlung, dass ich den Quercit jedenfalls an der Stelle finden musste, wo ich ihn fand.

<sup>1)</sup> Band 202, S. 269.

<sup>2)</sup> C. Etti, Monatshefte der Chemie I, 262. — Jul. Löwe, Zeitschrift für analyt. Chemie 1881, 208.



Es ist mir jetzt gelungen, auch den Zucker in reinem Zustand zu gewinnen und als gewöhnlichen Traubenzucker zu erkennen. Der in meiner schon citirten Arbeit erwähnte Zuckersyrup erstarrte nach einjährigem Stehen zu einer weichen feinkörnigen Masse. Ich breitete dieselbe auf einer porösen Thonplatte aus und erhielt so ein weisses Pulver, welches mittelst heissen Alkohols in Quercit und Zucker zerlegt werden konnte. Der Zucker zeigt die gewöhnlichen Reaktionen des Traubenzuckers, d. h. er wandelt Orthonitrophenylpropion- säure in alkalischer Lösung in Indigo um, reducirt Fehling'sche Lösung, schwärzt die mit Alkali versetzte Lösung von basisch salpeter- saurem Wismuthoxyd; scheidet aus alkalischer Cyanquecksilberlösung Quecksilber ab und dreht die Ebene des polarisirten Lichtstrahls nach Rechts ab.

München, den 3. Juli 1881.

293. C. Böttiger: Ueber einige Brenztraubensäureverbindungen.<sup>1)</sup>  
[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium d. Akad. der Wissensch. zu München.]  
(Eingegangen am 15. Juli.)

Vor einigen Jahren beschrieben die Herren P. Hepp und G. Spiess<sup>1)</sup> Verbindungen, welche aus Aldehyden und Nitrilen mittelst concentrirter Schwefelsäure (und Eisessig) erzeugt worden waren und welche nach dem Schema  $A + 2N + H_2O$  zusammen- gesetzt sind. Ich versäumte nicht die von den genannten Herren be- schriebene Reaction mit der Brenztraubensäure auszuführen und ich erlaube mir in aller Kürze über die gewonnenen Resultate zu berichten.

#### 1. Brenztraubensäure und Benzonitril.

Zwei Molekulargewichtstheile Benzonitril werden in kleinen An- theilen in abgekühlte concentrirte Schwefelsäure eingetragen, in welcher ein Molekulargewichtstheil Brenztraubensäure aufgelöst ist. Nach Be- endigung der schon in niedriger Temperatur ziemlich rasch verlaufen- den Reaction wird die dicke Flüssigkeit auf Eis gegossen, worauf sich das Additionsprodukt in Form eines weissen krystallinischen Körpers abscheidet. Es löst sich in kaltem Wasser gar nicht, in heissem Wasser nur spurenweise, schwer in Benzol, Chloroform und Aether, ziemlich leicht in heissem Aceton. Grössere Mengen des Körpers krystallisirt man daher vortheilhaft aus Aceton um. Derselbe schießt daraus in farblosen, vierseitigen, übereinandergeschobenen Tafeln an,

<sup>1)</sup> Auch an das Oxychinolin der Herren Bedall und Otto Fischer (diese Berichte XIV, 1866) lässt sich der Brenztraubensäurerest anheften.

welche bei  $172^{\circ}$  unter Gasentwicklung schmelzen. Der Körper schmeckt ausserordentlich bitter, ist nichtgiftig, besitzt saure Eigenschaften, löst sich daher in verdünnter wässriger Soda. Säuren scheiden ihn aus dieser Lösung unverändert ab. Kocht man seine Lösung in concentrirter Kalilauge ein, so entweicht Ammoniak und wird Benzoesäure erzeugt. Der Körper besitzt die Zusammensetzung  $C_{17}H_{16}N_2O_4$ , denn 0.2268 g Substanz lieferten 0.543 g  $CO_2$ , entspr. 65.30 pCt. C. und 0.105 g  $H_2O$  entspr. 5.14 pCt. H., während sich für die angegebene Formel 65.38 pCt. C. und 5.14 pCt. H. berechnen.

## 2. Brenztraubensäure und Benzylcyanid.

Diese beiden Substanzen liefern unter dem Einfluss der concentrirten Schwefelsäure ein Additionsprodukt, dessen Eigenschaften jenen des vorhin beschriebenen Körpers so sehr entsprechen, dass ich mich begnüge, den Schmelzpunkt des Körpers  $C_{19}H_{20}N_2O_4$  anzuführen. Derselbe liegt bei  $145^{\circ}$ .

München, 11. Juli 1881.

## 294. O. Miller: Ueber Naphtochinone.

(Eingegangen am 15. Juli.)

In einer vor etwa 5 Wochen an die Annalen der Chemie eingesandten Abhandlung „über einige Phtalsäurederivate“ bemerkte ich am Schlusse derselben, dass es mir gelungen sei, unter Einhaltung gewisser Bedingungen, aus dem Acetyl- $\alpha$ -naphtol durch Oxydation mit Chromsäure eine Oxyphtalsäure zu erhalten und dass diese Reaktion auch in anderer Hinsicht Interesse bietet. Ich hatte dabei die neben der Oxyssäure auftretenden chinonartigen Verbindungen in Augenmerk, mit deren eingehender Untersuchung ich mich schon seit Monaten befasste und über die zu berichten ich aus Gründen, die aus weiterem ersichtlich sind, einer späteren Zeit überlassen wollte. Da nun auch andererseits Arbeiten über Naphtochinone in Aussicht gestellt worden sind, so glaube ich schon jetzt eine vorläufige Mittheilung über die bei der Oxydation des Acetyl- $\alpha$ -naphtols auftretenden Chinone machen zu müssen, um mir das weitere Studium dieser Verbindungen zu sichern.

Eine Lösung von 80 Th. Chromsäure in 170 Th. Eisessig wird unter Abkühlung in einer Kältemischung mit einer Auflösung von 25 Th. Acetyl- $\alpha$ -naphtol in 100 Th. Eisessig allmählich unter beständigem Umrühren versetzt und das Ganze noch eine Stunde lang in der Kältemischung gelassen. Hat sich während dieser Zeit eine

Ausscheidung gebildet, so wird diese durch ein wenig Wasser in Lösung gebracht, worauf man die Reaktion sich bei Zimmertemperatur vollziehen lässt. Nach etwa 2—3 Tagen ist der Acetyläther verschwunden und die noch bräunlich gefärbte Lösung giebt auf Zusatz von Wasser, oder besser durch Neutralisiren der Essigsäure mit einer concentrirten Sodalösung einen voluminösen, aus gelben Nadeln bestehenden Niederschlag. Die Menge desselben betrug, als Mittel von 3 Bereitungen, auf 10 g Aether bezogen = 6 g. Das Reaktionsprodukt hatte das Aussehen einer einheitlichen Substanz, schmolz, über Schwefelsäure getrocknet, unter vorhergehender Schwärzung bei 115° und gab dabei ein grün gefärbtes Sublimat; seine ungewöhliche Flüchtigkeit mit den Wasserdämpfen und der eigenthümlich erstickende Geruch, den es den Dämpfen ertheilt, wie auch die Bildung eines farblosen, nach Phenol riechenden Produktes bei der Reduktion, schienen für die Chinonnatur dieser Substanz zu sprechen. Weitere Untersuchungen haben denn auch diese Voraussetzung bestätigt, aber auch zugleich die complicirte Natur dieser Substanz erwiesen und zwar gelang mir solches auf folgende Art: Das Rohprodukt wurde durch fraktionirtes Ausziehen mit Naphtäther in 3 Portionen getheilt und diese, jede für sich, der Destillation mit überhitzten Wasserdämpfen unterworfen, wobei das übergehende für jede Portion in 4 durch Farbennüancen unterschiedene Fraktionen getheilt wurde, die sich wieder durch Schmelzpunktsbestimmungen in 3 ungleiche Theile theilen liessen:

I. Schmelzpunkt 120—121°. Bildet den flüchtigsten Theil und beträgt etwas mehr als  $\frac{1}{4}$  des Ganzen. Hell orangefarbige Nadeln, die von heissem Wasser zu einer goldgelben Flüssigkeit gelöst werden.

II. Schmelzpunkt 118—119°. Orange- bis dunkelorange farbige, dicke Nadeln oder Prismen, weniger flüchtig und löslicher in Wasser als I. Etwa die Hälfte des Ganzen.

III. Schmelzpunkt 113—114°. Orange- bis dunkelorange farbige, feine, lange Nadeln, weniger flüchtig und mehr löslich in Wasser als II. Aus Naphtäther krystallisirt es in ziegelrothen, feinen, langen Nadeln. Schwache Salpetersäure löst es beim Erwärmen. Solche Lösungen geben beim Erkalten eine reichliche Krystallisation von rothen Nadeln <sup>1)</sup>.

Die wässrige Lösung dieser Körper wurde durch schwache Kalilauge ( $\frac{1}{10}$  Normallösung) schön purpurviolett gefärbt. Starke Kali-

<sup>1)</sup> Als man das Rohprodukt durch Krystallisation aus heissem Wasser reinigen wollte, wurde eine ziemliche Menge einer Substanz erhalten, die grosse Uebereinstimmung, was Aeusseres anbetraf, mit dem  $\beta$ -Naphtochinon von Stehhouse und Groves zeigte und den Schmelzpunkt 98° besass. Beim Destilliren mit überhitzten Wasserdämpfen wurde aus derselben der Körper III mit dem Schmelzpunkt 113—114° erhalten.

lange löst sie zu einer braunen Flüssigkeit, aus der Salzsäure eine braune Substanz fällt.

Die Analyse des Körpers I gab Zahlen, die der Formel des Naphtochinons entsprechen:

	Berechnet für $C_{10}H_6O_2$	Gefunden
C	75.95	75.05 pCt.
H	3.80	4.05 -

Die bei der Verbrennung des Körpers III erhaltenen Zahlen stimmen, was Wasserstoff anbetrifft, gut für Naphtochinon, während der Kohlenstoff zu niedrig gefunden wurde.

$\alpha$ -Naphtol für sich, auf oben angeführte Weise oxydirt, liefert neben kleiner Menge gewöhnlichen Naphtochinons von Schmelzpunkt  $124^\circ$  eine dunkelgefärbte Substanz, die mit Wasserdämpfen nicht flüchtig ist und von sehr complicirter Natur zu sein scheint. Auch die Oxydation des  $\beta$ -Naphtois und dessen Acetylverbindung<sup>1)</sup> habe ich in meinen Untersuchungskreis gezogen.

Moskau, Universitäts-Laborat., den 28. Juni 1881.  
9. Juli

295. E. Schulze und J. Barbieri: Ueber das Vorkommen von Allantoin im Pflanzenorganismus.

(Eingegangen am 15. Juli.)

Wenn man mit Knospen besetzte Zweige von Holzgewächsen abschneidet und in Wasser stellt, bis die Knospen sich entfaltet haben, so werden die jungen Triebe und Blätter — wie Borodin<sup>2)</sup> durch mikrochemische Untersuchungen nachgewiesen hat — reich an Asparagin, welches hier höchstwahrscheinlich durch Zerfall von Eiweissstoffen entsteht. Die Vermuthung, dass in solchem Falle neben dem genannten Amide noch andere stickstoffhaltige Stoffe sich bilden würden, veranlasste uns zu einigen Versuchen. Aus Knospen der gewöhnlichen Platane (*Platanus orientalis*), welche in der angegebenen Weise behandelt worden waren, erhielten wir neben Asparagin einen durch hohen Stickstoffreichthum ausgezeichneten Körper, welcher in seiner Zusammensetzung und in seinen Eigenschaften eine solche

<sup>1)</sup> Das Acetyl- $\beta$ -naphtol bereite ich durch 8 stündiges Erhitzen bis zum gelinden Sieden von 1 Theil  $\beta$ -Naphtol mit 2 Theilen Essigsäureanhydrid und Ausfällen des Esters mit Wasser. Er besitzt übereinstimmend mit Schäffer einen schwachen anisartigen Geruch, krystallisirt aus Alkohol in langen Spiessen und kann auch aus Wasser unzersetzt umkrystallisirt werden. Er schmilzt bei  $70^\circ$ , nach Schäffer bei  $60^\circ$ .

<sup>2)</sup> Botanische Zeitung 1878, S. 802.

Uebereinstimmung mit Allantoin zeigt, dass wir ihn für identisch mit letzterem erklären müssen.

Die Darstellung dieses Körpers war einfach. Die jungen Platanentriebe (Blättchen und Stengeltheile) wurden getrocknet und mit heissem Wasser extrahirt, der Extrakt mit Bleiessig versetzt, das vom Bleiniederschlag ablaufende Filtrat mittelst Schwefelwasserstoff vom Blei befreit und auf ein geringes Volumen eingedunstet. Nach 12—24stündigem Stehen krystallisirte der fragliche Körper aus, in der Regel gemengt mit Asparagin. Das letztere lässt sich durch fraktionirte Krystallisation beseitigen, sowie auch dadurch, dass man es in die, selbst in heissem Wasser bekanntlich sehr schwer lösliche Kupferverbindung verwandelt <sup>1)</sup>, dieselbe abfiltrirt und mit heissem Wasser auswäscht, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff behandelt und wieder zur Krystallisation bringt; die geringe Asparaginmenge, welche in der so behandelten Flüssigkeit noch vorhanden ist, bleibt in der Mutterlauge, während der andere Körper auskrystallisirt.

Die in solcher Weise gewonnene Substanz, welche in ihrem Aussehen sich nicht wesentlich von einem in unserer Sammlung befindlichen Allantoinpräparat unterschied, krystallisirte in kleinen, glasglänzenden Prismen. Dieselben enthalten kein Krystallwasser. Sie lösen sich sehr schwer in kaltem Wasser (1 Theil bedurfte zur Lösung 186 Theile Wasser von 22°) <sup>2)</sup>, leicht in kochendem Wasser, wenig in Weingeist <sup>3)</sup>. Kali- oder Natronlauge löst sie leicht; auf Zusatz von Essigsäure scheiden sie sich aus dieser Lösung wieder aus.

Charakteristisch für das Allantoin ist sein Verhalten gegen Quecksilbersolutionen und gegen ammoniakalische Silberlösung. Mit salpetersaurem Quecksilberoxyd giebt es noch in stark verdünnter Lösung einen weissen, voluminösen Niederschlag, während es durch Sublimat nicht gefällt wird; seine heiss gesättigte wässrige Lösung giebt auf Zusatz von Silbernitrat und Ammoniak einen weissen, schweren Niederschlag von Allantoin Silber. Genau das gleiche Verhalten zeigte die aus Platanenknospen von uns abgeschiedene Substanz. Der Niederschlag, welchen dieselbe mit ammoniakalischer Silberlösung gab, erschien unter dem Mikroskop in kleinen Kugeln, also in der-

<sup>1)</sup> Indem die wässrige Lösung in der Wärme mit Kupferoxydhydrat gesättigt wurde.

<sup>2)</sup> Nach zwei, in ihren Resultaten übereinstimmenden Löslichkeitsbestimmungen, welche unter Befolgung der von V. Meyer (diese Zeitschr. VIII, 998) gegebenen Vorschriften von uns ausgeführt wurden. In Gmelin's Handb. d. Chem. wird angegeben, dass 1 Theil Allantoin zur Lösung 160 Theile Wasser von 20° bedarf.

<sup>3)</sup> Nach Vanquelin und Buniva (Gmelin's Handbuch V, S. 377) soll sich Allantoin leichter in Weingeist als in Wasser lösen; diese Angabe ist jedoch, wie ein Versuch uns zeigte, nicht richtig; auch finden sich schon in verschiedenen Handbüchern, so z. B. in der Zoochemie von K. B. Hofmann (S. 505) entgegengesetzte Angaben.

jenigen Form, welche als charakteristisch für Allantoin Silber angegeben wird.

Durch Bleizucker, Bleiessig und Phosphorwolframsäure wurde unsere Verbindung eben so wenig gefällt, wie Allantoin anderer Herkunft. Mit bromirter Natronlauge entwickelte sie langsam Stickstoff. 0.150 g Substanz gaben bei wiederholtem Durchschütteln mit dem genannten Reagens im Knop'schen Azotometer 20.5 ccm Gas bei 17° und 725 mm Bar. (= 0.02267 g oder 15.1 pCt. N). Das gleiche Verhalten zeigte das Allantoinpräparat unserer Sammlung; 0.150 g davon gaben mit bromirter Natronlauge 21.2 ccm Gas bei 22° und 724 mm Bar. (= 0.02289 g oder 15.3 pCt. N).

Zur Elementaranalyse dienten Krystalle, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt worden waren. Die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung wurde durch Verbrennung mit Kupferoxyd unter Vorlegung von metallischem Kupfer, die unter 3 aufgeführte Stickstoffbestimmung nach der Methode von Dumas, die beiden anderen nach der Will-Varrentrapp'schen Methode ausgeführt. Die Ergebnisse waren folgende:

	Gefunden					Die Formel des Allantoin $C_6H_4N_4O_3$ verlangt
	1	2	3	4	5	
C	30.47	30.75	—	—	—	30.38
H	4.62	4.16	—	—	—	3.80
N	—	—	35.69	35.39	35.50	35.44
O	—	—	—	—	—	30.38.

Wenn man Allantoin anhaltend mit Barytwasser erhitzt, so entstehen nach den Untersuchungen Baeyer's als Endprodukte Ammoniak, Kohlensäure, Oxalsäure und Hydantoinensäure. Bei gleicher Behandlung entwickelte unsere Verbindung langsam Ammoniak, während in der Flüssigkeit ein weisser Niederschlag sich ausschied. Derselbe enthielt neben Baryumcarbonat das Baryumsalz einer Säure, deren Kalkverbindung die Eigenschaften des oxalsauren Calciums besass. Als die Zersetzungsflüssigkeit nach längerem Erhitzen mittelst Kohlensäure vom überschüssigen Baryt befreit und dann eingedunstet wurde, blieb ein Rückstand, welcher ein in Wasser sehr leicht lösliches Baryumsalz enthielt. Durch Alkohol wurde dasselbe aus seiner Lösung in weissen Flocken gefällt, welche sich bald zu einer zähen, den Gefässwänden anhaftenden Masse zusammenballten (ein Verhalten, welches den für das hydantoin-saure Baryum gemachten Angaben entspricht).

Wenn man Allantoin mit Jodwasserstoffsäure erhitzt, so zerfällt es nach Baeyer's Versuchen in Hydantoin und Harnstoff. Aus der in geeigneter Weise behandelten Zersetzungsflüssigkeit krystallisirt das erstere aus, während der Harnstoff in der Mutterlauge bleibt, gemengt mit einer unkrystallinischen Säure (Allantursäure). Als wir unsere Verbindung mit Jodwasserstoffsäure erhitzen, die Zersetzungsflüssig-

keit unter Befolgung der von Baeyer<sup>1)</sup> gegebenen Vorschriften vom Jod und von der überschüssigen Jodwasserstoffsäure befreiten und sodann auf ein geringes Volumen eindunsteten, krystallisirte in kleinen, in Wasser schwer löslichen Nadeln ein Körper aus, welcher in seinem Aussehen vollständig mit einem aus gewöhnlichem Allantoin von uns dargestellten Hydantoinpräparat übereinstimmte. Aus der Mutterlauge, welche den Harnstoff enthalten musste, schieden sich auf Zusatz von Salpetersäure und von Oxalsäure krystallinische Niederschläge aus, welche die Eigenschaften der entsprechenden Harnstoffverbindungen besaßen; insbesondere zeigte die salpetersaure Verbindung unter dem Mikroskop vollkommen die charakteristischen Formen des Harnstoffnitrats. Als die oxalsaure Verbindung mit Kalk zerlegt wurde, resultirte ein in Wasser und Weingeist leicht löslicher Körper, welcher in dünnen Prismen krystallisirte, mit salpetersaurem Quecksilberoxyd einen weissen Niederschlag gab, durch bromirte Natronlauge unter lebhafter Stickstoffentwicklung zersetzt wurde, also in seinem Verhalten mit Harnstoff übereinstimmte.

Die vorstehenden Mittheilungen lassen kaum einen Zweifel daran übrig, dass der in den jungen Platanentrieben von uns aufgefundene Körper identisch mit Allantoin ist; und es dürfte das Vorkommen dieses Harnsäurederivats im Pflanzenorganismus vielleicht in mehrfacher Hinsicht Interesse beanspruchen können.

Die Quantität, in welcher wir das Allantoin aus den Platanentrieben erhielten, war keine ganz unerhebliche; sie betrug 0.5 bis zu 1 pCt. des lufttrocknen Untersuchungsmaterials. Alle in der früher beschriebenen Weise behandelten Platanenknospen, welche wir bis jetzt untersucht haben, lieferten uns Allantoin, sodass wir dasselbe also für einen constanten Bestandtheil solcher Knospen erklären können. Aus jungen, vom Baume abgeschnittenen Blättern erhielten wir in einem Falle gleichfalls eine, freilich sehr geringe Quantität des genannten Stoffs; ein zweiter Versuch lieferte ein negatives Resultat.

Zürich, agrikultarchem. Laboratorium des Polytechnikums.

296. Jul. Post und Chr. G. Meyer: Ueber Metachlornitro- und Metachloramidobenzolsulfosäuren.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 16. Juli.)

Der im letzten Hefte dieser Berichte veröffentlichte Aufsatz von R. Allert über Abkömmlinge des Metachlornitrobenzols und der Orthochlorbenzolsulfosäure (diese Berichte XIV, 1434) veranlasst

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm., 180, 168.

uns mitzuteilen, dass wir bei einer Untersuchung, die übrige ein anderes Ziel verfolgt als die Allert's, bereits einige der von ihm beschriebenen Verbindungen dargestellt haben. Da unsere Arbeit beinahe abgeschlossen ist und in Verbindung mit einer Reihe verwandter Untersuchungen demnächst in den *Annalen* veröffentlicht werden soll, so beschränken wir uns auf folgende Angaben.

Bei verschiedenen substituirten Nitrobenzolen hatte sich die auffallende Erscheinung<sup>1)</sup> gezeigt, dass bei der Sulfurirung der Nitroverbindung und der entsprechenden Amidoverbindung die Sulfogruppe das gleiche Wasserstoffatom ersetzt. Die bisherigen Versuche waren vorwiegend mit Ortho- und mit Paraverbindungen angestellt. Aus diesem Grunde haben wir Metachlornitrobenzol sulfurirt, dann das erhaltene Chlornitrosulfobenzol amidirt, um die so gewonnenen Verbindungen mit den durch Sulfurirung von Metachloramidobenzol erhaltenen vergleichen zu können.

Bei der Sulfurirung von Metachlornitrobenzol beobachteten wir die Entstehung von zwei isomeren Säuren, die sich durch Behandlung des Gemisches der Bariumsalze mit Alkohol leicht trennen liessen, da das eine Salz in Alkohol löslich ist, das andere nicht. Beide Säuren, sowie die daraus dargestellten Amidosäuren sind durch eine Reihe von Salzen charakterisirt worden. Bei der Sulfurirung von Metachloramidobenzol scheint nur eine Monosulfosäure, daneben aber eine Chloramidobenzoldisulfosäure zu entstehen.

I. Durch Sulfurirung von  $C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot Cl$  erhalten:

- | $\alpha$ -Metachlornitrosulfobenzol.   | $\beta$ -Metachlornitrosulfobenzol.   |
|--|---|
| 1) $C_6H_3 \cdot NO_2 \cdot Cl \cdot SO_2O \rightarrow Ba$ ,<br>$C_6H_3 \cdot NO_2 \cdot Cl \cdot SO_2O \rightarrow Ba$ ,<br>$2H_2O$ , kleine gelbbraune Nadeln oder Blättchen, in Alkohol leicht löslich. | 1) $C_6H_3 \cdot NO_2 \cdot Cl \cdot SO_2O \rightarrow Ba$ ,<br>$C_6H_3 \cdot NO_2 \cdot Cl \cdot SO_2O \rightarrow Ba$ ,<br>$\frac{1}{2}H_2O$ , kleine gelbe, zu Drusen vereinigte Nadeln, in Alkohol unlöslich. |
| 2) $C_6H_3 \cdot NO_2 \cdot ClSO_2O \rightarrow Sr$ ,<br>$C_6H_3 \cdot NO_2 \cdot ClSO_2O \rightarrow Sr$ ,<br>$\frac{1}{2}H_2O$ , derbe braune Blätter, in Alkohol löslich.                               | 2) $C_6H_3 \cdot NO_2 \cdot ClSO_2O \rightarrow Sr$ ,<br>$C_6H_3 \cdot NO_2 \cdot ClSO_2O \rightarrow Sr$ ,<br>blassgelbes, krystallinisches Pulver, auch in Alkohol löslich, krystallisirt ohne Wasser.          |
| 3) $C_6H_3 \cdot NO_2 \cdot Cl \cdot SO_2OK$ , kleine Nadeln oder glänzende Blättchen, in Alkohol leicht löslich.  | 3) $C_6H_3 \cdot NO_2 \cdot Cl \cdot SO_2OK$ , $\frac{1}{2}H_2O$ , schwach gelbgefärbte Prismen.  |
| 4) $C_6H_3 \cdot NO_2 \cdot Cl \cdot SO_2ONa$ ,<br>$2\frac{1}{2}H_2O$ , blassgelbe, zu Büscheln vereinigte Nadeln.   |   |

(Das Salz verwittert)

<sup>1)</sup> *Ann. Chem. Pharm.* 205, 38.



## II. Durch Amidirung mit Eisenhydroxyd erhalten:

- | $\alpha$ -Metachloramidossulfobenzol.   | $\beta$ -Metachloramidossulfobenzol.  |
|---|---|
| 1) $C_6H_3.NH_2.Cl.SO_2OH$ , farblose, seidenglänzende Nadeln, in heissem Wasser ziemlich leicht löslich. | 1) $C_6H_3.NH_2.Cl.SO_2OH$ , schwach braun gefärbte Blättchen, in Wasser schwer löslich.  |
|   | 2) $C_6H_3.NH_2.Cl.SO_2O$ Ba,<br>$C_6H_3.NH_2.Cl.SO_2O$ Ba,<br>$7\frac{1}{2}H_2O$ , derbe, farblose Nadeln, in Wasser und Alkohol leicht löslich. |
|   | 3) $C_6H_3.NH_2.Cl.SO_2OH, 2H_2O$ , kleine, farblose Nadeln.  |

III. Durch Sulfurirung von  $C_6H_4.NH_2.Cl$  erhalten.

- |  |   |
|--|---|
| 1) $C_6H_3.NH_2.Cl.SO_2OH$ ,   | röthliche Krystalle, in Wasser schwer löslich.                              |
| 2) $C_6H_3.NH_2.Cl.SO_2O$ Ba,<br>$C_6H_3.NH_2.Cl.SO_2O$ Ba,<br>$H_2O$ ,  | kleine gelbe, zu Drusen vereinigte Nadeln, in Alkohol löslich (verwittert). |
| 3) $C_6H_3.NH_2.Cl.SO_2O$ Sr,<br>$C_6H_3.NH_2.Cl.SO_2O$ Sr,<br>$9H_2O$ , | lange farblose, in Alkohol und Wasser leicht lösliche Nadeln (verwittert).  |
| 4) $C_6H_3.NH_2.Cl.SO_2ONa$ ,<br>$\frac{1}{2}H_2O$ ,                     | schwach gelbe, glänzende, zu Büscheln vereinigte Nadeln.                    |
| 5) $C_6H_3.NH_2.Cl.SO_2ONa$ ,<br>$2H_2O$ ,                               | farblose Nadeln, die bei $100^\circ$ ihr Wasser verlieren.                  |

## 297. H. Schröder: Untersuchungen über die Dichtigkeit und die Volumconstitution einiger essigsaurer Salze.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Polytechn. Hochschule zu Karlsruhe.]  
(Eingegangen am 11. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

§ 1. Im Anschluß an meine Untersuchungen über eine Reihe von Ameisensäuren Salzen<sup>1)</sup> lege ich nun eine Reihe solcher über Essigsäure Salze vor.

Meinen eigenen Beobachtungen füge ich die von anderen Beobachtern mitgetheilten Thatsachen an. Meine Bestimmungen sind, wenn ich nichts anderes angebe, in Petroleumäther gemacht. Die Beobachtungen sind:

1. Zwei Moleküle Essigsäure =  $C_4H_8O_4$ ;  $m = 120$ . Für die feste Säure bestimmte Pettersson<sup>2)</sup>  $d_s = 1.231$  bei  $0^\circ$ ;  $v = 97.52$ .

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 21—27.

<sup>2)</sup> Nov. Acta Reg. Soc. Sc. Upsal. Ser. III.

2. Natriumacetat =  $C_2H_3NaO_2 \cdot H_6O_3$ ;  $m = 136$ . Ein krystallisirtes Präparat der Sammlung, von Marquart dargestellt, gab mir gepulvert

$$s = 1.456 \text{ bis } 1.450; v = 93.4 \text{ bis } 93.8.$$

Buignet fand  $s = 1.420$ ;  $v = 95.8$ .

Boedeker fand  $s = 1.40$ ;  $v = 97.2$ .

I. M. ist beobachtet:  $s = 1.431$ ;  $v = 95.0$ .

3. Entwässertes Natriumacetat =  $C_2H_3NaO_2$ ;  $m = 82$ . Obige Substanz verlor bei  $100^\circ$  an Gewicht 39.0 pCt.; die Rechnung verlangt 39.8 pCt. Die entwässerte Substanz gab mir gepulvert  $s = 1.529$ ;  $v = 53.9$ .

Ein durch Schmelzung von Michaëlis dargestelltes Präparat der Sammlung gab mir

$$s = 1.528; v = 53.7.$$

I. M. erhielt ich  $s = 1.524$ ;  $v = 53.8$

4. Silberacetat =  $C_2H_3AgO_2$ ;  $m = 167$ . Ich habe früher bestimmt<sup>1)</sup>  $s = 3.259$  bis  $3.222$ ;  $v = 51.3$  bis  $51.8$ .

Liebig und Redtenbacher fanden  $s = 3.128$ ;  $v = 53.4$ .

5. Bariumacetat =  $C_4H_6BaO_4 \cdot H_6O_3$ ;  $m = 309$ . Ein Präparat von Kahlbaum gab mir in Benzol

in ganzen Krystallen  $s = 2.014$ ;  $v = 153.4$

gepulvert  $s = 2.026$ ;  $v = 152.5$ .

Ein von K. Däschner, der mich bei diesen Untersuchungen mehrfach unterstützt hat, dargestelltes Präparat gab mir in klaren, ganzen Krystallen im Petroleumäther  $s = 2.024$ ;  $v = 152.7$ .

I. M. erhielt ich  $s = 2.021$ ;  $v = 152.9$ .

6. Entwässertes Bariumacetat =  $C_4H_6BaO_4$ ;  $m = 255$ . Das Däschnersche Präparat verlor bei  $100^\circ$  an Gewicht 17.71 pCt.; die Rechnung verlangt 17.24 pCt. Die Substanz behält die Form. Die entwässerte Substanz, gepulvert, gab  $s = 2.480$ ;  $v = 102.8$ .

Ein Kahlbaum'sches Präparat, entwässert, gab mir früher  $s = 2.486$  bis  $2.440$ ;  $v = 102.6$  bis  $104.5$ <sup>2)</sup>.

I. M. erhielt ich  $s = 2.468$ ;  $v = 103.3$ .

7. Strontiumacetat. Es wird gewöhnlich die Zusammensetzung  $C_4H_6SrO_4 + \frac{1}{2}H_2O$  angenommen. Es wurde nur einmal in kleiner Menge gut krystallisirt erhalten, aber der Wasserverlust, selbst bei  $140^\circ$ , war viel geringer, als er hätte sein müssen, wenn die Substanz ein halbes Molekül Wasser enthielte. Diese Substanz gab mir gepulvert  $s = 1.981$ .

Ein in Nadeln von mir erhaltenes Präparat, welches ebenfalls nur viel weniger Wasser verlor, als einem halben Molekül entspricht, gab mir  $s = 2.018$ .

<sup>1)</sup> Dichtigkeitsmessungen. Heidelberg 1878, 15.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIII, 2129.

Die bei 115° entwässerte und dann gepulverte Substanz, das wasserfreie Strontiumacetat =  $C_4H_6SrO_4$ ;  $m = 205.5$  gab mir  $s = 2.099$ ;  $v = 97.9$ .

8. Bleiacetat =  $C_4H_6PbO_4 \cdot H_2O$ ;  $m = 379$ . Es war von Th. v. Donimirsky dargestellt. Unmittelbar aus der Mutterlauge entnommene Krystalle, gepulvert und rasch zwischen Filtrirpapier gepresst, gaben mir  $s = 2.540$ ;  $v = 149.2$ .

An der Luft getrocknete Krystalle, mit Spuren von beginnender Verwitterung gaben  $s = 2.560$ ;  $v = 148.0$ . Ebenso hatte ich früher erhalten<sup>1)</sup>  $s = 2.599$ ;  $v = 148.1$ .

Buignet fand  $s = 2.496$ ;  $v = 151.9$ .

I. M. ist beobachtet  $s = 2.539$ ;  $v = 149.3$ .

9. Entwässertes Bleiacetat =  $C_4H_6PbO_4$ ;  $m = 325$ . Obige Substanz verlor im Vacuum alles Wasser. Für die entwässerte Substanz bestimmte v. Donimirsky den Bleigehalt und fand 63.64 pCt.; die Rechnung verlangt 63.69 pCt. Die entwässerte Substanz, längere Zeit auf 80° erwärmt, verlor nichts mehr an Gewicht. Das gepulverte entwässerte Bleiacetat ergab

$s = 3.264$  bis  $3.238$ ;  $v = 99.6$  bis  $100.4$ .

I. M. erhielt ich  $s = 3.251$ ;  $v = 99.96$ .

10. Quecksilberacetat =  $C_4H_6HgO_4$ ;  $m = 318$ .

Hagemann bei Clarke fand  $s = 3.286$  bis  $3.254$ ;  $v = 96.8$  bis  $97.7$ .

I. M.  $s = 3.270$ ;  $v = 97.2$ .

11. Für das neutrale Kupferacetat wird die Formel angenommen  $C_4H_6CuO_4 + H_2O$ ;  $m = 199.5$ . Ein Präparat der Sammlung in grossen Krystallen enthielt nach K. Däschner's Analyse 31.70 pCt. Kupfer; die Rechnung verlangt 31.82 pCt. Dasselbe gab mir in 6 Bestimmungen  $s = 1.890$  bis  $1.875$ ;  $v = 105.6$  bis  $106.4$ .

I. M.  $s = 1.882$ ;  $v = 106.1$ .

Gehlen fand  $s = 1.914$ ;  $v = 104.2$ .

12. Entwässertes Kupferacetat =  $C_4H_6CuO_4$ ;  $m = 181.5$ . Obige Substanz verlor bei 130–140° an Gewicht 8.96 pCt.; die Rechnung verlangt 9.02 pCt. Das Aussehen deutet an, dass sich die Substanz nicht ohne theilweise wenigstens oberflächliche Zersetzung entwässern lässt.

Die entwässerte Substanz gab mir

$s = 1.939$  bis  $1.920$ ;  $v = 93.6$  bis  $94.5$ .

13. Nickelacetat =  $C_4H_6NiO_4 \cdot H_2O$ ;  $m = 249$ . Von Däschner in Krystallen dargestellt, gab es mir gepulvert

$s = 1.753$  bis  $1.734$ ;  $v = 142.0$  bis  $143.6$ .

I. M.  $s = 1.747$ ;  $v = 143.0$ .

<sup>1)</sup> Dichtigkeitsmessungen, S. 15.

Miss Stallo bei Clarke fand  $s = 1.744$  bis  $1.735$ ;  $v = 142.8$  bis  $143.5$ .

14. Entwässertes Nickelacetat =  $C_4H_6NiO_4$ ;  $m = 177$ . Obige Krystalle bei  $135^\circ$  bis zu constantem Gewicht entwässert zerfallen zu einem äusserst feinen Pulver. Dieses ergab  
 $s = 1.790$  bis  $1.797$ ;  $v = 98.4$  bis  $98.5$ .

15. Cobaltacetat =  $C_4H_6CoO_4 \cdot H_2O_4$ ;  $m = 149$ .

Miss Stallo bei Clarke fand  $s = 1.704$  bis  $1.703$ ;  $v = 146.1$  bis  $146.2$ .

16. Magnesiumacetat =  $C_4H_6MgO_4 \cdot H_2O_4$ ;  $m = 214$ . Es krystallisierte im Exsiccator erst nach Monaten. K. Däschner fand bei der Analyse  $11.53$  pCt. Magnesium; die Rechnung verlangt  $11.21$  pCt. Die gepulverte Substanz gab mir  
 $s = 1.455$  bis  $1.453$ ;  $v = 147.1$  bis  $147.4$ .

17. Entwässertes Magnesiumacetat =  $C_4H_6MgO_4$ ;  $m = 142$ . Obiges Präparat bei  $134^\circ$  bis zu constantem Gewicht entwässert verlor an Gewicht  $33.4$  pCt.; die Rechnung verlangt  $33.64$  pCt. und gab gepulvert  $s = 1.422$  bis  $1.419$ ;  $v = 99.8$  bis  $100.1$ .

I. M.  $s = 1.420$ ;  $v = 99.9$ .

18. Zinkacetat =  $C_4H_6ZnO_4 \cdot H_4O_2$ ;  $m = 219$ . Ein älteres Präparat der Sammlung in tafelförmigen Krystallen gab  
 $s = 1.735$ ;  $v = 126.2$ .

Bödeker fand  $s = 1.718$ ;  $v = 127.5$ .

19. Entwässertes Zinkacetat =  $C_4H_6ZnO_4$ ;  $m = 155$ . Es gab mir  $s = 1.869$ ;  $v = 97.9$ .

Ein anderes Präparat entwässert gab mir  $s = 1.810$ ;  $v = 101.1$ .

I. M. beobachtete ich  $s = 1.840$ ;  $v = 99.5$ .

20. Manganacetat =  $C_4H_6MnN_4 \cdot H_2O_4$ ;  $m = 245$ . Die entstehenden Krystalle hielten hartnäckig freie Essigsäure zurück. Durch Auflösen und längeres Stehen der Lösung über Schwefelsäure und Kalk im Exsiccator wurde endlich das neutrale Salz erhalten. Däschner fand darin  $22.38$  pCt. Mangan; die Rechnung verlangt  $22.44$  pCt. Gepulvert gab es mir

$s = 1.590$  bis  $1.588$ ;  $v = 154.1$  bis  $154.3$ .

21. Entwässertes Manganacetat =  $C_4H_6MnO_4$ ;  $m = 173$ . Obige Verbindung verlor bei  $137^\circ$  an Gewicht  $29.8$  pCt.; die Rechnung verlangt  $29.4$  pCt. Es gab mir, bei wiederholten Präparationen erhalten in 4 Versuchen  $s = 1.753$  bis  $1.737$ ;  $v = 98.7$  bis  $99.6$ .

I. M.  $s = 1.745$ ;  $v = 99.1$ .

22. Cadmiumacetat =  $C_4H_6CdO_4 \cdot H_4O_2$ ;  $m = 266$ . Auch von dem Cadmiumsalz bildeten sich Krystalle mit überschüssiger Essigsäure. Obwohl anscheinend trocken und gut ausgebildet, lieferten sie beim Zerdrücken einen nach freier Essigsäure riechenden Brei. Nachdem sie wiederholt abgepresst, aufgelöst und im Exsiccator über Schwefelsäure und Kalk behandelt waren, schieden sich endlich

Krystalle von der angegebenen Zusammensetzung aus. Gepulvert gaben sie  $s = 2.021$  bis  $1.998$ ;  $v = 131.6$  bis  $133.7$ .

I. M.  $s = 2.009$ ;  $v = 132.6$ .

23. Entwässertes Cadmiumacetat =  $C_4H_6CdO_4$ ;  $m = 230$ . Obige Substanz verlor bei  $130^\circ$  an Gewicht  $12.84$  pCt.; die Rechnung verlangt  $12.53$  pCt. Das specifische Gewicht der entwässerten und gepulverten Substanz ergab sich mir

$s = 2.352$  bis  $2.329$ ;  $v = 97.5$  bis  $98.8$ .

I. M.  $s = 2.341$ ;  $v = 98.2$ .

§ 2. Ich habe für die ameisensauren Salze<sup>1)</sup> die merkwürdige Thatsache constatirt, dass das Calcium, Blei und Strontium, und ebenso die Metalle der Magnesiumreihe, kleine Modifikationen des Volummaasses abgerechnet, den Wasserstoff der Säure ohne Volumänderung ersetzen. Ganz die nämliche Thatsache stellt sich nun auch für die essigsäuren Salze heraus. Nach den vorstehend mitgetheilten Beobachtungen hat man:

1. Zwei Moleküle Essigsäure =  $C_4H_8O_4$ ;  $v = 97.52$   
Pettersson (No. 1).
2. Strontiumacetat =  $C_4H_6SrO_4$ ;  $v = 97.9$   
Schröder (No. 7).
3. Bleiacetat =  $C_4H_6PbO_4$ ;  $v = 99.6-100.4$   
Schröder (No. 9).
4. Quecksilberacetat =  $C_4H_6HgO_4$ ;  $v = 96.8-97.7$   
Hagemann (No. 10).
5. Nickelacetat =  $C_4H_6NiO_4$ ;  $v = 98.4$   
Schröder (No. 14).
6. Magnesiumacetat =  $C_4H_6MgO_4$ ;  $v = 99.8-100.1$   
Schröder (No. 17).
7. Zinkacetat =  $C_4H_6ZnO_4$ ;  $v = 97.9-101.1$   
Schröder (No. 19).
8. Manganacetat =  $C_4H_6MnO_4$ ;  $v = 98.7-99.6$   
Schröder (No. 21).
9. Cadmiumacetat =  $C_4H_6CdO_4$ ;  $v = 97.5-98.8$   
Schröder (No. 23).

Die Volume aller dieser Verbindungen sind offenbar im Wesentlichen als gleich zu erachten. Dass die Quecksilbersalze mit den Salzen der Metalle der Magnesiumreihe häufig isoster sind, darauf habe ich schon vor mehreren Jahren aufmerksam gemacht.

Das Kupferacetat =  $C_4H_6CuO_4$ ;  $v = 93.6-94.5$  (No. 11) schliesst sich nicht genau an; vielleicht wegen unvermeidlicher Beobachtungsfehler; doch kommen die Kupferverbindungen, z. B. der Kupfervitriol, das Kupferchlorid mit  $2H_2O$ , und andere, unzweifelhaft mit relativ erniedrigtem Volummaass vor.

§ 3. Das Volummaass der Acetate stimmt merkwürdigerweise sehr nahe mit dem Volummaass der Sulfate überein. Es geht

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 21-27.

dies daraus hervor, dass sich für die Volume fast aller Acetate Isosterismen unter den Sulfaten finden. Solche Isosterismen sind:

1. Für  $\text{FeSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{CoSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$  und das monokline  $\text{MnSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$  ist beobachtet  $v = 97.6-100.6$ .<sup>1)</sup> Genau in den nämlichen Grenzen liegen die beobachteten acht Volume für  $\text{C}_4\text{H}_6\text{RO}_4$ . (§ 2.)

2. Das Nickelacetat  $= \text{C}_4\text{H}_6\text{NiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (No. 13);  $v = 143.0$  im Mittel, hat genau das Volum des Nickelvitriols  $= \text{NiSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ .<sup>2)</sup>

3. Für das Cobaltacetat  $= \text{C}_4\text{H}_6\text{CoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (No. 15) und das Magnesiumacetat  $= \text{C}_4\text{H}_6\text{MgO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (No. 17) sind die nämlichen Volume  $v = 146-147$  beobachtet, wie für den Eisenvitriol und Cobaltvitriol, den Zinkvitriol und das Bittersalz  $= \text{RSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ .<sup>3)</sup>

4. Für das Kupferacetat  $= \text{C}_4\text{H}_6\text{CuO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (No. 11) ist beobachtet  $v = 104.2-106.4$ . Ebenso ist für das rhombische Mangansulfat  $= \text{MnSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$  beobachtet  $v = 104.8-106.6$ .<sup>4)</sup>

5. Für das Zinkacetat  $= \text{C}_4\text{H}_6\text{ZnO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (No. 18) ist beobachtet  $v = 126.2-127.5$ . Das nämliche Volum  $v = 126.7$  hat Topsoe beobachtet für das tetragonale Nickelsulfat  $= \text{NiSO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ .<sup>5)</sup>

6. Für das Cadmiumacetat  $= \text{C}_4\text{H}_6\text{CdO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (No. 22) habe ich beobachtet  $v = 132.6$ . Eben dieses Volum hat sich auf indirektem Wege aus den Doppelsalzen ergeben für die Sulfate mit  $6\text{H}_2\text{O}$  von  $\text{R} = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Cu}, \text{Fe}$  und  $\text{Co}$ .<sup>6)</sup>

Das Volammaass oder die Stere der Acetate stimmt also mit der Stere der Sulfate in der Regel sehr nahe genau überein. Nun habe ich l. c. die Thatsache festgestellt, dass die Molekularvolumen der Sulfate, Chromate und Selenate der Magnesiumreihe alle Multipla mit ganzen Zahlen von der Stere  $5.47-5.55$ , im Mittel der Stere  $5.52$  sind. Auch für die Molekularvolumen der Acetate ist hiernach die Thatsache festgestellt, dass sie als Multipla der Stere  $5.47-5.55$  erscheinen.<sup>7)</sup>

§ 4. Für die Selenate ist von mir ausser Zweifel gestellt<sup>8)</sup>, dass die Stere, von welcher sich die Molekularvolumen als Multipla mit ganzen Zahlen ergeben, um einen geringen Werth grösser ist, als die Stere der entsprechenden Sulfate. Obwohl sich nun die durch Entwässerung erhaltenen Verbindungen im Allgemeinen nicht sehr scharf bestimmen lassen, so scheint doch ein geringes Wachsen der Stere mit dem Atomgewicht auch bei den entsprechen-

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2], Bd. 22, S. 448.

<sup>2)</sup> L. c. S. 452.

<sup>3)</sup> L. c. S. 451.

<sup>7)</sup> Clarke hat die gleiche Wahrnehmung gemacht.

<sup>2)</sup> L. c. S. 451.

<sup>4)</sup> L. c. S. 417.

<sup>6)</sup> L. c. S. 450.

<sup>8)</sup> L. c. S. 455-457.

den Formiaten und Acetaten angezeigt. Vergleichbar sind die wasserfreien Formiate und Acetate von Strontium, Blei, Mangan und Zink. Drückt man ihre Molekularvolumina als Multipla der gemeinschaftlichen Stere aus, so ergibt sich die letztere für die Formiate im Mittel = 5.48; für die Acetate = 5.51.

§ 5. Es ist nicht ohne Interesse, zu bemerken, dass Cadmiumformiat =  $C_2H_2CdO_4 \cdot H_4O_2$ ;  $v = 96.1-98.4$ <sup>1)</sup> und Cadmiumacetat =  $C_4H_6CdO_4$ ;  $v = 97.5-98.8$  (No. 23) nahe isoster sind; dass also  $C_2H_4$  im Acetat und  $H_4O_2$  im Formiat gleiche Raumerfüllung darbieten. Das Gleiche ergibt sich, wenn man anerkennt, dass Kupfer und Zink in ihren Salzen gleiche Raumerfüllung haben, aus dem genügenden Isosterismus von Kupferformiat =  $C_2H_2CuO_4 \cdot H_4O_2$ ;  $v = 124-126$ <sup>2)</sup> und Zinkacetat =  $C_4H_6ZnO_4 \cdot H_4O_2$ ;  $v = 126.2-127.5$  (No. 18).

§ 6. Im Vorstehenden habe ich lediglich Thatsachen constatirt, welche sich unmittelbar aus den mitgetheilten Beobachtungen ergeben. Dass die Volume vieler Elemente nicht nur in Gasform und im flüssigen Zustande, sondern ebenso auch im festen Zustande gesetzmässig in einfachen Verhältnissen stehen, ist durch die mitgetheilten Thatsachen wiederholt ausser Zweifel gestellt. Das Sterengesetz, wie ich es vorgelegt habe, ist der theoretische Ausdruck, welcher dieser Thatsache gegeben werden kann. Es ist mir kein von irgend einer Seite kommender Vorschlag bekannt geworden, dasselbe durch eine bessere theoretische Auffassung zu ersetzen. Es wird noch lange währen, ehe es gelingen kann, dasselbe mit sicherem Erfolge auf alle Verbindungsklassen anzuwenden. Eine Summe sorgfältiger Beobachtungen für jede einzelne Körpergruppe wird erst noch vorausgehen müssen. Doth für manche organische Verbindungsgruppen, und insbesondere für die Salze der Fettsäuren scheint mir eine genügende theoretische Auffassung ihrer Volumconstitution schon jetzt ermöglicht.

Ich habe<sup>3)</sup> nachgewiesen, dass in den Salzen der Fettreihe, sowohl im flüssigen als im festen Zustande jedes Kohlenstoff- und Wasserstoff-Atom, und ebenso das Sauerstoffatom des Hydroxyls den Raum einer Stere erfüllt. Das zweifach an ein Kohlenstoffatom gebundene Sauerstoffatom im Kohlenoxyd erfüllt jedoch den Raum von zwei Steren, und den zwei Sauerstoffatomen des Carboxyls und der Salze entsprechen daher drei Steren Raumerfüllung. Es ergibt sich hiernach die Volumconstitution (wobei die Zahlen

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 22.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIV, 28.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XIII, 1560—1570; XIV, 15—27; Wiedemann's Annal. B. 11, 997—1015.

rechts oben neben dem Zeichen des Elementes die Anzahl der Steren seiner Raumerfüllung bezeichnen):

a) Für zwei Moleküle Essigsäure als  $C_4H_8O_4 = 97,52 = 18 \times 5,42$  (No. 6).

b) Für die wasserfreien Acetate von R = Sr, Pb, Hg, Ni, Co, Mg, Zn, Mn und Cd (§ 2) als  $C_4H_8R_2O_4 = 97,5-99,4 = 18 \times 5,42-18 \times 5,52$ .

§ 7. Für die Sulfate, Chromate und Selenate habe ich l. c. ausführlich dargelegt, dass das Wasser theils als condensirtes Wasser mit der Volumconstitution  $H_2O_1$ , theils als nicht condensirtes mit der Volumconstitution  $H_2O_1$  in den gewässerten Salzen enthalten ist; und dass von den bei gewöhnlicher Temperatur auskrystallisirenden Verbindungen das Nickelsalz in der Regel mehr condensirtes Wasser enthält, als die entsprechenden Salze von R = Mg, Zn, Cu, Fe und Co; dass aber das Mangan- und Cadmium-Salz in der Regel weniger Wasser in condensirtem Zustande enthalten, als die entsprechenden Salze von R = Mg, Zn, Cu, Co, Fe. Es ergiebt sich diese Schlussfolgerung mit Nothwendigkeit, wenn man von der Annahme ausgeht, dass die wasserfreien Salze als solche in ihren gewässerten Verbindungen enthalten sind.

Ganz Analoges ergab sich für die Formiate, und findet auch bei den gewässerten Acetaten statt.

a) Von den Acetaten mit 4  $H_2O$  enthält das

Nickelacetat =  $C_4H_8Ni_2O_4 \cdot H_2O_4 = 26 \times 5,52 = 143,52$  (No. 13), alles Wasser in condensirtem Zustande.

Das entsprechende Cobalt- und Magnesiumsalz enthält  $\frac{1}{2}$  Molekül Wasser ohne Condensation als  $C_4H_8R_2O_4 \cdot H_2O_4 = 26,5 \times 5,52 = 146,28$  (No. 15 und 16).

Im entsprechenden

Manganacetat =  $C_4H_8Mn_2O_4 \cdot H_2O_4 = 28 \times 5,52 = 154,6$  (No. 20) findet sich nur die Hälfte des Wassers in condensirtem Zustande.

b) Von den Acetaten mit 2  $H_2O$  ist im

Zinkacetat =  $C_4H_8Zn_2O_4 \cdot H_2O_1 \cdot H_2O_1 = 23 \times 5,52 = 126,92$  (No. 18) die Hälfte des Wassers condensirt. In dem entsprechenden

Cadmiumacetat =  $C_4H_8Cd_2O_4 \cdot H_2O_2 = 24 \times 5,52 = 132,44$  (No. 22) findet sich gar kein condensirtes Wasser.

§ 8. Das Natriumacetat schein die tStere 5.3 zu haben. Entwässertes Natriumacetat =  $C_2H_3Na_2O_3 = 10 \times 5,3 = 53,0$  (No. 3) und Natriumsulfat =  $Na_2S_2O_4 = 10 \times 5,3 = 53,0$  sind



isoster. Das gewässerte Natriumacetat ergibt sich hiernach als  $C_2^2 H_3^3 Na_1^1 O_2^2, H_1^1 O_1^1 . H_1^1 O_1^1 = 18 \times 5.3 = 95.4$ , wie von mir beobachtet (No. 2).

§ 9. Das Silberacetat =  $C_2^2 H_3^3 Ag_1^1 O_2^2 = 10 \times 5.14 = 51.4$ , wie von mir beobachtet (No. 4), enthält die Stere des metallischen Silbers =  $Ag_1^1 = 2 \times 5.14 = 10.28$ , wie auch die übrigen Silber-salze der Fettsäurereihe, die ich ausführlich schon 1877<sup>1)</sup> mitgetheilt habe.

§ 10. Der Bleizucker =  $C_4 H_6 Pb O_4 . H_6 O_3$  verliert bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator das Wasser vollständig. Schon diese Thatsache lässt vermuthen, dass alles Wasser darin ohne Condensation als  $H_6^6 O_3^3$  enthalten ist, denn condensirtes Wasser entweicht vollständig erst bei höherer Temperatur. Da das entwässerte Salz (§ 2) mit den Salzen der Magnesiumreihe isoster ist, und daher das Blei als  $Pb_1^1$  enthält, so berechnet sich hiernach mit der für die Acetate in der Regel beobachteten Stere 5.52 das Molekularvolum des Bleizuckers als:

$C_4^4 H_6^6 Pb_1^1 O_4^4 . H_6^6 O_3^3 = 27 \times 5.52 = 149.04$ . Damit völlig übereinstimmend habe ich beobachtet  $v = 149.2$  (No. 8).

§ 11. Das dem Bleizucker isomorphe Bariumacetat (No. 5) ist hiernach wahrscheinlich aufzufassen als

$C_4^4 H_6^6 Ba_1^1 O_4^4 . H_6^6 O_3^3 = 152.5 = 28 \times 5.45 - 153.4 = 28 \times 5.48$  mit etwas erniedrigter Stere, wie sie sich auch für das entwässerte Bariumacetat =  $C_4^4 H_6^6 Ba_1^1 O_4^4 = 102.6 - 104.5 = 19 \times (5.4 - 5.5)$  herauszustellen scheint.

§ 12. Die überaus grosse Einfachheit und Gesetzmässigkeit, welche sich unter Anwendung des Sterengesetzes für alle auf ihre Dichtigkeit genügend untersuchten Salze ergibt, dürfte wohl geeignet sein, dem Sterengesetze selbst eine grössere Beachtung zuzuwenden.

Man hat bisher sehr häufig, aber irrthümlich angenommen, dass die Körper im festen Zustande als polymer gegen die nämlichen Verbindungen im flüssigen zu betrachten seien. Die von mir ermittelten Thatsachen stellen jedoch ausser Zweifel, dass die Volumconstitution der Körper im festen und flüssigen Zustande in der Regel völlig übereinstimmt, und dass nur die waltende Stere der festen Körper von derjenigen der flüssigen verschieden ist. Polymerien sind ebensowohl im festen als flüssigen Zustande durch eine Abweichung von der normalen Volumconstitution zu erkennen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 848—858 u. 1871—1875.

Die festen Salze der Ameisensäure und Essigsäure erklären sich genügend mit der normalen Volumconstitution des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Sauerstoffs, wie sich dieselbe auch für die flüssigen Säuren der Fettreihe, ihre Derivate und Aetherarten ergeben hat. Polymerien sind bis jetzt nicht angedeutet.

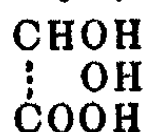
Karlsruhe, den 8. Juli 1881.

**298. Robert Otto und Heinrich Beckurts: Zur Frage nach der Constitution der Glyoxylsäure.**

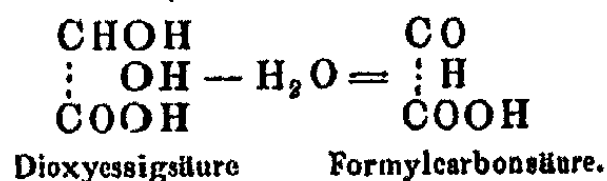
[Aus dem chem. Laborat. der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 12. Juli.)

Hinsichtlich der Constitution der von Debus unter den Produkten der Oxydation des Aethylalkohols mittelst Salpetersäure entdeckten und zuerst auch von diesem Forscher sorgfältig untersuchten Glyoxylsäure sind bekanntlich die Ansichten der Chemiker getheilt. Während die Einen die Säure, wie das anfänglich auch Debus gethan, entsprechend der Formel  $C_2H_4O_4$ , als Dioxyessigsäure:



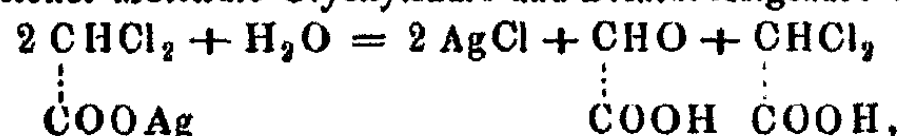
auffassen, nehmen die Anderen an, dass sie die Elemente eines Moleküles Wasser weniger, als Dioxyessigsäure, beherberge, und halten sie für die einfachste Aldehydsäure für Formylcarbonsäure.



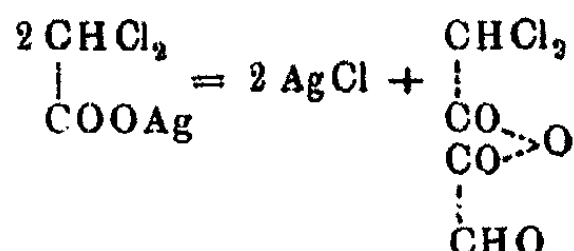
Da es bekannter Maassen nicht möglich ist, der Säure die letzten Reste Wasser zu entziehen, ohne sie zu zersetzen, so lässt sich die Controverse direkt, d. h. auf dem Wege der Analyse der freien Verbindung, nicht entscheiden. Wenn auch ihre chemischen Reaktionen, abgesehen von dem beide Auffassungsweisen zulassenden Verhalten gegen Phosphorpentabromid, sie als Aldehydsäure erscheinen lassen, so spricht doch zu Gunsten der anderen Ansicht ihre Bildungsweise aus Dibromessigsäure, bei Einwirkung von Kalilauge oder Silberoxyd, sowie namentlich die Thatsache, dass nur ihr Ammonsalz wasserfrei krystallisirt und allein auf die Formylcarbonsäure bezogen werden kann, während alle anderen bislang untersuchten Salze, da sie Wasser enthalten und nicht ohne Zersetzung in wasserfreie Salze, d. h. Salze der letzteren Säure, verwandelt werden können, es zweifelhaft erscheinen

lassen, ob sie Krystallwasser enthaltende Salze der Aldehydsäure oder gleiche resp. wasserfreie der Dioxyessigsäure repräsentieren <sup>1)</sup>.

Bei Gelegenheit unserer vor Kurzem in diesen Berichten (XIV, 576) veröffentlichten „Studien über das Verhalten der Silbersalze von halogensubstituirten Säuren der Reihe C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>O<sub>3</sub> beim Erhitzen mit Wasser und für sich“ fanden wir unter Anderem, dass dichloressigsäures Silber beim Erhitzen in Wasser schnell und glatt in Chlorsilber und ein Gemenge gleicher Moleküle Glyoxylsäure und Dichloressigsäure übergeht:



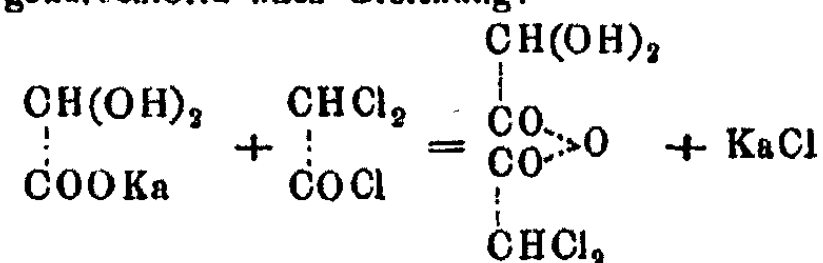
im trocknen Zustande jedoch bei ungefähr 80°, im Wesentlichen der Gleichung:



entsprechend, sich in Chlorsilber und eine Verbindung zerlegt, welche auf Grund ihres chemischen Verhaltens nur als ein gemischtes Anhydrid der Dichloressigsäure und Glyoxylsäure angesehen werden kann.

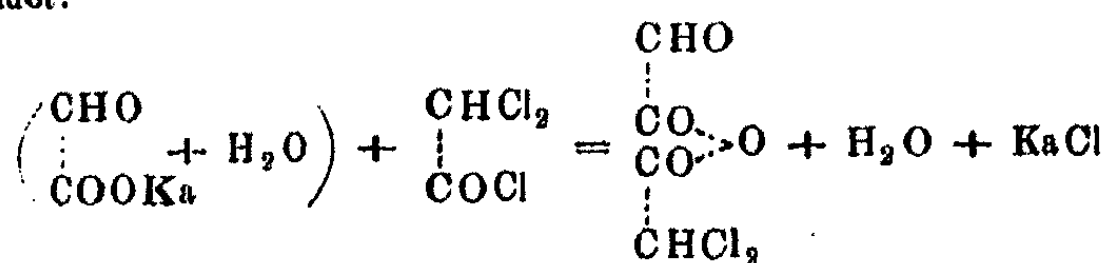
Die Bildung dieser Verbindung aus einem wasserfreien Salze, dem Silberdichloracetat, und bei Ausschluss von Wasser, dürfte ein schwerwiegendes Argument für die Berechtigung der Auffassung der fraglichen Säure als Formylcarbonsäure sein.

Einen ferneren Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme erblicken wir in dem Verhalten des Kaliumsalzes der Glyoxylsäure gegen das Chlorid der Dichloressigsäure. Die Zusammensetzung des Kaliumglyoxylates entspricht der Formel C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>KaO<sub>4</sub>; das Salz wird von den Anhängern der einen Ansicht als wasserfreies dioxyessigsäures Kalium, von denen der anderen als formylcarbonsäures Kalium + einem Moleküle Krystallwasser aufgefasst. Wenn nun das streitige Wassermolekül zu der Constitution des Salzes gehörte, so müsste dieses durch Dichloressigsäurechlorid nach Gleichung:

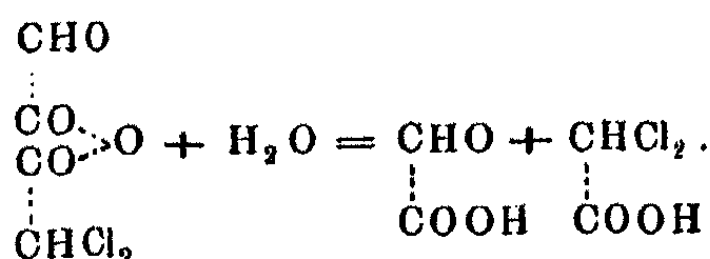


<sup>1)</sup> Ganz ausführlich und sehr übersichtlich hat neuerdings E. v. Meyer in der von ihm bearbeiteten 2ten Auflage des „Ausführlichen Lehr- und Handbuches der Organischen Chemie“ von H. Kolbe diesen Gegenstand, im Capitel „Glyoxylsäure“ Bd. I. S. 618 fig., behandelt.

in Dioxyessigsäuredichloressigsäureanhydrid, im anderen Falle aber zunächst in das auch beim Erhitzen von dichloressigsäurem Silber sich bildende Dichloressigsäureglyoxylsäureanhydrid übergeführt werden, welches dann seinerseits durch das bei der Reaktion frei werdende Krystallwasser sofort in ein Gemenge gleicher Moleküle Formylcarbonsäure und Dichloressigsäure zersetzt werden würde, da ja erfahrungsmässig (vergl. die oben citirte Abhandlung) dieses gemischte Anhydrid ausnehmend leicht diese Umwandlung erleidet:



und



Wir haben deshalb die Einwirkung von Dichloracetylchlorid auf Kaliumglyoxylat studirt.

Zu dem Zwecke wurde von uns zunächst aus Dichloressigsäure und Phosphortrichlorid das noch unbekannte Dichloracetylchlorid dargestellt. Die Verbindung bildet sich schon bei kurzem Erwärmen der genannten Körper (3 Mol. Säure auf 1 Mol.  $\text{PCl}_3$ ) und lässt sich, von der gleichzeitig entstehenden phosphorigen Säure abdestillirt, leicht durch ein- bis zweimalige fraktionirte Destillation in den Zustand völliger Reinheit überführen. Sie bildet eine wasserhelle, an der Luft rauchende und stechend riechende, bei  $107-108^\circ$  siedende Flüssigkeit, welche schwerer als Wasser ist und dadurch fast sofort in Dichloressigsäure, durch Alkohol ebenso leicht in Dichloressigsäureäther und durch wässriges Ammoniak in bei  $96-97^\circ$  schmelzendes Amid übergeführt wird. (Das Amid der Dichloressigsäure soll nach Geuther <sup>1)</sup> bei  $96^\circ$ , nach Pinner und Fuchs <sup>2)</sup> bei  $98^\circ$  schmelzen.)

0.405 g gaben  $1.195 \text{ AgCl} = 0.2956 = 72.9 \text{ pCt. Chlor.}$

Die Formel  $\text{CHCl}_2 \cdot \text{COCl}$  verlangt  $72.2 \text{ pCt. Cl.}$

Gleiche Moleküle dieses Chlorids und glyoxylsäuren Kaliums wirkten schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr lebhaft aufeinander

<sup>1)</sup> Jahresbericht d. Chemie 1864, S. 317.

<sup>2)</sup> Diese Ber. X, 1066.

ir  
F  
S

2  
n  
p

n  
o  
n

,  
t.  
r

el  
ie  
t

i  
ie  
6

3  
o

ein; von der entstandenen teigigen, gelblichen Masse (dem Gemenge von Kaliumchlorid und gemischtem Anhydrid oder von Glyoxylsäure und Dichloressigsäure) konnte das Organische nicht ohne wesentliche Zersetzung abdestillirt werden, wogegen sich das Letztere durch Eintragen des Produktes in kleinen Antheilen in kaltem, absoluten Alkohol, ohne jede wahrzunehmende Reaktion mit Hinterlassung von Chlorkalium aufnehmen liess und so eine Flüssigkeit entstand, aus welcher durch sofortigen Wasserzusatz keine Spur von Dichloressigsäureäther gefällt wurde und die lediglich eine Lösung von Dichloressigsäure und Glyoxylsäure darstellte. Dieselbe wurde bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet, der Rückstand in Wasser aufgenommen, mit Kaliumcarbonat neutralisirt und das Gemenge der beiden Kaliumsalze, wie in der mehrfach angezogenen Abhandlung von uns ausführlich beschrieben worden ist, getrennt. Das so resultirende, in Alkohol unlösliche Kaliumsalz, durch nochmaliges Aufnehmen in Wasser und Fällung mit Alkohol gereinigt, zeigte alle Eigenschaften des glyoxylsauren Salzes und 0.2465 g desselben gaben im lufttrockenen Zustande  $0.166 \text{ Ka}_2\text{SO}_4$ , entsprechend  $0.0744 \text{ 56} = 30.2 \text{ pCt. Kalium}$ . Glyoxylsaures Kalium enthält  $30.1 \text{ pCt. Ka}$ .

Das in Weingeist lösliche und durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem absolutem Alkohol gereinigte Salz besass die Eigenschaften des dichloressigsuren Kaliums.

0.285 g des lufttrocknen Salzes gaben  $0.1495 \text{ Ka}_2\text{SO}_4 = 0.06711 = 23.5 \text{ pCt. Kalium}$ . Kaliumdichloracetat erfordert  $23.3 \text{ pCt. Ka}$ .

Auf Grund dieses Verhaltens des Reaktionsproduktes muss man annehmen, dass dasselbe neben Chlorkalium keine Anhydridverbindung, sondern nur freie Glyoxylsäure und Dichloressigsäure enthalten hat, woraus weiter gefolgert werden darf, dass das streitige Wassermolekül in dem glyoxylsauren Kalium und folgerichtig auch in den anderen in Betracht kommenden Salzen der Säure als Krystallwasser enthalten ist und dass die Glyoxylsäure die einfachste der Formel  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3$  entsprechende Aldehydsäure darstellt. Dass sich dieses Wasser nicht ohne Zersetzung des Salzes eliminiren lässt, kann hier nach als ein Argument gegen die Richtigkeit dieser Ansicht nicht beigebracht werden, da ohnehin nicht alle Salze mit unzweifelhaftem Krystallwasser dieses, ohne selbst zersetzt zu werden, abzugeben im Stande sind.

## 299. F. Beilstein und A. Kurbatow: II. Ueber kaukasisches Petroleum.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

Nachdem wir festgestellt hatten, dass das in Baku, am kaspischen Meere vorkommende Petroleum aus den Additionsprodukten  $C_nH_{2n}$  der aromatischen Kohlenwasserstoffe besteht, war es von Interesse auch das Petroleum aus einer ganz anderen Region des Kaukasus zu untersuchen, nämlich jenes von Zurskije Kolodzy, im Tiflis'schen Gouvernement, also im Centrum des Kaukasus. Die Petroleumquellen an jenem Orte gehören der weltbekannten Firma Siemens und Halske, welche ihren Rohstoff selbst vorarbeitet. Die trefflich eingerichtete und von Hrn. Grewingk vorzüglich geleitete Fabrik erzeugt alle aus Petroleum darstellbaren Produkte und sticht dadurch auf das Vortheilhafteste von den zum grössten Theile primitiv eingerichteten und noch primitiver geleiteten Fabriken in Baku ab. Von den Eigenthümern wurden wir auf's Reichlichste mit Untersuchungsmaterial versehen; es sei uns an dieser Stelle gestattet, ihnen dafür unseren wärmsten Dank auszusprechen.

Das Petroleum von Zurskije Kolodzy unterscheidet sich schon dadurch sehr auffallend von jenem in Baku, dass es viel leichter ist, und eine grössere Menge leichtflüchtiger Bestandtheile enthält. Um sicher nur die unmittelbaren Quellenbestandtheile vor uns zu haben, unterzogen wir der Untersuchung nur die beim Destilliren des Rohpetroleums zunächst übergehenden, am leichtesten flüchtigen Bestandtheile. Beim Fraktioniren des Rohproduktes stellten sich bald ziemlich constante Siedepunkte ein bei  $30-35^\circ$ ,  $70-75^\circ$ ,  $95-100^\circ$ . Dies deutete schon darauf hin, dass wir es hier mit denselben Kohlenwasserstoffen zu thun hatten, die auch im amerikanischen Petroleum vorkommen. Die weitere Untersuchung bestätigte diese Vermuthung vollkommen.

Die erste Fraktion bestand aus Pentan und da dieselbe sich in zwei ziemlich gleiche Antheile spaltete, so dürfte dieselbe sowohl Normal-Pentan, wie Isopentan enthalten haben. Die flüchtigsten Antheile unseres Materials gingen weit unterhalb  $30^\circ$  über; da Butan bei gewöhnlicher Temperatur ein Gas ist, so rührt der niedere Siedepunkt von anderen Kohlenwasserstoffen her, oder das Produkt besteht aus einer Lösung von Butan in Pentan.

In erheblicher Menge isolirten wir Hexan. Obgleich der Kohlenwasserstoff den richtigen Siedepunkt zeigte, ergab doch die Analyse ein Deficit im Wasserstoff, und besass der Körper ein viel zu hohes specifisches Gewicht. Da wir in demselben die Gegenwart von Kohlenwasserstoffen  $C_nH_{2n}$  vermutheten, behandelten wir ihn mit Brom und

mit concentrirter Salpetersäure in der Wärme. Durch diese Reagentien werden die Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n}$  viel leichter zerstört als die Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n+2}$ . Nach dieser Behandlung erwies sich denn auch das Hexan völlig rein und besass eine Dichte, wie sie von allen früheren Forschern am Normalhexan beobachtet worden ist.

Der bei  $100^\circ$  siedende Antheil des Petroleums bestand natürlich aus Heptan,  $C_7H_{16}$ . — Durch Schütteln der verschiedenen Fractionen mit rauchender Schwefelsäure haben wir in denselben die Gegenwart von Benzol und Toluol nachweisen können.

Demnach besitzt das Petroleum aus Central-Kaukasien eine andere Zusammensetzung wie das vom kaspischen Meere. Es besteht wesentlich aus den Kohlenwasserstoffen  $C_nH_{2n+2}$ , die auch im amerikanischen Petroleum vorkommen und enthält daneben kleine Mengen der aromatischen Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n-6}$  (die auch im hannoverschen und galizischen Petroleum nachgewiesen sind) und der Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n}$ , welche wir im bakuschen Erdöle aufgefunden haben.

Beim Behandeln des Petroleums von Zarskije Kolodzy mit Salpetersäure (spec. Gewicht = 1.52) beobachteten wir wiederholt die Bildung von flüchtigen Krystallen. In relativ grosser Menge erhielten wir dieselben aus den bei  $40-50^\circ$  siedenden Antheilen. Diese wurden einige Tage lang mit der Salpetersäure in gelindem Sieden erhalten, dann das Gemisch mit Wasser verdünnt und destillirt. Erst verflüchtigte sich unangegriffener Kohlenwasserstoff, dann folgte ein schweres Oel und endlich Krystalle. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol zeigten diese Krystalle den constanten Schmelzpunkt  $95-96^\circ$  und bildeten glänzende, breite Nadeln. Sie waren unlöslich in Wasser, leicht löslich in kochendem Alkohol, wenig in kaltem, sehr leicht in Aether, Ligroin, Schwefelkohlenstoff u. s. w. Beim Destilliren zersetzten sich die Krystalle, liessen sich aber mit Wasserdämpfen, wenn auch langsam, unzersetzt verflüchtigen. Die Zusammensetzung der Krystalle entsprach der Formel  $C_4H_8(NO_2)_2$ , d. h. dem Dinitrobutan.

Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Trimethylcarbinol beobachtete Haitinger<sup>1)</sup> die Bildung von krystallisirtem Dinitrobutan. Er macht aber über die Eigenschaften desselben keine Angaben.

Die Entstehung einer Butan- resp. Butylenverbindung aus unserem Rohmaterial ist schwer zu erklären. Dieselbe kann augenscheinlich nicht einem Butylgehalte des Petroleums vom Siedepunkte  $40-50^\circ$  zugeschrieben werden. Vileicht steht unsere Verbindung in einer direkten Beziehung zu der Butylenverbindung,  $C_4H_8 \cdot AlBr_3$ ,

<sup>1)</sup> Monatshefte für Chemie 1881, 287.

welche Gustavson <sup>1)</sup> durch Einwirkung von Bromwasserstoff und Aluminiumbromid auf ein Gemenge von amerikanischem oder russischem Petroleum und auch aus Aethylbromid erhalten hat.

St. Petersburg, technologisches Institut.

**300. Alex. Classen und M. A. von Reis: Elektrolytische Bestimmungen und Trennungen.**

[Aus dem analytischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 6. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Seit Einführung der Bestimmung des Kupfers auf elektrolytischem Wege haben sich verschiedene Chemiker damit beschäftigt, diese einfache und elegante Methode auch zur Bestimmung anderer Metalle zu verwerthen. Während nach bisherigen Versuchen die Abscheidung des Kupfers am besten aus Salpetersäure haltender Lösung gelingt, wird z. B. zur Fällung von Kobalt und Nickel eine ammoniakalische, zur Fällung von Zink und Cadmium eine Lösung in Cyankalium benutzt. Die Genauigkeit hängt nun wesentlich von der Einhaltung der festgestellten Bedingungen ab, so dass z. B. die Fällung des Kupfers nur bei einem gewissen Gehalt an Salpetersäure, die von Kobalt und Nickel bei einem bestimmten Gehalt an Ammoniak und Ammoniumsulfat quantitativ ist. Die elektrolytische Zersetzung von Chloriden war bisher nicht gut ausführbar, so dass vor der Elektrolyse zunächst eine Umwandlung in Sulfate bewirkt werden musste.

Wenn man von der naturgemässen Trennung des Kupfers von den Metallen, welche aus salpetersaurer Lösung nicht gefällt oder als Peroxyde an der anderen Elektrode abgeschieden werden, absieht, so sind Versuche, welche darauf hinzielen, den elektrischen Strom als Trennungsmittel in der quantitativen Analyse zu benutzen, noch nicht ausgeführt worden. Wie sich nun aus dem Folgenden ergibt, können Kupfer, Zink, Nickel und Kobalt, ferner Eisen, Mangan, Cadmium, Wismuth und Zinn, gleichgültig ob dieselben als Sulfate, Chloride oder Nitrate vorhanden sind, viel rascher und einfacher wie bisher aus derselben Lösung gefällt und einzelne dieser Metalle auch nebeneinander abgeschieden resp. getrennt werden.

**Bestimmung von Kobalt.**

Versetzt man die Lösung eines Kobaltsalzes mit einem Ueberschuss von neutralem Kaliumoxalat und unterwirft die klare Lösung von Kobalt-Kaliumoxalat der Elektrolyse, so geht die intensiv rothe

<sup>1)</sup> Journal der russ. chem. Gesellsch. 1881, 149.



Färbung derselben sehr bald in dunkelgrün über, welche Farbe in dem Maasse schwächer wird, als Kobalt als Metall auf der negativen Elektrode ausgeschieden wird. Da das Kaliumoxalat durch den Strom in Carbonat umgewandelt wird, so scheidet sich nach und nach neben dem metallischen Kobalt auch ein Niederschlag von Kobaltcarbonat aus. Es gelingt durch vorsichtiges Hinzufügen von Oxalsäure oder verdünnter Schwefelsäure diesen Niederschlag zu lösen und durch fernere Einwirkung des Stroms bis zur erneuten alkalischen Reaktion der Flüssigkeit, die ganze Menge von Kobalt als Metall auszuscheiden. Die elektrolytische Abscheidung von Kobalt geht indessen viel einfacher und rascher vor sich, wenn man das Kaliumoxalat durch das Ammoniumsalz ersetzt, welches mit den Kobaltverbindungen ebenfalls leicht lösliches Doppelsalz bildet. Fügt man nur so viel Ammoniumoxalat hinzu, als nothwendig ist, um das Kobaltdoppelsalz zu bilden, so scheidet sich neben Kobalt unlösliches rothes Kobaltoxalat aus, welches nur langsam durch den Strom reducirt wird. Um diese Ausscheidung zu verhüten, wird die mit Ammoniumoxalat im Ueberschuss versetzte Flüssigkeit erhitzt und dann noch 3—4 g festes Ammoniumoxalat in derselben gelöst. Die heisse Lösung, der Einwirkung des Stromes ausgesetzt, liefert das Kobalt als fest haftenden Ueberzug von grauer Farbe. Nach diesem Verfahren gelang es mit Hilfe von 2 Bunsen'schen Elementen, circa 0.2 g Kobalt innerhalb einer Stunde abzuscheiden. Ist die Reduktion beendet (wovon man sich am einfachsten durch Hinzufügung von Schwefelammonium zu einer mit einem Capillarrohr genommenen kleinen Probe überzeugt), so nimmt man die positive Elektrode <sup>1)</sup> aus der Flüssigkeit heraus, giesst die Flüssigkeit ab, spült sofort einige Male mit Wasser aus, entfernt die letzten Reste Wasser zunächst mit Alkohol und dann mit absolutem Aether. Der Rückstand von Kobalt, im Luftbade bei 100° getrocknet, zeigt schon nach wenigen Minuten constantes Gewicht.

#### Belege.

##### 1) Fällung aus Kobaltsulfatlösung mit Kaliumoxalat.

Angewandt	Gefunden
0.0298 g Kobalt	0.0297 g Kobalt
0.0597 - -	0.0596 - -
0.0597 - -	0.0598 - -
0.0597 - -	0.0590 - -
0.0895 - -	0.0893 - -
0.1194 - -	0.1192 - -
0.1194 - -	0.1193 - -
0.1194 - -	0.1191 - -

<sup>1)</sup> Wir benutzen als positive Elektrode stets ein Platinblech von circa 4.5 cm Durchmesser und als negative Elektrode eine etwas tiefe Platinschale (s. Classen, Quant. Analyse 2. Aufl. p. 46).

Angewandt	Gefunden
0.1791 g Kobalt	0.1785 g Kobalt
0.1791 - -	0.1781 - -
0.2089 - -	0.2090 - -
0.2388 - -	0.2383 - -

## 2) Fällung aus Sulfatlösung mit Ammoniumoxalat.

Angewandt	Gefunden
0.1146 g Kobalt	0.1147 g Kobalt
0.1146 - -	0.1150 - -
0.1146 - -	0.1150 - -
0.1146 - -	0.1146 - -
0.1146 - -	0.1152 - -
0.1719 - -	0.1718 - -
0.2292 - -	0.2290 - -
0.2292 - -	0.2293 - -
0.0014 - -	0.0013 - -
0.0028 - -	0.0027 - -
0.0028 - -	0.0026 - -

## 3) Fällung aus Kobaltchloridlösung mit Ammoniumoxalat.

Angewandt	Gefunden
0.093 g Kobalt	0.0925 g Kobalt
0.093 - -	0.0934 - -
0.093 - -	0.0932 - -
0.093 - -	0.0935 - -
0.093 - -	0.093 - -
0.00465 - -	0.0047 - -
0.00465 - -	0.0018 - -

## Bestimmung von Nickel.

Man verfährt genau wie zur Bestimmung des Kobalts, versetzt die Lösung mit Ammoniumoxalat im Ueberschuss, erhitzt und fügt noch circa 4 g festes Salz hinzu. Die Ausscheidung des Nickels geht ebenso rasch wie die des Kobalts; das Nickel fällt als graue, kompakte Schicht, welche an der Elektrode fest anhaftet.

## Belege.

Angewandt	Gefunden
0.0675 g Nickel	0.0675 g Nickel
0.0900 - -	0.0901 - -
0.1125 - -	0.1130 - -
0.1350 - -	0.1352 - -
0.0540 - -	0.0543 - -
0.0855 - -	0.0860 - -
0.0765 - -	0.0765 - -
0.1305 - -	0.1315 - -
0.0450 - -	0.0451 - -

## Bestimmung von Eisen.

Zu den Versuchen wurde sowohl eine Chlorid- als auch Sulfatlösung (Eisenammoniumalaun) angewandt, mit welcher wie oben verfahren wurde. Die Elektrolyse geht bei einer genügenden Menge von Ammoniumoxalat ganz glatt, ohne jede Ausscheidung einer Eisenverbindung von Statten. Das Eisen scheidet sich als glänzende, stahlgraue, sehr fest haftende Masse auf dem Platin ab. Das reducirte Eisen kann tagelang der Luft ausgesetzt werden, ohne dass eine Oxydation desselben wahrgenommen werden kann.

## Belege.

Angewandt	Gefunden
0.0693 g Eisen	0.0700 g Eisen
0.1386 - -	0.1390 - -
0.1848 - -	0.1848 - -
0.0924 - -	0.0923 - -
0.1016 - -	0.1018 - -
0.1478 - -	0.1478 - -
0.0600 - -	0.0602 - -

## Bestimmung von Zink.

Zink scheidet sich aus der bekannten Doppelsalzlösung ebenso leicht und rasch wie die vorhin erwähnten Metalle aus; das reducirte Zink besitzt dunkelgraue Farbe und haftet ziemlich fest an der Elektrode an. Das ausgeschiedene Metall ist nur mit Mühe durch Erwärmen mit verdünnten Säuren in Lösung zu bringen; in der Regel resultirt hierbei ein dunkler Ueberzug, welcher sich nur entfernen lässt, wenn man die Schale glüht und den Rückstand nochmals mit Säure behandelt.

## Belege.

Angewandt	Gefunden
0.0920 g Zink	0.0920 g Zink
0.0920 - -	0.0930 - -
0.0920 - -	0.0920 - -
0.1150 - -	0.1145 - -
0.1380 - -	0.1378 - -
0.1610 - -	0.1615 - -
0.1840 - -	0.1837 - -
0.1196 - -	0.1200 - -
0.1012 - -	0.1015 - -
0.1288 - -	0.1287 - -
0.1472 - -	0.1475 - -

## Bestimmung von Mangan.

Es ist bereits bekannt, dass das Mangan aus der mit Salpetersäure versetzten Lösung als Peroxyd abgeschieden werden kann. Nach unseren Erfahrungen ist die Fällung aber nur bei kleineren Mengen ganz vollständig, vorausgesetzt, dass der Gehalt an Salpetersäure gering ist und das Auswaschen ohne Unterbrechung des Stroms geschieht. Führt man das Mangan durch Hinzufügen eines Ueberschusses von Kaliumoxalat in die lösliche Doppelverbindung über und elektrolysiert, so wird die ganze Menge des Mangans an der positiven Elektrode ausgeschieden. Bei Anwendung von Ammoniumoxalat ist die Fällung nicht quantitativ. Da das ausgeschiedene Superoxyd nicht fest an der Elektrode haftet, so ist man gezwungen, den Niederschlag zu filtrieren und durch Glühen in  $Mn_3O_4$  überzuführen.

## Belege.

Angewandt	Gefunden
0.1260 g $Mn_3O_4$	0.1270 g $Mn_3O_4$
0.1260 - -	0.1250 - -
0.1575 - -	0.1570 - -
0.1890 - -	0.1872 - -
0.2520 - -	0.2500 - -
0.2835 - -	0.2827 - -
0.0945 - -	0.0950 - -

## Bestimmung von Wismuth.

Diese bietet einige Schwierigkeit insofern, als es nicht gelingt, das Metall als kompakte Masse auf Platin abzuscheiden. Man erhält das Wismuth stets in gleicher Form, ob dasselbe aus saurer, aus der oxalsauren Ammoniumdoppelsalz- oder aus einer mit Kaliumtartrat versetzten Lösung gefällt wird. Sorgt man für eine möglichst grosse Fläche und füllt die Schale bis zum Rand, so kann, wenn die Menge von Wismuth nicht gross ist, das Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Aether ohne Verlust geschehen. Lösen sich hierbei Metalltheilchen von der Schale ab, so müssen dieselben auf gewogenem Filter aufgesammelt und besonders bestimmt werden.

Zu den Versuchen wurde eine salpetersaure Lösung von Wismuth mit einem ziemlichen Ueberschuss von Ammoniumoxalat versetzt. Bei der elektrolytischen Zersetzung beobachtet man an der positiven Elektrode Ausscheidung von Superoxyd, welche indessen langsam wiederum verschwindet. Um das reducirte Metall vor Oxydation zu schützen, ist es nothwendig, die letzten Spuren von Wasser durch reichliches Auswaschen mit Alkohol und wasserfreiem Aether zu entfernen.

## Belege.

Angewandt	Gefunden
0.0298 g Wismuth	0.0297 g Wismuth
0.0597 - -	0.0596 - -
0.0597 - -	0.0590 - -
0.0895 - -	0.0893 - -
0.1194 - -	0.1192 - -
0.1194 - -	0.1193 - -
0.1194 - -	0.1195 - -
0.1791 - -	0.1785 - -
0.1791 - -	0.1781 - -
0.2089 - -	0.2095 - -
0.2388 - -	0.2385 - -

## Bestimmung von Blei.

In salpetersaurer Lösung verhält sich das Blei wie Mangan. Ist die Menge des ausgeschiedenen Peroxyds so bedeutend, dass dieselbe nicht mehr fest anhaftet und mechanisch auf die negative Elektrode übergeführt wird, so gelingt es unter keinen Umständen, die Bestimmung ohne durch Lösen des Peroxyds entstehenden Verlust auszuführen; die Resultate fallen dann höchst unsicher aus. Unterwirft man das oxalsaure Doppelsalz der Elektrolyse, so wird zwar die ganze Menge des Bleis als Metall ausgeschieden, allein dasselbe oxydirt sich so ungemein rasch an der Luft, dass es nur selten gelingt, den Rückstand ohne Zersetzung zu trocknen, selbst wenn diese Operation in einem Strome von Leuchtgas ausgeführt wird. Von den vielen Versuchen sind nur einige wenige vollkommen gelungen, so dass die elektrolytische Bestimmung dieses Metalls nicht empfohlen werden kann.

## Bestimmung von Kupfer.

Aus dem oxalsauren Ammoniumdoppelsalz scheidet sich das Kupfer sehr rasch und ohne jede Schwierigkeit aus, wenn man nur für einen ziemlichen Ueberschuss an Ammoniumoxalat Sorge trägt. Schwache Ströme sind für die Bestimmung grösserer Mengen nicht brauchbar, da in diesem Falle das Metall nicht fest genug an der Elektrode anhaftet. Wir benutzen eine Stromstärke, welche circa 330 ccm Knallgas in einer Stunde entspricht, und können in etwa 25 Minuten 0.15 g metallisches Kupfer abscheiden.

## Belege.

Angewandt	Gefunden
0.0954 g Kupfer	0.0945 g Kupfer
0.0954 - -	0.0955 - -
0.0954 - -	0.0955 - -
0.1049 - -	0.1042 - -
0.1096 - -	0.1092 - -
0.1431 - -	0.1440 - -
0.1431 - -	0.1435 - -
0.1478 - -	0.1475 - -
0.1144 - -	0.1130 - -
0.1384 - -	0.1381 - -

## Bestimmung von Cadmium.

Unterwirft man das Cadmium-Ammoniumoxalat der Elektrolyse, so erhält man das Cadmium in Form eines grauen Ueberzuges, welcher zwar nicht sehr fest an der Elektrode haftet, jedoch genügend, um bei vorsichtigem Auswaschen sich nicht loszulösen.

## Belege.

Angewandt	Gefunden
0.0377 g Cadmium	0.0383 g Cadmium
0.0604 - -	0.0598 - -
0.0755 - -	0.0756 - -
0.0906 - -	0.090 - -
0.1132 - -	0.1140 - -
0.1207 - -	0.1210 - -
0.1359 - -	0.1354 - -
0.1510 - -	0.1510 - -
0.1510 - -	0.1517 - -
0.1812 - -	0.1812 - -
0.2265 - -	0.2265 - -

## Bestimmung von Zinn.

Zinn lässt sich sehr gut elektrolytisch bestimmen, es scheidet sich sowohl aus chlorwasserstoffsaurer Lösung als auch aus dem oxalsauren Ammoniumdoppelsalz als schöner, silbergrauer Beschlag auf Platin aus. Ersetzt man das Ammoniumoxalat durch das Kaliumsalz, so bietet die Elektrolyse Schwierigkeiten, da dann am entgegengesetzten Pole ein basisches Salz auftritt, welches sich nicht reducirt. Scheidet man das Zinn aus saurer Lösung ab, so darf beim Auswaschen der Strom nicht unterbrochen werden, eine Vorsicht, welche bei Anwendung von Ammoniumoxalat wegfällt. Beim Ablösen des

Zinns von der Platinschale zeigen sich ähnliche Erscheinungen wie beim Zink; es bleibt in der Regel ein schwarzer Ueberzug auf der Elektrode zurück.

Die folgenden Bestimmungen wurden theils in chlorwasserstoffsaurer, theils in salzsaurer Lösung des Chlorürs oder Chlorids ausgeführt.

#### Belege.

Angewandt	Gefunden
0.0024 g Zinn	0.0022 g Zinn
0.0024 - -	0.0025 - -
0.0049 - -	0.0048 - -
0.0049 - -	0.00488 - -
0.0735 - -	0.0735 - -
0.0980 - -	0.0975 - -
0.0980 - -	0.0980 - -
0.1078 - -	0.1082 - -
0.1225 - -	0.1226 - -
0.1470 - -	0.1466 - -
0.1470 - -	0.1462 - -
0.1960 - -	0.1955 - -

#### Bestimmung von Antimon.

Aus chlorwasserstoffsaurer Lösung fällt das Antimon als Metall, aber nicht fest haftend aus. Fügt man zu der Lösung des Trichlorids Kaliumoxalat, so wird das Antimon leicht reducirt, allein das Metall haftet noch weniger an der Elektrode wie im ersten Falle. Einen fest haftenden Ueberzug erhält man auf Zusatz von Alkalitartarat, jedoch geht hierbei die Ausscheidung zu langsam von Statten. Sehr gut gelingt die Fällung des Antimons aus der Lösung seiner Sulfosalze<sup>1)</sup>. Man versetzt die Flüssigkeit, welche freie Chlorwasserstoffsäure enthalten kann, mit Schwefelwasserstoff, neutralisirt mit Ammoniak und fügt Schwefelammonium im Ueberschuss hinzu. Die Reduktion wird durch Zusatz von etwas Ammoniumsulfat beschleunigt. Das Antimon scheidet sich als schöner, hellgrauer Niederschlag auf der Elektrode ab, welcher sehr fest haftet, wenn die Fällung nicht zu sehr beschleunigt, d. h. kein zu starker Strom zur Reduktion verwandt wird. Ist die Reduktion beendet, so giesst man die überstehende Flüssigkeit ab und reinigt den Rückstand in gewöhnlicher Weise.

<sup>1)</sup> Ich bin damit beschäftigt, mit Hilfe dieser Methode das Atomgewicht des Antimons zu controliren. Cl.

## Belege.

Angewandt	Gefunden
0.0027 g Antimon	0.0030 g Antimon
0.0056 - -	0.0054 - -
0.0083 - -	0.0083 - -
0.0559 - -	0.0555 - -
0.0559 - -	0.0557 - -
0.0838 - -	0.0840 - -
0.1118 - -	0.1122 - -
0.1118 - -	0.1118 - -
0.1118 - -	0.1115 - -
0.1397 - -	0.1398 - -
0.1677 - -	0.1677 - -
0.1956 - -	0.1960 - -

## Bestimmung von Arsen.

Arsen lässt sich weder aus wässriger, noch aus chlorwasserstoffsaurer, noch aus der mit Ammoniumoxalat versetzten Lösung quantitativ abscheiden. Aus wässriger wie aus oxalsaurer Lösung wird ein Theil zu Metall reducirt, während in chlorwasserstoffsaurer Lösung bei genügender Dauer der Einwirkung des Stroms alles Arsen als Arsenwasserstoff verflüchtigt wird.

## Trennung des Eisens von Mangan.

Unterwirft man die Lösung von Eisenoxyd- und Manganammoniumoxalat der Elektrolyse, ohne vorher einen grossen Ueberschuss von Ammoniumoxalat hinzuzufügen, so tritt sofort die charakteristische Färbung der Permangansäure auf und es scheidet sich nach und nach Superoxyd auf der positiven und Eisen auf der negativen Elektrode ab. Wenn man den Versuch in gedachter Art ausführt, so gelingt es nicht, beide Metalle zu trennen, da das sich bildende Superoxyd erhebliche Quantitäten von Eisenhydroxyd mit niederreisst. Die Trennung beider Metalle ist nur möglich, wenn man die Bildung von Mangansuperoxyd so lange verhindert, bis der grösste Theil des Eisens gefällt ist. Dieses lässt sich durch einen Zusatz von Natriumphosphat oder am leichtesten durch einen grossen Ueberschuss von Ammoniumoxalat erreichen. In beiden Fällen beobachtet man bei Einwirkung des Stroms an der positiven Elektrode die charakteristische Färbung der Permangansäure, welche aber nach der negativen Elektrode hin sofort wieder verschwindet. Erst nachdem der grösste Theil des Ammoniumoxalats durch den Strom in Carbonat übergeführt worden, tritt die Färbung resp. Bildung von Mangansuperoxyd auf.

Man versetzt die Flüssigkeit zunächst mit Ammoniumoxalat, erhitzt, löst noch 3—4 g Ammoniumoxalat in der Flüssigkeit auf und



elektrolysiert sofort. Die Trennung beider Metalle geht besonders bei geringerem Mangan Gehalt äusserst schnell und genau vor sich. Beträgt der Gehalt an Mangan mehr als das Doppelte des Eisens, so dauert die Fällung des letzteren länger; man ist dann, um eine vollständige Trennung zu erzielen, auch genöthigt, das ausgeschiedene Superoxyd nochmals in Oxalsäure zu lösen (man setzt, ohne Unterbrechung des Stromes, so viel hinzu, bis die Flüssigkeit roth gefärbt erscheint) und den Strom neuerdings einwirken zu lassen.

Zur Trennung der beiden Metalle haben wir es zweckmässig gefunden, keinen zu starken Strom anzuwenden (2 Bunsen'sche Elemente sind ausreichend) und den Strom nur dann zu verstärken, wenn man genöthigt ist in Folge hohen Mangan Gehaltes, das Peroxyd wiederum in Lösung zu bringen. Ist der Process zu Ende, so ist es nicht rathsam, den Strom noch länger einwirken zu lassen, da sich sonst etwas Superoxyd fest auf das Eisen absetzt und letzteres (nach vorherigem Abgiessen der Flüssigkeit) in Oxalsäure gelöst resp. die Elektrolyse wiederholt werden muss.

Wie schon oben, bei der Bestimmung des Mangans als Superoxyd, erwähnt wurde, ist die Fällung desselben aus der Lösung in Ammoniumoxalat nicht quantitativ. Man muss daher die Flüssigkeit, welche den grössten Theil des Mangans als Superoxyd suspendirt enthält, zunächst zur Zersetzung des Ammoniumcarbonats kochen, den Rest von Ammoniak mit Salpetersäure neutralisiren und das Mangan durch Versetzen mit Schwefelammonium in Schwefelmangan überführen. Das Schwefelmangan wird im Wasserstoffstrome geglüht und als solches gewogen.

## Belege.

Angewandt		Gefunden	
Eisen	Mangan	Eisen	Mangan
0.0775 g	0.0212 g	0.0775 g	0.02084 g
		0.0780 -	0.02078 -
0.0775 -	0.04246 -	0.0775 -	0.04183 -
		0.0775 -	0.4189 -
0.0775 -	0.0849 -	0.0775 -	0.0845 -
		0.0775 -	0.0846 -
0.0775 -	0.09997 -	0.0770 -	0.09921 -
		0.0770 -	0.09934 -
0.0775 -	0.15062 -	0.0770 -	0.14948 -
		0.0775 -	0.14942 -
0.0775 -	0.1428 -	0.0775 -	0.1428 -
		0.0775 -	0.14278 -
		0.0775 -	0.14202 -
		0.0775 -	—

Angewandt		Gefunden	
Eisen	Mangan	Eisen	Mangan
		0.0775 g	0.14288 g
		0.0775 -	0.14279 -
		0.0770 -	0.14276 -
0.03875 g	0.1430 g	0.0386 -	0.14286 -
		0.0388 -	0.14276 -
		0.0386 -	0.14280 -
		0.0386 -	0.14200 -
		0.0375 -	0.14282 -
		0.0375 -	0.14274 -
		0.0375 -	0.14290 -
		0.0375 -	0.14266 -
		0.0375 -	0.14320 -
		0.0375 -	0.14263 -
		0.0380 -	0.14298 -
		0.0375 -	0.14220 -

#### Trennung des Eisens von der Thonerde.

Die quantitative Trennung des Eisens von Aluminium, welche nach den bisherigen Methoden erhebliche Schwierigkeiten bietet, lässt sich auf elektrolytischem Wege sehr gut durchführen. Unterwirft man nämlich die, mit einem grossen Ueberschuss von Ammoniumoxalat versetzte Lösung von Eisenoxyd-Ammonium- und Aluminium-Ammoniumoxalat der Elektrolyse, so scheidet sich zuerst das Eisen als festhaftender Ueberzug auf der negativen Elektrode ab, während die Thonerde so lange in Lösung bleibt, als die Menge von Ammoniumoxalat grösser ist, als die des gebildeten Ammoniumcarbonats. Tritt schliesslich eine Fällung von Thonerde ein, so ist die Lösung fast eisenfrei. Man prüft nun von Zeit zu Zeit einige Tropfen der Lösung, welche Thonerde suspendirt enthält, mit Schwefelammonium auf Eisen und unterbricht den Strom, sobald keine Reaktion mehr eintritt. Zur Ausführung versetzt man die neutrale oder schwach saure, event. mit Ammoniak neutralisirte Lösung der Oxyde (chlorwasserstoffsäure Lösung ist weniger gut geeignet) mit Ammoniumoxalat im Ueberschuss und fügt noch so viel festes Ammoniumoxalat hinzu, dass auf 0,1 g Oxyde 2—3 g Ammoniumoxalat kommen. Die heisse Lösung wird direkt elektrolysiert. Man thut nicht gut, den Strom so lange einwirken zu lassen, bis neben Eisen auch sämtliche Thonerde gefällt ist, da dann leicht ein Theil derselben sich fest auf das Eisen absetzt und nicht entfernt werden kann. In letzterem Falle ist man, wie bei der Trennung von Mangan angegeben wurde, gezwungen, das Eisen (nach vorherigem Abgiessen der Thonerdeflüssigkeit) in Oxalsäure zu lösen und die Elektrolyse zu wiederholen.

Um die Thonerde in der vom Eisen abgegossenen Flüssigkeit vollständig auszufällen, versetzt man mit Ammoniak, kocht längere Zeit und verfährt zur Bestimmung der Thonerde wie gewöhnlich. Ist die Menge des Aluminiums nicht grösser wie die des Eisens, so giebt die Methode ohne Weiteres scharfe Resultate. Im entgegengesetzten Falle muss man den Thonerde-Niederschlag (ohne den Strom zu unterbrechen) durch vorsichtiges Hinzufügen von Oxalsäure lösen und neuerdings elektrolysiren.

## Belege.

Angewandt		Gefunden
Eisen	Aluminium	Eisen
0,1180 g	0,0058 g	0,1179 g
0,1180 -	0,0116 -	0,1182 -
0,1180 -	0,0116 -	0,1184 -
0,1180 -	0,0232 -	0,1182 -
0,1180 -	0,0464 -	0,1180 -
0,1180 -	0,0580 -	0,1184 -
0,1180 -	0,0580 -	0,1177 -
0,1180 -	0,0870 -	0,1175 -
0,1180 -	0,0870 -	0,1180 -
0,1180 -	0,1160 -	0,1184 -
0,1180 -	0,1925 -	0,1190 -
0,1180 -	0,1925 -	0,1186 -
0,0590 -	0,1925 -	0,0585 -
0,0590 -	0,1925 -	0,0588 -
0,0590 -	0,3080 -	0,0592 -
0,0236 -	0,1925 -	0,0238 -
0,0236 -	0,1925 -	0,0242 -
0,0118 -	0,1925 -	0,0114 -
0,0118 -	0,3080 -	0,0120 -
0,0118 -	0,3080 -	0,0115 -
0,0059 -	0,3080 -	0,0065 -

Ueber weitere Versuche in dieser Richtung werden wir in einer zweiten Mittheilung zu berichten uns erlauben.

Aachen, 5. Juli 1881.

**301. Wilhelm Petri: Beiträge zur Kenntniss der Itaconsäure, Mesaconsäure und Citraconsäure.**

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

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

In seiner zweiten Mittheilung<sup>1)</sup> über Fumar- und Maleinsäureäther hatte Hr. Anschütz die Absicht ausgesprochen, die von ihm theils angedeuteten, theils beschriebenen Versuche mit Fumar- und Maleinsäure, auf Citraconsäure, Mesaconsäure und Itaconsäure auszudehnen. Auf seine Veranlassung habe ich die Aether, Barytsalze und Chloride der drei Säuren untersucht.

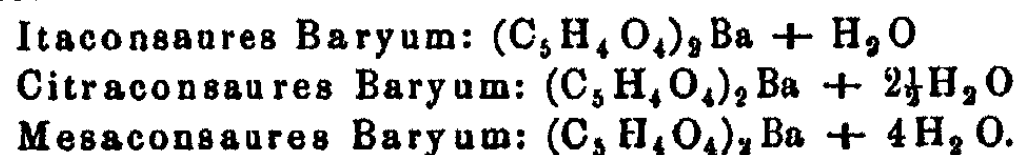
**Aethyläther und Barytsalze von Itaconsäure, Citraconsäure und Mesaconsäure.**

Die drei Aether wurden sämmtlich durch Behandeln der alkoholischen Lösungen der Säuren mit Salzsäure, Ausfällen mit Wasser, Waschen mit einer verdünnten Sodalösung und Wasser dargestellt. Sie bilden farblose, bei gewöhnlichem Drucke unzersetzt und constant siedende Flüssigkeiten, von angenehmem Geruch, die fast bei derselben Temperatur sieden:

Itaconsäure-äthyläther . . .	Siedepunkt 227—228°
Citraconsäure-äthyläther . . .	- 231°
Mesaconsäure-äthyläther . . .	- 229°.

Beim Verseifen mit Barythydrat liefern die drei Aether die Barytsalze der ihnen entsprechenden Säuren. Obgleich diese Barytsalze bereits früher von Pebal, Crasso und Engelhardt beschrieben wurden, hielt ich es doch für nöthig, dieselben aus den drei freien Säuren darzustellen. Die aus den freien Säuren mit Barythydrat bereiteten Salze sind identisch mit den durch Verseifen der Aethyläther gewonnenen. Krystallwasserbestimmungen und Analysen bestätigen die Angaben der oben genannten Chemiker über diese Barytsalze, die sich durch Aussehen und Löslichkeit charakteristisch von einander unterscheiden.

Das mesaconsaure Baryum ist bei weitem das löslichste der drei Salze:



Auffallend ist es, dass nach der gewöhnlichen Aetherificationsmethode mit Alkohol und Salzsäure jede der drei Säuren den ihr entsprechenden Aether liefert und nicht etwa Citraconsäure oder

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 2280.

Itaconsäure oder beide Säuren in den Mesoconsäureäthyläther verwandelt werden, was man hätte erwarten sollen, da Maleinsäure unter denselben Bedingungen glatt in Fumarsäureäther übergeht. Das Studium der Einwirkung von Jod und einigen anderen Substanzen auf Citraconsäure- und Itaconsäureäthyläther, um diese Aether in Mesoconsäureäthyläther umzuwandeln, ist noch nicht abgeschlossen.

#### Chloride von Itaconsäure, Mesoconsäure und Citraconsäure.

Itaconylchlorid,  $C_3H_4(COCl)_2$ , wird erhalten, wenn man auf Itaconsäureanhydrid unter Ausschluss der Feuchtigkeit etwas mehr als die berechnete Menge Chlorphosphor einwirken lässt. Die Reaktion beginnt erst beim Erwärmen auf dem Wasserbade.

Durch Rektifikation unter stark vermindertem Druck gereinigt, bildet das Itaconchlorid eine farblose, unter 17 mm Quecksilberdruck bei  $89^\circ$  constant siedende Flüssigkeit, deren Geruch heftig zu Thränen reizt. In Berührung mit Wasser wandelt sich das Itaconylchlorid allmählich in Itaconsäure um.

#### Mesaconylchlorid: $C_3H_4(COCl)_2$ .

Bringt man trockne Mesoconsäure mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid zusammen, so beginnt nach wenigen Minuten unter stürmischer Salzsäureentwicklung eine heftige Reaktion. Nach Beendigung der Einwirkung erhält man eine leicht hellgelb gefärbte, klare Lösung von Phosphoroxychlorid und dem neuen Chlorid. Man destillirt unter stark vermindertem Druck auf dem Wasserbade das Phosphoroxychlorid ab, bis das Mesaconylchlorid bei einem Druck von 17 mm Quecksilber als farblose, bei  $80^\circ$  siedende Flüssigkeit übergeht. In Berührung mit Wasser setzt es sich allmählich in Mesoconsäure um.

Das Citraconylchlorid habe ich nicht, oder wenigstens nicht in reinem Zustande erhalten können. Oft wiederholte Versuche, aus beträchtlichen Mengen Citraconsäureanhydrid mit Phosphorpentachlorid das Citraconylchlorid zu bereiten, führten zu folgenden Resultaten:

Phosphorpentachlorid wirkt auf Citraconsäureanhydrid viel weniger leicht ein als auf Itaconsäureanhydrid, oder auf Mesoconsäure. Selbst nach tagelangem Kochen zeigten nach dem Abdestilliren der Phosphorverbindungen die Chlorbestimmungen des zurückbleibenden Reaktionsproduktes, dass die Umwandlung in Chlorid nur unvollständig erfolgt ist. Nach wiederholtem Fraktioniren des Reaktionsproduktes im Vacuum ging bei  $83^\circ$  unter 17 mm Quecksilberdruck eine constant siedende, wasserhelle Flüssigkeit über, deren Analyse auf Citraconylchlorid stimmende Zahlen ergab.

Allein diese Flüssigkeit wurde mit Wasser resp. Alkalien in Mesaconsäure resp. mesaconsaure Salze umgesetzt.

Die nächst höhere Fraktion (83—89°) lieferte bei der Analyse beträchtlich zu wenig Chlor für reines Chlorid; sie enthält also noch Citraconsäureanhydrid. Sie wurde mit einer Lösung von Barythydrat verseift, welches, wie oben angegeben, die Aether der drei Säuren glatt in die Barytsalze der entsprechenden Säuren verwandelt. Beim Eindampfen der neutralen Lösung der Barytsalze schied sich citraconsaures Baryum ab; aus dem mit Salzsäure versetzten Filtrate extrahirte Aether Mesaconsäure.

Nach diesen Versuchen ist es wohl unzweifelhaft, dass bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Citraconsäureanhydrid, Mesaconylchlorid entsteht. Dagegen muss ich die Frage, ob sich neben dem Mesaconylchlorid ein der Citraconsäure entsprechendes vom Mesaconylchlorid verschiedenes Citraconylchlorid gebildet hat, unentschieden lassen.

Die Untersuchung der Anilide und Amide von Itaconsäure, Citraconsäure und Mesaconsäure ist im hiesigen Institut von anderer Seite in Angriff genommen worden.

Am Schlusse einer früheren in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Anschütz publicirten Mittheilung<sup>1)</sup>: „Ueber Itaconsäureanhydrid“ hatten wir das Studium der Einwirkung von Acetylchlorid auf Mesaconsäure sowie der Additionsprodukte des Itaconsäureanhydrids in Aussicht genommen. Die in dieser Richtung erhaltenen Resultate sind in Kürze folgende:

#### Einwirkung von Acetylchlorid auf Mesaconsäure.

In der Kälte, sowie auf dem siedenden Wasserbad reagirt Acetylchlorid nicht auf Mesaconsäure. Im zugeschmolzenen Rohr auf etwas über 100° erhitzt, entzieht das Acetylchlorid der Mesaconsäure Wasser unter Bildung von Citraconsäureanhydrid, das durch einmalige Rektification im Vacuum rein erhalten wird. Die Mesaconsäure scheint also kein ihr entsprechendes eigenes Anhydrid wie Itaconsäure und Citraconsäure liefern zu können. Andererseits unterscheidet sie sich in ihrem Verhalten gegen Acetylchlorid auch von Fumarsäure, mit welcher sie sonst so grosse Aehnlichkeit hat, indem letztere von Acetylchlorid nicht angegriffen wird<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 1540.

<sup>2)</sup> Beiläufig sei bemerkt, dass Acetylchlorid auch auf Malonsäure einwirkt, aber gleichfalls erst beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre auf etwas über 100°. Beim Oeffnen des erkalteten Rohres machte sich ein beträchtlicher Druck bemerkbar. Die Reaktionsprodukte sind noch nicht genauer verfolgt worden.

**Addition von Brom an Itaconsäureanhydrid.**

Itaconsäureanhydrid, im gleichen Gewichte Chloroform gelöst und mit der berechneten Menge Brom versetzt, addirt freiwillig das Brom unter so lebhafter Wärmeentwicklung, dass das Chloroform in's Sieden geräth. Nach dem Abdestilliren des Chloroforms hinterblieb nach dem Erkalten eine leicht gelb gefärbte Krystallmasse, welche, aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt, kleine, gut ausgebildete, glänzende Krystalle lieferte, die dem rhombischen System angehörten und bei 50° schmolzen. Nach der Analyse lag Itadibrombrenzweinsäureanhydrid vor, das mit Wasser in Isodibrombrenzweinsäure überging und sowohl im Vacuum (bei 174—175°) als bei gewöhnlichem Druck (bei 240—250°) destillirt sich in das flüssige Bromitaconsäureanhydrid unter Bromwasserstoffabspaltung umsetzte. Letztere Reaktionen bedürfen noch einer sorgfältigeren Durcharbeitung, indem noch aus den verschiedenen gebromten Brenzweinsäurehydraten die Anhydride mit Acetylchlorid zum Vergleich dargestellt werden müssen.

**302. A. Hantzsch: Condensationsprodukte aus Aldehydammoniak und ketonartigen Verbindungen.**

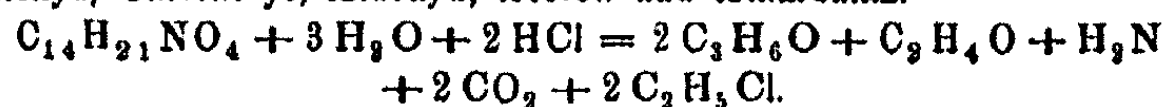
(Eingegangen am 8. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Unter zahlreichen von mir angestellten Versuchen zu einfachen und glatt verlaufenden Synthesen pyridinartiger Basen haben diejenigen zu einigen bemerkenswerthen Resultaten geführt, denen der Gedanke zu Grunde lag, aus Aldehydammoniak und Ketonen (eventuell auch Aldehyden) ähnliche Basen darzustellen, wie solche aus Aldehyden und Ammoniak, oder direkt aus Aldehydammoniaken gebildet werden. Vorliegende kurze Notiz über die theilweise noch unfertige Arbeit bezweckt nur, mir ihre ungestörte Fortführung zu sichern. Eine detaillirte Beschreibung der in Untersuchung genommenen Körper und ihrer Bildungsprocesse wird zugleich mit den analytischen Belegen in einer demnächst zu publicirenden ausführlicheren Mittheilung gegeben werden.

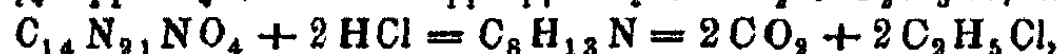
Während durch die Condensation von Aldehydammoniak mit Aceton ein sehr complexes, von 150° bis über 360° siedendes Gemenge basischer Körper gebildet wird, in welchem ich vorläufig nur als direktes Condensationsprodukt des Aldehydammoniaks Collidin nachgewiesen habe, liefert Acetessigester, als ein Derivat der Acetoncarbonsäure, mit Aldehydammoniak bei Gegenwart von Zinkchlorid einen wohlcharakterisirten Körper von der Formel  $C_{14}H_{21}O_4N$ , welcher zufolge der Gleichung:



entsteht. Er schmilzt bei  $131^{\circ}$ , siedet unter sehr starker Zersetzung gegen  $310^{\circ}$ , ist beständig gegen verdünnte Säuren und Alkalien, und wird nur von concentrirter Salzsäure reichlich aufgenommen, beim Kochen dieser Lösung aber total zerstört, unter Bildung von Kohlendioxyd, Chloräthyl, Aldehyd, Aceton und Ammoniak.

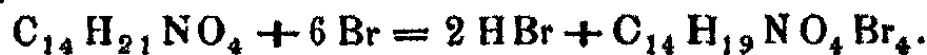


Dagegen werden aus ihm durch gemässigte Einwirkung trocknen Chlorwasserstoffs mehrere Basen gebildet. Zwei derselben, von den Formeln  $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$  und  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}$ , entstehen unter Abspaltung von Kohlendioxyd und Chloräthyl:



zwei andere dagegen, von noch nicht erforschter Zusammensetzung, bilden sich auf eine schwierig zu erklärende Weise zugleich mit geringen Mengen stickstofffreier Verbindungen.

Durch Brom wird das ursprüngliche Condensationsprodukt in einen Körper von der Zusammensetzung  $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NO}_4\text{Br}_4$  übergeführt, derzufolge derselbe zugleich Additions- und Substitutionsprodukt ist:



Für diese Auffassung spricht ebenfalls die Thatsache, dass die zur Bromirung nöthige Menge Brom annähernd mit der für 6 Atome geforderten übereinstimmt. Rauchende Salpetersäure liefert ein wasserstoffärmeres Derivat  $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{NO}_4\text{Br}_4$  vom Schmelzpunkte  $102^{\circ}$ .

Durch Oxydation, die am besten in alkoholischer Lösung durch salpetrige Säure vorgenommen wird, entsteht aus dem indifferenten Condensationsprodukt  $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{NO}_4$  ein ausgesprochen basisches, bei  $310^{\circ}$  siedendes Oel von der Zusammensetzung  $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NO}_4$ . Dieses ist Collidindicarbonsäurediäthylester, da er zu dem Kaliumsalz einer Säure  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_4 = \text{C}_8\text{H}_9\text{N} \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{matrix}$  verseift werden kann, welche durch Erhitzen mit Kalk in fast quantitativer Ausbeute Collidin liefert.

Die Natur der zuletzt erwähnten Körper giebt auch für die Auffassung der übrigen einige Anhaltspunkte. Ich unterlasse es indessen, in dieser kurzen Notiz über Constitution und Bildungsweise Betrachtungen anzustellen und erwähne nur noch, dass weder substituirte Acetessigester, noch Pyrotraubenester in analoger Weise sich mit Aldehydammoniak zu condensiren vermögen. Hierdurch gewinnt die auch zur Erklärung der Bildung des Collidins nöthige Annahme an Wahrscheinlichkeit, dass die mit dem Carbonyl in Verbindung stehende Methylengruppe des Acetessigesters an der Condensation sich theilnimmt.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Laboratorium.



**303. F. W. Clarke: Einige doppelt- und dreifach oxalsaure Chrom enthaltende Salze.**

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

Oxalsaures Chrom verbindet sich mit anderen oxalsauren Salzen, um zwei wohlbekannte Reihen von Doppelsalzen zu bilden. Eine Reihe wird durch das blaue oxalsaure Kaliumchrom,  $\text{Cr}_2\text{K}_6\text{C}_{12}\text{O}_{24} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , vertreten; der Typus der anderen ist  $\text{Cr}_2\text{K}_2\text{C}_8\text{O}_{16} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Die in diesen Zeilen beschriebenen Salze gehören der ersteren Reihe an.

Die Baryum-, Strontium- und Calciumsalze dieser Reihe wurden von Rees - Reece entdeckt.<sup>1)</sup> Indem er Lösungen der Ammoniumsalze mit den Chloriden von Baryum, Strontium und Calcium vermischte, erhielt er Niederschläge von dunkel-violetten, seidigen Nadeln, welche die folgenden Formeln hatten:

- 1)  $\text{Cr}_2\text{Ba}_3\text{C}_{12}\text{O}_{24} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ,
- 2)  $\text{Cr}_2\text{Ba}_3\text{C}_{12}\text{O}_{24} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ,
- 3)  $\text{Cr}_2\text{Sr}_3\text{C}_{12}\text{O}_{24} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ,
- 4)  $\text{Cr}_2\text{Ca}_3\text{C}_{12}\text{O}_{24} \cdot 36\text{H}_2\text{O}$ .

Auf andere Weise bereitete Berlin<sup>2)</sup> ein Calciumsalz mit 18 aq., ein Bleisalz mit 15 aq. und ein Silbersalz mit 9 aq., nebst anderen Verbindungen, welche hier nicht erwähnt zu werden brauchen.

Vor ungefähr einem Jahre hat ich Hrn. E. A. Kehler die von Rees - Reece beschriebenen Salze neu zu bereiten. Die einzige Abweichung von der Methode des letztgenannten Chemikers bestand im Gebrauch des Kaliumsalzes statt des Ammoniumsalzes als Fällungsmittel. Eine Masse von sehr dunkelgrünen, seidigen Nadeln fiel alsbald nieder und liess sich leicht aus kochendem Wasser umkrystallisieren. Zwei Hydrate des erwünschten Salzes wurden auf diese Weise gewonnen, das eine mit dem zwölf Moleküle Wasser enthaltenden Salze Rees - Reece's übereinstimmend, während das andere, heller gefärbt, nur sieben Moleküle Wassers enthielt. Für das letztere ergaben sich die folgenden analytischen Resultate:

	Gefunden	Theorie
Cr	8.94	8.90 pCt.
Ba	34.96	35.16 -
H <sub>2</sub> O	10.91	10.77 -

Die Bildung dieses neuen Hydrats führte natürlicherweise auf Experimente zur Entdeckung der Bedingungen, unter welchen verschiedene Grade von Wässerung erzielt wurden. Obwohl dieser Punkt nicht definitiv bestimmt wurde, wurden doch interessante Resultate erlangt. Vier Portionen des oxalsauren Doppelsalzes wurden

<sup>1)</sup> Compt. rend. 21, 116.

<sup>2)</sup> Berzelius, Jahresbericht 24, 244.

gefällt, zwei in verdünnten und zwei in concentrirten Lösungen, zwei wurden kalt und zwei kochend gefällt. Alle Niederschläge kamen als grüne, seidige Nadeln zum Vorschein, welche sorgfältig an der Luft getrocknet wurden. In diesen verschiedenen Präparaten wurden folgende Wasserprocente erhalten:

Präcip. concentrirt, kalt	9.50	9.78	9.19	Mittel	9.49
- - heiss	9.39	9.31	—	-	9.35
- verdünnt, kalt	9.98	9.90	9.43	10.10	10.72 10.03
- - heiss	12.07	12.13	11.12	—	— 11.77.

Theoretisch, für 6 Moleküle Wasser, 9.38

- - 7 - - 10.77

- - 8 - - 12.13.

Es ist ersichtlich, dass die beiden Salze, welche in den concentrirten Lösungen gefällt wurden, genau sechsfach gewässert sind; das dritte Salz ergab zweifelhafte Resultate, während das letzte ziemlich gut mit dem Procentsatze für 8 Moleküle Wasser übereinstimmt. Offenbar ist das sechs Moleküle enthaltende Salz bestimmt und typisch; zweifellos sind die zwölf und achtzehn Moleküle enthaltenden Salze Rees-Reeces auch bestimmt; alle anderen Hydrate mögen nur Mischungen der niedersten mit einer der höheren Verbindungen sein. Dies muss die Zukunft lehren. Die Farbe ist immer dunkler, je höher die Wässerung; aber, obwohl grün unter gewöhnlichen Umständen, werden alle hier beschriebenen Salze im Gaslichte trüb-violett. Die specifischen Gewichte ergaben sich wie folgt:

$\text{Cr}_2\text{Ba}_3\text{C}_{12}\text{O}_{24}$	wasserfrei	2.570	bei	$6.8^\circ$
- -	$6\text{H}_2\text{O}$	2.454	-	$23.9^\circ$
- -	$12\text{H}_2\text{O}$	2.372	-	$27.0^\circ$ .

Hier ist das zweite Salz fast ein Mittel zwischen den beiden anderen.

Die Strontiansalze wurden auch von Hrn. Kebler bereitet, unter wechselnden Temperatur- und Lösungsverhältnissen. Diese fielen auch als schöne, mattgrüne, seidige Nadeln nieder und wurden leicht aus heissem Wasser umkrystallisirt. Aus kalten verdünnten Lösungen wurde das Salz  $\text{Cr}_2\text{Sr}_3\text{C}_{12}\text{O}_{24} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  gefällt.

	Gefunden	Theorie
Cr	9.36	9.37 pCt.
Sr	23.59	23.64 -
$\text{H}_2\text{O}$	19.29	19.45 -

Aus der Mutterlauge dieses Salzes schied sich ein etwas niederes Hydrat aus, vielleicht eine Mischung, welche im Wassergehalte  $10\frac{1}{2}$  Molekülen Wasser entspricht. Specifisches Gewicht 2.148 bei  $8.8^\circ$ . Aus heissen, concentrirten Lösungen der Präcipitanten wurde ein

zehnfach gewässertes Salz erhalten. Wenn wir dieses Salz bezw. A und B nennen, so haben wir die folgenden analytischen Ergebnisse:

	Gefunden		Theorie, 10½ aq.	Theorie, 10 aq.
	A	B	A	B
Cr	9.55	9.52	9.59	9.67 pCt.
Sr	24.14	24.31	24.22	24.45 -
H <sub>2</sub> O	17.36	16.87	17.40	16.75 -

Ich bin geneigt diese Verbindungen als Mischungen des zwölf Moleküle enthaltenden Salzes mit geringen Quantitäten eines sechsfach gewässerten Salzes, welches noch zu entdecken bleibt, zu betrachten.

Die Mutterlauge von allen diesen Strontiansalzen wurden zusammengenommen und concentrirt. Nach längerem Stehen setzte sich eine sehr dunkelgrüne, fast schwarze, krystallinische Kruste ab. Diese, welche ein specifisches Gewicht von 2.155 bei 12.8° hatte, entpuppte sich als ein neues dreifach oxalsaures Salz mit der Formel



mit entweder 11 oder 12 Molekülen Wasser.

	Gefunden	Theorie, 5 aq.	Theorie, 6 aq.
Cr	9.51	9.60	9.44 pCt.
Sr	16.15	16.15	15.89 -
K	7.26	7.22	7.10 -
H <sub>2</sub> O	18.33	18.28	19.61 -

Ich vermute, dass die Formel mit 12 Molekülen die richtige ist und dass das von Hrn. Kebler bestimmte Salz ein wenig efflorescirt gewesen sein mag. Jedoch ist die analytische Uebereinstimmung mit der niedrigeren Formel merkwürdig genau.

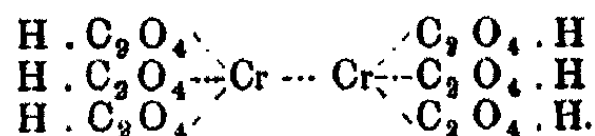
Die Entdeckung dieses neuen dreifachen Salzes führte auf die entsprechende Baryumverbindung. Das gewöhnliche oxalsaure Chrombaryum wurde also mit einer äquivalenten Quantität des Kaliumsalzes in heissem Wasser aufgelöst und die Mischung dann mit kohlen-saurem Baryum erhitzt, um ein wenig freie Oxalsäure, welche als Unreinigkeit vorhanden war, zu beseitigen. Nach dem Filtriren setzten sich blass blaugrüne Nadeln ab, welche die Composition  $\text{Cr}_2\text{Ba}_2\text{K}_2\text{C}_{12}\text{O}_{24}$ , mit fünf oder sechs Molekülen Wassers, hatten.

	Gefunden	Theorie, 5 aq.	Theorie, 6 aq.
Cr	9.86	9.68	9.53
Ba	24.25	25.51	25.09
K	7.41	7.28	7.14
H <sub>2</sub> O	8.65	8.38	9.89.

Da die Salze, welche dieses dreifache Salz ergaben, jedes sechs Moleküle Wassers enthalten, bin ich geneigt, das als den wahren Grad von Wässerung für die eben beschriebene Verbindung zu betrachten.

In der That ist die Wässerung in dieser Reihe von complexen, oxalsauren Salzen fast durchaus sechsfach, oder durch ein grades Multipulum von sechs dargestellt. Die Hauptausnahmen sind die Blei- und Silbersalze von Berlin, mit resp. 15 aq. und 9 aq., Werthe, welche regelmässige Submultipla von sechs sind.

Die Weise, auf welche diese Baryum- und Strontiansalze aus dem Kaliumsalze bereitet werden, deutet auf ihre Constitution hin. Wir können das oxalsaure Chrom selbst als eine schwache Säure betrachten, welche die folgende Strukturformel hat:



Diese sechs Atome Wasserstoff können durch sechs Kaliumatome, durch drei Baryumatome, oder durch zwei von jedem ersetzt werden; und dasselbe gilt von allen anderen Salzen der Reihe. Wenn man Chrom als trivalent betrachtet, muss die Formel natürlich halbirt werden.

Wir machten den Versuch die sechsbasische Säure, welche hier angedeutet wurde, zu bereiten, erhielten aber keine endgültigen Resultate. Das Baryumsalz wurde durch eine genau äquivalente Menge Schwefelsäure zersetzt. Nach dem Filtriren erhielten wir eine saure Lösung, welche stark zweifarbig, und dunkelviolet in durchgehendem Lichte war. Möglicherweise war dies die erwünschte Säure, aber genauer Beweis fehlt noch.

Herr Kebler machte auch den Versuch einige andere Salze der oben genannten Reihe zu bereiten, aber ohne Erfolg. Kein Calciumsalz wie das von Rees-Reece liess sich darstellen. Oxalsaures Calcium, ein wenig durch Chrom gefärbt, wurde jedes Mal gefällt.

Mit Cadmium-, Kobalt-, Eisenoxydul-, Zink-, Kupfer-, Blei- und Zinnoxidulsalzen ergibt das blaue oxalsaure Chromkalium entweder keinen Niederschlag, oder nach einiger Zeit ein Präcipitat der gewöhnlichen oxalsauren Salze der fraglichen Metalle. Die Filtrate dieser oxalsauren Salze setzten später Krystalle ab, welche für die Analyse zu unrein sind, und welche das Kaliumchromoxydsalz der rothen Reihe zu sein scheinen.

Die Methode das oxalsaure Baryumchromoxyd mit den schwefelsauren Cadmium-, Kobalt-, Kupfer-, Eisen- und Zinksalzen zu erhitzen, wurde auch versucht. In jedem Falle bildete sich das gewöhnliche oxalsaure Salz, mit schwefelsaurem Baryum vermischt.

## 304. M. Conrad und M. Guthzeit: Ueber Barbitursäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Königlichen Forstlehranstalt Aschaffenburg].

(Eingegangen am 9. Juli; vorl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bekanntlich leiten sich von der Barbitursäure, die zuerst von Baeyer<sup>1)</sup> als Derivat der Harnsäure dargestellt und ihrer Constitution nach von demselben als Malonylharnstoff erkannt wurde, eine grosse Reihe verschiedener Spaltungsprodukte der Harnsäure, des Coffeins, Theobromins u. s. w. ab, über deren Natur bisher sich keine sicheren und durch experimentelle Grundlagen gestützten Ansichten geltend machen konnten.

Nach den Erfolgen, von welchen die Untersuchung behufs Ueberführung der Malonsäure in ihre Homologen begleitet war, glaubten wir auch der Bearbeitung des Themas über die Zusammensetzung der vom Malonylharnstoff sich ableitenden Körper näher treten zu können. Dabei handelte es sich für uns zunächst um die Frage, ob in den barbitursäuren Salzen die Metallatome direkt an Kohlenstoff oder an Stickstoff gebunden seien.

Barbitursäure, aus Malonsäure, Harnstoff und Phosphoroxychlorid nach den Vorschriften von Grimaux<sup>2)</sup> dargestellt, wurde genau abgewogen, in Wasser gelöst (1 Theil Säure in 100 Theilen Wasser) und dazu die zur Bildung des sogenannten neutralen barbitursäuren Ammons nöthige Menge einer ihrem Gehalt nach bekannten Ammoniakflüssigkeit hinzugefügt. Die erhaltene neutrale Lösung wurde mit der erforderlichen Silbernitratlösung versetzt und dadurch alle Barbitursäure als weisses, amorphes, flockiges Silbersalz von der Zusammensetzung  $C_4N_2O_3H_2Ag_2$  abgeschieden.

	Berechnet	Gefunden
Ag	63.16	63.53 pCt.

Wird diese Verbindung mit Jodmethyl zusammengebracht, so tritt eine heftige Umsetzung unter Bildung von Jodsilber und Dimethylbarbitursäure ein. Letzteres löst sich in heissem Wasser und krystallisirt daraus beim Erkalten in weissen, glänzenden Blättchen, die bei 200° noch nicht schmelzen, sich aber leicht sublimiren lassen.

	Berechnet für $C_6H_8O_3N_2$	Gefunden
C	46.15	45.58 pCt.
H	5.13	5.19 -
N	17.95	18.48 -

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 130, 136.

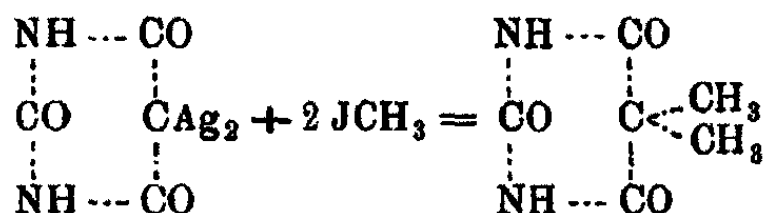
<sup>2)</sup> Diese Berichte XII, 378.

Das Verhalten der so gewonnenen Dimethylbarbitursäure stimmt nicht mit den Eigenschaften der von E. Mulder aus Malonsäure und Dimethylharnstoff dargestellten Verbindung überein. — Um Aufklärung über die Constitution der eben beschriebenen Säure zu erhalten, wurde dieselbe mit concentrirter Kalilauge zersetzt. Nachdem sich beim Kochen kein Ammoniak mehr entwickelte, wurde die flüssige Reaktionsmasse mit Salzsäure angesäuert und mit Aether extrahirt. Der ätherische Auszug hinterliess nach dem Verdunsten eine schön krystallisirte Säure, die bei 120° sublimirte und bei 185° unter Abgabe von Kohlensäure und Bildung von Buttersäure schmolz. Es kommt derselben die Formel  $C_5H_8O_4$  zu.

	Berechnet	Gefunden
C	45.45	44.97 pCt.
H	6.06	6.34 -

Ihrer Entstehung nach kann dieselbe nichts anderes als Dimethylmalonsäure sein. Da aber für dieselbe von Markownikoff<sup>1)</sup>, der sie aus Bromisobuttersäureester und Cyaukalium dargestellt hatte, der Schmelzpunkt bei 170° angegeben wird, so bereitete dieselbe Herr Dr. L. T. Thorne aus Methylmalonsäureester, Natriumäthylat und Jodmethyl. Der zunächst von demselben erhaltene Dimethylmalonsäureester siedet zwischen 194—196° und hat bei 25° C. das spezifische Gewicht 0.9965 gegen Wasser von 15° C. Die daraus durch Verseifung resultirende Dimethylmalonsäure schmilzt bei 186° unter Zersetzung.

So dürfte es als festgestellt zu betrachten sein, dass in der Barbitursäure die beiden am Kohlenstoff befindlichen Wasserstoffatome leichter beweglich sind als die am Stickstoff gebundenen. Die Bildung der Dimethylbarbitursäure ist leicht zu verstehen.



Es verhält sich die Barbitursäure ganz dem Malonsäureester entsprechend, wie dies auch durch die Existenz der Dibrombarbitursäure und Violursäure bestätigt wird.

Durch Neutralisiren der schwach sauer reagirenden wässrigen Dimethylbarbitursäurelösung mit Ammoniak und Silbernitrat gelingt es auch noch die am Stickstoff befindlichen Wasserstoffatome durch Metallatome zu substituiren.

Wir hoffen durch die in der angedeuteten Richtung noch weiter auszuführenden Untersuchungen zu verschiedenen anderen Harnsäure-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 182, 336.

derivaten zu gelangen und haben diese Mittheilung nur aus dem Grunde schon jetzt gemacht, um uns die ungestörte Bearbeitung dieses Gebietes für einige Zeit zu sichern.

Herrn Dr. L. T. Thorne sprechen wir für seine Unterstützung bei dieser Arbeit unsern Dank aus.

### 305. W. Mann: Ueber Methyldesoxybenzoin.

(Eingegangen am 9. Juli; vorlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Desoxybenzoin entsteht nach der Beobachtung der HHrn. Graebe und Bungener<sup>1)</sup> leicht und reichlich durch Einwirkung des Chlorids der Phenyllessigsäure auf Benzol bei Gegenwart von Chloraluminium. Auf Veranlassung von Hrn. Professor Graebe habe ich die Aufgabe übernommen, diese Reaktion zur Darstellung einer dem Desoxybenzoin homologen Verbindung zu benutzen. Im Folgenden theile ich kurz die wesentlichsten Resultate mit. In einer ausführlichen Arbeit sollen dieselben vollständiger zusammengestellt werden.

Da über die Darstellung der Phenyllessigsäure keine genaueren Vorschriften veröffentlicht sind, so habe ich mich zuerst mit der Ermittlung der günstigsten Verhältnisse beschäftigt und bin durch eine grössere Anzahl Versuche zu folgendem Verfahren gekommen.

**Darstellung der Phenyllessigsäure.** Es ist wichtig, reines Cyankalium an Stelle des gewöhnlichen, welches cyansaures Kali enthält, anzuwenden. Ich habe ein als 99 procentiges Präparat als geeignet gefunden. Man löst 60 g desselben in 55 g Wasser, welche sich in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben befinden. Man giesst dann allmählig zu der erwärmten Lösung durch die Kühlröhre hindurch ein Gemenge von 100 g Benzylchlorid und 100 g Alkohol und erwärmt während drei Stunden auf dem Sandbad. Die obenaufschwimmende alkoholische Flüssigkeit wird von der unteren wässerigen und dem ausgeschiedenen Chlorkalium abgegossen und destillirt. Alles bis zu 236° übergehende wird zusammen aufgefangen und in einem Kolben, der mit einem aufsteigenden Kühler verbunden ist und in dem man 45 g Kalihydrat in 25 g Wasser gelöst hat, vorsichtig hineingegossen. Man erwärmt dann ebenfalls auf dem Sandbade so lange, bis keine Ammoniakentwicklung mehr wahrzunehmen ist, was nach 5—6 Stunden der Fall ist. Man destillirt dann den Alkohol ab, verjagt ihn zuletzt vollständig in einer Schale auf dem Wasserbad und fügt soviel Wasser hinzu, als nöthig ist alles Salz zu

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 1079.

lösen. Man filtrirt und fällt aus dem Filtrat die Phenyllessigsäure mit Salzsäure.

Die so erhaltene Phenyllessigsäure wurde genau nach den Angaben von Graebe und Bungener in das entsprechende Chlorid verwandelt und dann mit Toluol und Aluminiumchlorid behandelt. Es wurde so eine reichliche Menge des

Methyldeoxybenzoin,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4CH_3$ , erhalten. Dasselbe krystallisirt in feinen, weissen Blättchen, schmilzt bei  $107.5^\circ$ . Es löst sich leicht in Alkohol und Aether, sehr leicht in Benzol und Chloroform. Ueber  $360^\circ$  siedet es unzersetzt. Bei der Oxydation mit Salpetersäure wurde ein Gemenge von Paratoluylsäure und Terephthalsäure erhalten. Die Verbindung ist daher Paratoluylbenzylketon oder Paramethyldeoxybenzoin.

Durch Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor auf  $160-170^\circ$  verwandelt sich das Keton in Paratoluylbenzylmethan (Paramethyldibenzyl),  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4CH_3$ , welches bei  $27^\circ$  schmilzt, sich leicht in Alkohol und Aether, sehr leicht in Benzol und Chloroform löst und sich aus seinen Lösungen zuerst als Oel ausscheidet, welches nach und nach erstarrt und eine weisse, blätterige Masse bildet. Es siedet bei  $286^\circ$  (uncorr.).

Paratoluylbenzylcarbinol,  $\begin{matrix} C_6H_5CH_2 \\ C_6H_4(CH_3) \end{matrix} > CH \cdot OH$ , entsteht aus dem Methyldeoxybenzoin durch Behandeln mit einer Lösung von Natrium in Alkohol genau wie das Toluolenhydrat aus Desoxybenzoin nach den Angaben von Limpricht und Schwanert. Der Alkohol schmilzt bei  $66^\circ$ , ist in Alkohol, Aether und Benzol sehr leicht löslich, krystallisirt in kleinen, warzenförmigen Anhäufungen von concentrisch angeordneten Nadeln. Er destillirt über  $360^\circ$  ohne Zersetzung.

Neben dem Alkohol entsteht eine Säure, deren Zusammensetzung der Formel  $C_{19}H_{20}O_2$  entspricht und die als homolog mit der von Lagoumeny<sup>1)</sup> als Diäthylcarbobenzonsäure bezeichneten Verbindung anzusehen ist. Sie krystallisirt in dünnen, weissen Nadeln, schmilzt bei  $92.5^\circ$ , ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform und unlöslich in Wasser. Sie bildet beim Erwärmen mit in Wasser befindlichem kohlensaurem Kalk und kohlensaurem Baryt Salze, die den Formeln  $(C_{19}H_{19}O_2)_2Ba$  und  $(C_{19}H_{19}O_2)_2Ca$  entsprechend zusammengesetzt sind.

Methylstilben (Paratoluylyphenyläthylen),  $C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot C_6H_4CH_3$ , wird durch halbstündiges Kochen des vorher erwähnten Carbinols mit verdünnter Schwefelsäure (1 Theil Säure 4 Theile Wasser) erhalten. Es bildet prachtvolle, perlmutterglänzende Blättchen, welche bei  $117^\circ$  schmelzen. Sie lösen sich nicht leicht in Alkohol, aber sehr

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 184, 163.



leicht in Aether, Benzol und Chloroform. Das Methylstilben destillirt unzersetzt.

Ich beabsichtige noch das methylierte Benzil darzustellen.

Mit Hilfe der Phenyllessigsäure ist es daher möglich, die Homologen der verschiedenen Körper aus der Benzylgruppe darzustellen.

Genf, Universitätslaboratorium.

### 308. Th. Thomsen: Das optische Drehungsvermögen des Rohrzuckers in alkalischen Lösungen.

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

Wie es aus meinen früheren Mittheilungen über das optische Drehungsvermögen (diese Berichte XIV, p. 203 und 807) hervorgehen wird, besitzen wir in der Bestimmung des Drehungsvermögens ein Mittel, um das Spiel der schwachen Affinitäten zu beleuchten, und es war deshalb zu erwarten, dass eine systematische Untersuchung alkalischer Rohrzuckerlösungen bei verschiedener Concentration und Molekularzusammensetzung über die Gleichgewichtsverhältnisse derartiger Lösungen einen Aufschluss geben würde.

Dass beim Vermischen einer Zuckerlösung mit Natronlauge ein chemischer Vorgang stattfindet, geht nicht nur auf dem Sinken des Drehungsvermögens hervor, sondern zeigt sich auch durch eine Wärmenentwicklung, welche bei concentrirten Lösungen sehr beträchtlich sein kann. Wenn man z. B. bei 20° C. 100 ccm einer 50 procentigen Zuckerlösung mit 50 ccm Natronlauge von specifischem Gewicht 1,40 vermischt, wird die Temperatur bis über 38° C. steigen, während ein entsprechender Versuch, wo die Zuckerlösung durch die darin enthaltene Wassermenge ersetzt ist, nur eine Temperatursteigerung von der halben Grösse (9° C.) giebt. Die Affinität zwischen Rohrzucker und Natron ist also nicht ganz unbeträchtlich; auch kennen wir ja eine Natriumverbindung und eine Kaliumverbindung, welche beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Rohrzucker und Alkali ausgefällt werden und nach Soubeiran<sup>1)</sup> 1 Metallatom im Molekül enthalten. Eine solche Verbindung müsste sich wohl auch bilden, wenn man wässrige Lösungen vermischt, allein da sie in Wasser leicht löslich ist, wird es schwierig sein, ihr Dasein auf gewöhnliche chemische Weise zu constatiren. Es war zu erwarten, dass diese Verbindung in wässriger Lösung je nach dem Verdünnungsgrad mehr oder weniger dissociirt werden müsste, und es wäre auf der andern Seite möglich,

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 43, 230.

dass durch Ueberschuss von Alkali andere Verbindungen sich bilden könnten, welche mehr als 1 Atom Natrium oder Kalium im Molekül enthielten. Hierüber erhalten wir durch die optische Untersuchung wichtige Aufschlüsse.

Aus den Versuchen von Sostmann <sup>1)</sup> und Pellet <sup>2)</sup> wissen wir, dass das Drehungsvermögen des Rohrzuckers durch Zusatz von Alkali beträchtlich verringert wird, und ferner, dass der Einfluss der Alkalien bei concentrirten Lösungen stärker ist als bei verdünnten. Dieser letzte Umstand zeigt, dass das Verhältniss durch die Anwesenheit des Wassers complicirt wird, indem die Affinität des Wassers zu den Basen sich je nach der Concentration mit grösserer oder geringerer Kraft geltend macht, und das specifische Drehungsvermögen ist ein Ausdruck des herrschenden Gleichgewichtszustandes. Es sind aber, soweit mir bekannt, keine Versuche angestellt worden, welche die Sache von der theoretischen Seite näher beleuchten können, und ich gebe deshalb unten einige Bestimmungen des specifischen Drehungsvermögens des Rohrzuckers in wässerigen Lösungen von verschiedener Concentration, welche Natron in verschiedenen Molekularverhältnissen enthalten.

Die Beobachtungen sind bei circa 20 C. <sup>3)</sup> mit einem Corni-Jelett-Halbschatten-Polarimeter von Schmidt und Hänsch in Berlin angestellt. Der benutzte Rohrzucker zeigte bei der optischen Analyse eine Reinheit von 99,75 pCt. und enthielt nur eine Spur von reducirenden Zuckerarten. Die Natronlauge war durch Lösung von reinem — aus Alkohol gereinigtem — Natronhydrat (von Kahlbaum) dargestellt. Da es fast unmöglich ist, bei der Arbeit einer Spur von Kohlensäure zu entgehen und das kohlensaure Natron auf das Drehungsvermögen des Rohrzuckers weit schwächer als Natronhydrat einwirkt, habe ich einen kleinen Ueberschuss von Natron angewendet, nämlich 1 pCt. mehr als die theoretische Menge, also 1.01, 2.02 Moleküle u. s. w. statt 1.00, 2.00 u. s. w. Es geht aus meinen Versuchen hervor, dass dieser kleine Ueberschuss, selbst wenn er als kaustisches Natron in der Lösung bliebe, auf das optische Drehungsvermögen nur äusserst wenig influiren würde (mit höchstens 0.04 pCt.), wogegen ein entsprechender Ueberschuss das Drehungsvermögen beträchtlicher vermehren würde. — Die Zusammensetzung der Lösungen wurde durch Wägungen bestimmt und das specifische Gewicht durch das Pyknometer.

<sup>1)</sup> Jahresbericht 1866, p. 666.

<sup>2)</sup> Jahresbericht 1877, p. 188.

<sup>3)</sup> Da der von mir benutzte Apparat nicht mit Temperaturregulator versehen war, habe ich die Normaltemperatur nicht ganz genau beibehalten können.

Die Tabelle I enthält die Versuche mit 1 Molekül Natronhydrat auf 1 Molekül Rohrzucker. Es bedeutet:

- p die Procentmenge des Rohrzuckers, d. h. Gramme Rohrzucker in 100 Grammen der Lösung,  
 p' die entsprechende Zahl für die in der Lösung enthaltene feste Substanz, als  $C_{12}H_{21}NaO_{11} + \frac{1}{100}$  Molekül  $Na_2CO_3$  berechnet. (Das letztere influirt übrigens äusserst wenig auf das Resultat),  
 $q = 100 \div p'$  ist die Wassermenge in Procent nach derselben Berechnung,  
 d das specifische Gewicht bei circa  $20^\circ C.$  gegen Wasser von  $4^\circ C.$ ,  
 $c = pd$  die Concentration, d. h. Gramme Rohrzucker in 100 ccm der Lösung,  
 $\alpha_D$  die abgelesene Drehung (Röhrenlänge 200 mm).

Tabelle I. Rohrzucker + 1 Molekül Natronlauge.

No.	p	p'	q	d	c	$\alpha_D$	$[\alpha]_D$
1	2.112	2.25	97.75	1.0098	2.181	$2.71^\circ$	$63.49^\circ$
2	4.179	4.45	95.55	1.0200	4.263	$5.31^\circ$	$62.26^\circ$
3	8.172	8.71	91.29	1.0414	8.510	$10.47^\circ$	$61.50^\circ$
4	15.72	16.75	83.25	1.0836	17.03	$20.62^\circ$	$60.55^\circ$
5	29.24	31.17	68.88	1.1672	34.13	$40.62^\circ$	$59.51^\circ$
6	37.89	40.89	59.61	1.2268	46.45	$54.74^\circ$	$58.92^\circ$
7	42.71	45.52	54.48	1.2589	53.77	$63.06^\circ$	$58.64^\circ$

Das Drehungsvermögen nimmt also mit steigender Concentration ab, anfangs rasch, später langsamer, ohne doch selbst bei starker Concentration constant zu werden. Aus den Versuchen lässt sich aber durch die allgemein benutzte Formel

$$[\alpha]_D = A + Bq + Cq^2$$

der Werth von  $[\alpha]_D$  bei  $q = 0$  annäherungsweise berechnen, d. h. wir finden auf diese Weise das wahre specifische Drehungsvermögen des Rohrzuckers in seiner Verbindung mit 1 Molekül Natron, wo die Affinität zwischen Natron und Wasser eliminirt ist. Aus den Versuchen No. 4, 5 und 7 ergibt man nämlich die Formel

$$[\alpha]_D = 56.84 + 0.011359 q + 0.00039954 q^2,$$

woraus bei  $q = 0$

$$[A]_D = 56.84.$$

Die Extrapolation hat hier wenig Bedenkliches, da die Differenzen mit steigender Concentration immer mehr abnehmen und die ferner

die angegebene Formel nicht nur für den zwischenliegenden Versuch No. 6 genau gültig ist, sondern auch mit dem Versuch No. 3 (bei stärkerer Verdünnung) recht gut stimmt und also annähernd für Concentrationen von 8 bis 54 gültig ist. Man hat nämlich

	$[\alpha]_D$ berechnet	$[\alpha]_D$ gefunden
Versuch No. 6	58.94	58.92
- 3	61.21	61.50.

Aus den Versuchen mit mehr als 1 Molekül Natriumhydroxyd auf 1 Molekül Rohrzucker geht es hervor, dass der oben gefundene Grenzwert  $[\alpha]_D = 56.84$  der vollständigen Sättigung des Rohrzuckers mit Natron entspricht. Tabelle II giebt das Drehungsvermögen für circa 8 procentige Lösungen, welche auf 1 Molekül Rohrzucker bezw. 1, 2, 4, 6 und 8 Moleküle Natriumhydroxyd enthalten.

Tabelle II. Rohrzucker + n Moleküle Natriumhydroxyd.

n	p	d	c	$\alpha_D$	$[\alpha]_D$
1	8.172	1.0414	8.510	10.467°	61.50°
2	8.092	1.0517	8.510	10.098°	59.33°
4	8.172	1.0749	8.784	10.032°	57.10°
6	8.172	1.0970	8.965	10.177°	56.76°
8	8.172	1.1189	9.144	10.394°	56.84°

Bei der hier eingehaltenen Concentration sinkt also das Drehungsvermögen mit steigender Natronmenge, bis es bei einem gewissen Ueberschuss constant wird und etwa die oben berechnete Grösse erlangt hat. Der Rohrzucker lässt sich also auch in verdünnten Lösungen vollständig in die Natriumverbindung  $C_{12}H_{21}NaO_{11}$  umwandeln, wenn nur das Alkali in genügender Menge zugesetzt wird. Verbindungen mit mehr als ein Atom Natrium im Molekül bilden sich nicht auf diese Weise.

Das aus den beiden Versuchsreihen übereinstimmend gefundene wahre Drehungsvermögen des Rohrzuckers in seiner Natriumverbindung

$$[A]_D = 56.8$$

giebt eine Molekularrotation, welche der allgemeinen Formel  $n \cdot 19.0 + n' \cdot 8.4$  äusserst genau entspricht. Man findet nämlich

$$[M]_D = \frac{[A]_D \cdot m}{100} = 56.8 = 3.42 = 194.26,$$

welche Zahl mit der aus der Formel

$$12 \cdot 19.0 \div 4 \cdot 8.4 = 194.4$$

berechneten bis auf 0.1 pCt. übereinstimmt.

Kopenhagen, Universitätslaboratorium, 8. Juli 1881.

## 307. Th. Thomsen: Ueber die Rotationsconstanten des Rohrzuckers.

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

Bekanntlich ist die sogenannte wahre Rotationsconstante des Rohrzuckers, d. h. das spezifische Drehungsvermögen der festen Substanz selbst ohne Lösungsmittel ( $q = 0$ ) gleichzeitig von Tollens und Schmitz<sup>1)</sup> bestimmt worden. Die Resultate zeigen eine Differenz von  $0.25^\circ = 0.4$  pCt., was bei einer derartigen Bestimmung nicht sehr beträchtlich ist. Es ist

$$\begin{aligned} \text{nach Tollens } (A)_D &= 63.9035, \\ \text{„ Schmitz } (A)_D &= 64.156. \end{aligned}$$

In Landolt's „Das optische Drehungsvermögen“ p. 84 Anm. heisst es hierüber: „Dieser kleine Unterschied kann zum Theil dadurch bedingt sein, dass Tollens die specifischen Gewichte der Zuckerlösungen bei der Temperatur  $17\frac{1}{2}^\circ$  bestimmte, Schmitz dagegen bei  $20^\circ$ . Die Messung der Drehungswinkel wurde von beiden Beobachtern bei  $20^\circ$  ausgeführt.“ Da die Berechnung der Molecularrotation

$$(M)_D = \frac{(A)_D \cdot m}{100}$$

nach der Bestimmung von Schmitz bis auf 0.1 pCt.

mit der von mir aufgestellten allgemeinen Formel  $n \cdot 19.0 + n' \cdot 8.4$  übereinstimmt, während die Tollens'sche Bestimmung eine Abweichung von 0.5 pCt. giebt, bin ich durch die citirte Andeutung Landolt's veranlasst worden, die Ausdehnung der von Tollens zu der Formelbestimmung benutzen Zuckerlösungen beim Erwärmen von  $17\frac{1}{2} - 20^\circ$  C. zu bestimmen, um zu untersuchen, ob die hieraus abzuleitende Correktion einen wesentlich höheren Werth der Drehungsconstanten geben würde.

Zu der Bestimmung der fraglichen Formel (IIb, diese Berichte X, p. 1410 Anm. 2) benutzt Tollens die Versuche No. 9, 14 und 16 (p. 1409) mit beziehungsweise 14.2, 34.8 und 58.5 Procent Rohrzucker in der Lösung. In der unten stehenden Tabelle ist ausser Tollens Beobachtungsergebnis auch die fragliche Ausdehnung angeführt, wie

Tollens' Versuch No.	p	q	$(\alpha)_D$	Ausdehnung von $17.5^\circ - 20^\circ$ C.	$(\alpha)_D$ corrigirt
9	14.1996	85.8004	$66.503^\circ$	0.00062	$66.543^\circ$
14	34.8328	65.1672	$66.410^\circ$	0.00072	$66.457^\circ$
16	58.4804	41.5196	$65.886^\circ$	0.00086	$65.942^\circ$

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, p. 1408 und 1414.

ich sie durch das Pyknometer bestimmt habe, und in der letzten Verticalreihe sind die hierdurch corrigirten Werthe des specifischen Drehungsvermögens aufgeführt.

Diese neuen Werthe von  $(\alpha)_D$  führen zu der Formel

$$(\alpha)_D = 63.9616 + 0.064208 q - 0.00039769 q^2,$$

und das wahre Drehungsvermögen wird also durch diese Correktion nur mit 0.06° oder 0.09 pCt. erhöht.

Dass die Ausdehnung von 17.5—20° C. so wenig auf das Resultat influirt, rührt davon her, dass die Ausdehnung der wässerigen Zuckerlösungen mit der Concentration nicht sehr schnell steigt, und die Correktion wird deshalb für die drei untersuchten Lösungen annähernd dieselbe. Einen ganz anderen Einfluss würde eine Correktion von der nämlichen Grösse haben, wenn dieselbe auf eine einzelne Bestimmung angewendet wird, und deshalb sind Beobachtungsfehler von sehr erheblichem Einfluss bei einer Extrapolation wie die hier vorliegende, wo die Variation des Drehungsvermögens ausser der Grenze der Versuche verhältnissmässig gross ist.

Unter den von Tollens zur Berechnung der Formel IIb benutzten Versuchen ist einer, nämlich der Versuch 9, welcher innerhalb der Grenzen der 3 Versuche (No. 1, 5 und 12 mit einem Procentgehalt von beziehungsweise 3.8, 10.4 und 17.7) liegt, aus welchen die Formel Ib für schwächere Lösungen berechnet ist. Es sind deshalb in der Tollens'schen Tabelle für diese Concentration zwei verschiedene Werthe von  $(\alpha)_D$  gegeben, nämlich der beobachtete und der aus der Formel Ib berechnete. Diese Werthe differiren mit 0.076° oder circa 0.11 pCt., und es ist wohl schwierig zu sagen, welche dieser unter sich wenig differirenden Zahlen die genaueste ist. Tollens hat die oben besprochene Formel IIb aus dem beobachteten Werthe  $(\alpha)_D = 66.503$  bestimmt. Mit Anwendung des berechneten Werthes 66.579 und der oben ermittelten Correktion (zu 66.620) erhält man aber die Formel

$$(\alpha)_D = 64.190 + 0.0552118 q - 0.00031339 q^2,$$

woraus für  $q = 0$

$$(\alpha)_D = 64.190.$$

Dieser Werth stimmt mit dem von Schmitz angegebenen

$$(\alpha)_D = 64.156$$

bis auf 0.05 pCt. und giebt für die 4 Tollens'schen Versuche, welche mit den grössten Concentrationen ausgeführt sind ( $p = 34.8 - 69.2$ ) eine fast ebenso grosse Annäherung. Man findet nämlich:

Tollens Versuch No.	p	$(\alpha)_D$ berechnet	$(\alpha)_D$ beobachtet <sup>1)</sup>	Differenz in Procent
14	34.8	66.457	66.457	
15	44.9	66.280	66.310	+0.05
16	58.5	65.942	65.942	
17	69.2	65.598	65.550	+0.07

Es ist deshalb nicht unwahrscheinlich, dass eine Revision der Tollens'schen Versuche die daraus zu bestimmende wahre Rotationsconstante näher an die von Schmitz angegebene bringen kann. Aber auch wenn wir das Mittel der Bestimmungen von Schmitz und Tollens (corr.) nehmen, wird die Uebereinstimmung mit der von mir aufgestellten allgemeinen Formel deutlich hervortreten. Für den Rohrzucker kennen wir also jetzt 3 verschiedene Rotationsconstanten, welche der genannten Formel entsprechen. Diese sind:

Spec. Drehungsvermögen bei unendlicher Verdünnung  $(\alpha)_D = 66.66^\circ$   
 „Wahres spec. Drehungsvermögen“ . . . . .  $(\alpha)_D = 64.06^\circ$   
 Spec. Drehungsvermögen des Rohrzuckers in der Natriumverbindung  $C_{12}H_{21}NaO_{11}$  . . . . .  $(\alpha)_D = 56.80^\circ$

Die hieraus berechneten Werthe der Molekularrotation zeigen mit der Formel  $12.19.0 \div n.8.4$  folgende Uebereinstimmung:

	Formel	$(m)_D$ berechnet	$(m)_D$ beobachtet	Differenz in Procent
Unendliche Verdünnung . .	12.19.0	228.0	228.0	0
Wahres Drehungsvermögen	12.19.0 $\div$ 8.4	219.6	219.1	$\div$ 0.25
Natriumverbindung . . . . .	12.19.0 $\div$ 4.8.4	194.4	194.26	$\div$ 0.07

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, 8. Juli 1881.

<sup>1)</sup> Mit Korrektion für die Ausdehnung.

**308. Th. Thomsen: Das optische Drehungsvermögen organischer Verbindungen.**

**Bemerkungen zu Hrn. Prof. Landolt's Notiz:  
„Ueber die Th. Thomsen'schen Gesetze der multiplen Drehungen.“**

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

Hr. Landolt hat in diesen Berichten XIV, 1048—1053 gegen die von mir entwickelten Gesetze der multiplen Drehungen einen neuen Angriff gerichtet und sein früher über diese ausgesprochenes Urtheil wiederholt. Ich werde unten einige Punkte dieser letzten Notiz berühren, indem ich mich übrigens darauf beschränken kann auf meine erste Erwiderung (diese Berichte XIV, 807) zu verweisen.

Hr. Landolt schreibt S. 1051: „Hr. Thomsen hätte Gelegenheit gehabt, den Einfluss verschiedener Lösungsmittel genau zu prüfen, und zwar bei einer Anzahl in dieser Hinsicht ausführlich untersuchter Substanzen (Terpentinöl, Nicotin, Aethyltartrat und Campher. Optisches Drehungsvermögen 62—83). Dies ist nicht geschehen. Es sind nämlich weder einfache noch complicirte Beziehungen nachzuweisen.“ Was Hr. Landolt durch seine hier citirten Untersuchungen bewiesen hat, ist aber nur: dass man für eine aktive Substanz mit Anwendung verschiedener inaktiver Lösungsmittel sich um so mehr einem gemeinsamen Grenzwert nähert, je kleiner  $q$  ist, d. h. je concentrirter die Lösung, und dass dieser Grenzwert, welcher als das wahre optische Drehungsvermögen des fraglichen Körpers anzusehen ist, wirklich mit dem direkt beobachteten annäherungsweise zusammenfällt, wo dieser sich bestimmen lässt (bei Flüssigkeiten), — und ferner dass die Werthe des optischen Drehungsvermögens bei Anwendung verschiedener Lösungsmittel um so mehr von einander abweichen, je verdünnter die Lösungen sind. Einen Correctiv für die von mir aufgestellten Gesetze können aber diese Landolt'schen Untersuchungen nicht abgeben; es wäre dazu nothwendig, dass sowohl die aktive Substanz als das Lösungsmittel vollständig homogen gewesen wären, indem die Grenzwerte sonst nicht reinen Verbindungen, sondern Gemischen entsprechen würden. Nicht nur müsste die Homogenität der angewandten Lösungsmittel ebenso sicher constatirt sein, wie es für Wasser, wasserfreien Alkohol und dgl. geschehen kann, sondern die aktiven Körper müssten optisch homogen sein und nicht Gemische verschiedener Isomere. Die erste Bedingung scheint in den besprochenen Untersuchungen grossentheils erfüllt gewesen zu sein, über die zweite wissen wir aber Nichts, da die chemische Analyse als Garantie für die optische Homogenität amorpher Naturprodukte nicht ausreicht; bekanntlich treffen wir bei dergleichen Verbindungen sehr grosse Variationen des optischen Drehungsvermögens.



Für die Terpene z. B. werden ja sehr verschiedene Rotationen angegeben, dasselbe gilt für das flüssige Alkaloid Coniin<sup>1)</sup>, und bekanntlich hat Scheibler<sup>2)</sup> für Gummi arabicum aus verschiedener Herkunft sehr verschiedene Rotationen gefunden, sowohl Rechts- als Linksdrehung. Eine dieser Bestimmungen giebt eine Molekularrotation  $(m)_D$ , welche ein Multiplum von 19.0 ist, während die übrigen von dem einfachen Gesetze mehr oder weniger abweichen.) Für die aktiven Amylverbindungen werden Drehungswinkel angegeben, welche gewöhnlich sehr klein sind und auch nach wiederholten Reinigungsprocessen wachsende Werthe von  $(\alpha)_D$  geben, woraus es hervorgeht, wie schwierig es in solchen Fällen ist die verschiedenen Isomere zu trennen und optische Homogenität zu erreichen<sup>3)</sup>. Selbst für das Aethyltartrat, welches doch aus Weinsäure dargestellt wird, findet man verschiedene Angaben. Während Landolt  $(\alpha)_D = 8.309$  angiebt, ist nach einer späteren Untersuchung von Anschütz und Pictet<sup>4)</sup>  $\alpha_D$  für 10 dm  $9.036^\circ$ , woraus durch Division mit dem specifischen Gewicht 1.2097  $(\alpha)_D = 7.460$ . Diese letzte Grösse giebt für das molekulare Drehungsvermögen  $(m)_D = 15.39 = 4 \cdot 3.85$ , während die von Landolt gefundene Grösse mit dem Gesetze der einfachen Beziehungen nicht übereinstimmt.

Die Lösungen in Essigsäure, Alkohol und Dimethylanilin haben Werthe gegeben, welche der doppelten Molekülformel  $C_{20}$  entsprechen (vgl. die Campherkohlsäure,  $C_{22}H_{32}O_6$ , von Kachler und Spitzer, Monatshefte für Chemie 1881, 233). Man findet nämlich

	$(\alpha)_D$	$(m)_D$
Lösung in Essigsäure . . . . .	41.8	$68.5 = 7\frac{1}{2} \cdot 8.47$
"  Alkohol . . . . .	41.9	$68.7 = 7\frac{1}{2} \cdot 8.49$
"  Dimethylanilin . . . . .	40.9	$62.2 = 7\frac{1}{2} \cdot 8.29$

Landolt's oben citirte Untersuchungen über das optische Drehungsvermögen des Camphers in verschiedenen Lösungsmitteln führen aber zu Grenzwerten, welche ein-

<sup>1)</sup> Landolt: Opt. Drehungsvermögen 225.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VI, 618.

<sup>3)</sup> Ein für dergleichen Verbindungen exceptionell grosses Drehungsvermögen ist neulich von Plimpton (Compt. rend. 92, 882) für sein aktives Triamylamin gefunden. Diese Substanz zeigte für 10 dm eine Rechtsdrehung von  $44^\circ 15'$ , woraus durch Division mit dem specifischen Gewicht 0.7964  $(\alpha)_D = 55.56$  und

$$\frac{(\alpha)_D \cdot m}{100} = \frac{55.56 \cdot 227}{100} = 126.1 = 15 \cdot 8.41.$$

<sup>4)</sup> Diese Berichte XIII, 1177 und 1538.

fache Beziehungen erweisen. Eine Vergleichung der Berechnungen für Lösungen in Benzol, Holzgeist, Monochloressigäther und Essigäther bei unendlicher Verdünnung mit der „wahren Rotationsconstante“ des Camphers ( $q = 0$ ) giebt die folgenden Zahlen:

	$(\alpha)_D$	$(m)_D$
Lösung in Benzol . . . . .	38.9	59.1 = 7.844
- Holzgeist . . . . .	45.3	68.9 = 8.861
- Monochloressigäther . . . . .	49.0	74.5 = 9.828
- Essigäther . . . . .	50.8	77.2 = 9.858
Campher $q = 0$ . . . . .	55.4	84.2 = 10.842

Die drei letzten Grössen verhalten sich zu der wahren Molekularrotation des Camphers wie 3:4, und es geht überhaupt das Gesetz der einfachen Beziehungen aus allen diesen Grössen deutlich hervor, indem die Abweichungen kaum grösser sind als die Grössen, womit verschiedenen Bestimmungen der wahren Rotationsconstante differiren (54.4—56.2).

Bessere Bedingungen für eine Uebereinstimmung bieten doch zufolge dem oben ausgesprochenen die früher citirten Untersuchungen Oudemann's über das Drehungsvermögen der Alkaloïde in wasserfreiem Alkohol, und die Berechnung giebt deshalb auch hier eine grössere Uebereinstimmung. Da die Auflösung der grösseren Constanten das einfache Gesetz vielleicht weniger deutlich hervortreten lässt, gebe ich unten die Berechnung mit Anwendung der grösseren Constanten  $46 = 12 \times 3.8$ . Man findet also bei unendlicher Verdünnung:

Chinamin	$(m)_D = 327.6 = 7.46.8$
Cinchonidin	324 = 7.46.3
Conchinamin	641 = 14.45.8
Cinchonin	656.5 = 14.46.9
Chinin	550.8 = 12.45.9
Chinidin	827.5 = 18.46.0

Hr. Landolt nennt die Zusammenstellung dieser Grössen „Zahlenspielererei“ und will weder hier noch in der Zusammenstellung der Maxima des Drehungsvermögens in sauren Lösungen einfache Beziehungen erkennen. Es scheint mir doch, dass solche allenthalben aus diesen und ähnlichen Beziehungen hervorgehen. In der oben stehenden Tabelle z. B. finden wir, dass die Faktoren in dem Verhältniss 1:2, bzw. 2:3 stehen, und wenn man die Molekularrotation der Alkaloïde in alkoholischer Lösung mit derjenigen in saurer Lösung vergleicht, erhält man folgende einfachen Relationen:

Chinidin . . . . .	3 : 4
Chinia . . . . .	3 : 5
Cinchonin . . . . .	7 : 8
Chinamin . . . . .	7 : 8
Conchinamin . . . . .	7 : 8
Cinchonidin . . . . .	7 : 12.

Ferner sagt Hr. Landolt: „Ausserdem weichen die erhaltenen Quotienten in den meisten Fällen von den wahren Constanten 3.8 so erheblich ab, dass, wenn man mit Hülfe der letzteren die specifischen Drehungen der Substanzen berechnet, dieselben mit den Beobachtungen auf keine zulässige Weise mehr übereinstimmen.“ Eine völlige Uebereinstimmung existirt ganz gewiss nicht und kann auch zufolge der Natur der Sache nicht existiren, weil das optische Drehungsvermögen bei verschiedenen Substanzen in verschiedener Weise mit der Temperatur variirt und dasselbe, obgleich in geringem Umfang, der Rotationsdispersion gilt; würde man aber auch zu ähnlichen Unübereinstimmungen gelangen, wenn man Atom- oder Molekülzahlen aus der Atomwärme oder Dampfdichte berechnen würde, und doch wird wohl Keiner deshalb die hierauf bezüglichen Gesetze verwerfen. Und wer würde das Gesetz der multiplen Proportionen in der Zusammensetzung der chemischen Verbindungen verwerfen, weil es Moleküle giebt, welche 36 und mehr Atome enthalten? Hr. Landolt sagt aber: Ich glaube nicht, dass, wenn man eine Constante mit Faktoren multiplicirt, die bis 36 und höher gehen, sich in diesem Falle noch von einfachen Beziehungen sprechen lässt.“ Diese Bemerkung kann vielleicht dem Buchstaben nach richtig sein, scheint mir aber für die Sache selbst ohne Bedeutung.

In meiner letzten Erwiderung habe ich, wo ich die kleine Differenz zwischen den von Tollens und Schmitz für die wahre Rotationsconstante des Rohrzuckers gefundenen Werthe erwähnt habe, u. a. die folgenden Worte gebraucht: „Diejenige Bestimmung für Rohrzucker, welche Hr. Landolt (opt. Drehungsvermögen 84, Anm.) als die genaueste ansieht, nämlich die von Schmitz u. s. w.“ Aus dem fraglichen Passus in Hrn. Landolt's Buch, welchen ich in der vorstehenden Mittheilung über die Rotationsconstanten des Rohrzuckers citirt habe, geht nun freilich dieser Schluss nicht evident hervor, und ich nehme deshalb — auf Veranlassung von Hrn. Prof. Tollens — diese Bemerkung gern zurück, zumal da Hr. Landolt in seiner letzten Notiz erklärt, dass er eine solche Meinung nirgends ausgesprochen hat. Ueber die Realität der Frage habe ich in der genannten Mittheilung gesprochen.

Meine vorstehende Mittheilung über das Drehungsvermögen des Rohrzuckers in alkalischen Lösungen wird vielleicht am besten den

Werth meiner früheren Berechnungen und der darauf begründeten Hypothesen zeigen. Wenn ich übrigens auf meine früheren Mittheilungen über das optische Drehungsvermögen verweise, muss ich darauf aufmerksam machen, dass diese von Hrn. Landolt nicht hinlänglich korrekt citirt worden sind; u. a. sind in einem längeren Passus über die Zuckerarten, welchen Hr. Landolt mit meinen Worten citirt, viele Zeilen weggelassen, wodurch die Sache freilich nicht unverständlich geworden ist, aber doch weniger vollständig motivirt hervortritt.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, 8. Juli 1881.

**309. H. Landolt: Erwiderung auf die vorstehende Notiz des Hrn. Th. Thomsen.**  
(Eingegangen am 21. Juli.)

Eine Widerlegung der von mir Heft 3, 296 und Heft 8, 1048 gemachten Einwendungen gegen das sogen. Gesetz der multiplen Rotationen kann ich in den obigen Ausführungen nicht erblicken, sondern vielmehr nur eine noch grössere Complicirung der Sache. — Was den Vorwurf betrifft, ich hätte Worte des Hrn. Thomsen nicht hinlänglich korrekt citirt, so weise ich denselben zurück.

**310. Charles E. Groves: Ueber  $\beta$ -Naphtochinon.**  
(Eingegangen am 4. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Auf Veranlassung der Abhandlung des Hrn. Liebermann: „Ueber  $\beta$ -Naphtochinon verschiedenen Ursprungs“ in diesen Berichten XIV, 1310, muss auch ich constatiren, dass in der Veröffentlichung von dem verstorbenen Dr. Stehhouse und mir „Ueber Nitroso- $\beta$ -naphtol“ allerdings der Schmelzpunkt des  $\beta$ -Naphtochinons irrthümlicherweise als bei 96° C. liegend angegeben ist und danke ich Hrn. Liebermann, dass er auf diesen Fehler aufmerksam gemacht hat. Er rührt von einem Schreibfehler her, wodurch dem Mononitro- $\beta$ -naphtol (Schmelzp. 96°) unachtsamerweise derselbe Schmelzpunkt gegeben wurde wie dem  $\beta$ -Naphtochinon, während nach unseren Laboratoriumsnotizen unmöglich ein derartiger Schmelzpunkt zu finden war. Die dort vorgefundene Notiz lautet:

3. Mai 1877:  $\beta$ -Naphtochinon beginnt bei etwa 115° dunkel zu werden und wird bei 125° ganz schwarz, derart, dass kein genauer Schmelzpunkt genommen werden kann.

Der Titel, welchen Hr. Liebermann seiner Arbeit: „Ueber  $\beta$ -Naphtochinon verschiedenen Ursprungs“ giebt, scheint mir unrichtig zu

sein. Man kann kaum sagen, dass er  $\beta$ -Naphtochinon, welches aus verschiedenen Quellen stammte, bereitet hat, denn die einzige Quelle, welche er erwähnt, ist Amido- $\beta$ -naphtol und das Verfahren, welches er anwendet, um dieses in  $\beta$ -Naphtochinon umzuwandeln, ist das von Stenhouse und mir detaillirt beschriebene. Der Gegenstand der Veröffentlichung ist in Wirklichkeit: „Amido- $\beta$ -naphtol verschiedenen Ursprungs“ und nicht „ $\beta$ -Naphtochinon verschiedenen Ursprungs.“

Hierbei will ich erwähnen, dass ich mit einer umfangreicheren Untersuchung der Derivate des  $\beta$ -Naphtochinons und besonders des Nitro- $\beta$ -naphtochinons und der durch Einwirkung reducirender Mittel daraus entstehenden Produkte beschäftigt bin.

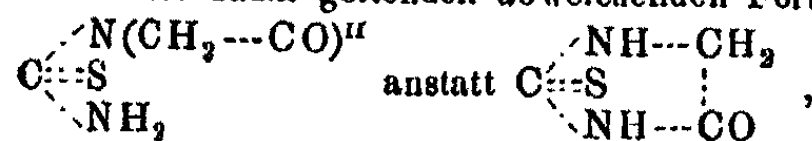
London, 30. Juni 1881.

### 311. Paul J. Meyer: Ueber eine zweite (Ortho-) Phenylsulfohydantoinsäure.

[Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium CCCCLX.]

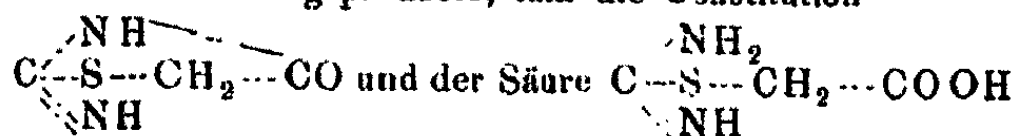
(Eingegangen am 12. Juli.)

Bereits vor längerer Zeit <sup>1)</sup> habe ich die Gesellschaft mit einigen monosubstituirten Sulfohydantoïnen bekannt gemacht, durch deren Darstellung aus Monochloracetanilid resp. -toluidid und Sulfoharnstoff die damals von Maly <sup>2)</sup> für das Sulfohydantoïn selbst vorgeschlagene, von der bis dahin geltenden abweichenden Formel,

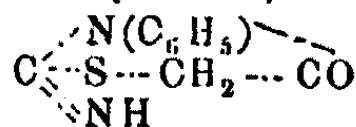


sehr unwahrscheinlich geworden war.

Neuerdings haben Liebermann und Lange <sup>3)</sup>, namentlich auf Grund seiner Zersetzungsproducte, ihm die Constitution



zugewiesen. Dem von mir erhaltenen Phenylsulfohydantoïn kam hiernach, seiner Bildungsweise entsprechend, die Formel



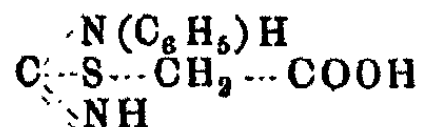
zu, während bei den möglichen Isomerien, auf die ich ebenfalls

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 1965.

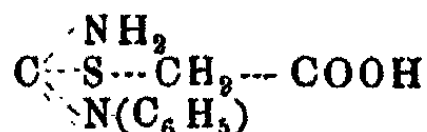
<sup>2)</sup> Maly, diese Berichte X, 1858; Ann. Chem. Pharm. 1877, 189, 884.

<sup>3)</sup> Liebermann und Lange, diese Berichte XII, 1588 und Liebermann, Ann. Chem. Pharm. 1881, 207, 121 ff.

bereits aufmerksam gemacht hatte, einer von Jäger <sup>1)</sup> aus Rhodan-  
ammonium, Anilin und Chloressigsäure oder aus rhodanwasser-  
stoffsäurem Anilin und Chloressigsäure gewonnenen und — ohne  
Bezugnahme auf die Phenylsulfohydantoïnsäuren — Phenylcarbodi-  
imidosulfoessigsäure genannten Verbindung, für die er selbst die  
Constitution



angenommen hatte, von Liebermann die Formel



zuertheilt wurde.

Die mit dieser isomere, an das bekannte Phenylsulfohydantoïn  
sich anschliessende Säure wurde auf folgende Weise erhalten.

#### (Ortho-) Phenylsulfohydantoïnsäure.

Mit Zugrundelegung der von Maly <sup>2)</sup> für die Darstellung der  
Sulfohydantoïnsäure gemachten Angaben wurden die berechneten  
Mengen Phenylsulfoharnstoffs und monochloressigsäuren Ammoniums  
in Alkohol auf dem Wasserbade erwärmt. Nach kurzer Zeit beginnt  
die Abscheidung mikroskopischer, zu Flocken vereinter Nadelchen  
aus der vorher klaren Lösung, und die ganze Flüssigkeitsmenge wird  
schnell so dicht mit der neuen Materie angefüllt, dass man durch  
Hinausschleudern der Substanz beim Entweichen der Alkoholdämpfe  
leicht Verluste erleidet, — es wurde deshalb filtrirt und das Filtrat von  
neuem erwärmt und wie vorher behandelt. Die Ausbeute ist der  
Theorie entsprechend.

Das Product ist nicht oder nur spurenweise löslich in Wasser,  
Alkohol, Aether, Petroleumäther, Benzol und Toluol, etwas löslich  
in Schwefelkohlenstoff, dagegen löst es sich verhältnissmässig leicht  
in Säuren und Basen; bei 100° getrocknet bildet es eine leichte,  
voluminöse Masse, und beim Erhitzen zersetzt es sich, ohne zu  
schmelzen.

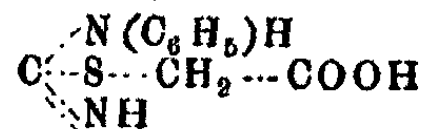
Zur Verwendung für die Analyse wurde der Körper, da mit  
reinen Ausgangsmaterialien gearbeitet war, nur mit Wasser und Al-

<sup>1)</sup> Jäger, Journ. pract. Chemie 1877 [2] 16, 17 ff. Der immerhin nur  
bedingungsweise Zusammenhang dieser Säure mit dem von mir dargestellten Sulfo-  
hydantoïn musste mir entgehen, da beide ungefähr gleichzeitig gewonnen waren  
und die Veröffentlichung der von mir erhaltenen Resultate, die bereits im Juli  
druckfertig bereit lagen, nur durch zufällige Umstände erst im Novemberheft dieser  
Berichte statt hatte. (cfr. Liebermann und Lange, diese Berichte XII, 1591,  
Anmerk.; und Liebermann, Ann. Chem. Pharm. 1881, 207, 129.)

<sup>2)</sup> Maly, diese Berichte X, 1850; Ann. Chem. Pharm. 1877, 189, 381.

kohol ausgekocht, um das gebildete Chlorammonium und etwa noch vorhandene Spuren überschüssigen Sulfoharstoffs zu entfernen; die Ergebnisse waren aus:

0.2210g Substanz 0.1056g Wasser, entsprechend 5.30 pCt. Wasserstoff, und 0.4158 g Kohlensäure, entsprechend 51.31 pCt. Kohlenstoff; die Phenylsulfohydantoinsäure



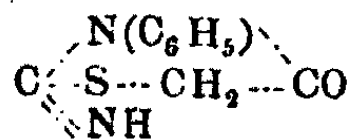
verlangt 4.76 pCt. Wasserstoff und 51.43 pCt. Kohlenstoff.

Da diese Säure in ihrer Darstellungsweise, ihren Eigenschaften und, wie wir weiter sehen werden, in ihren Derivaten sich eng an die von Maly erhaltene Sulfohydantoinsäure anschliesst, so würde für sie vielleicht die Bezeichnung Ortho-Phenylsulfohydantoinsäure zu empfehlen sein, zum Unterschiede von der Jäger'schen Phenylsulfohydantoinsäure, die wohl ihren ursprünglichen Namen Phenylcarbodiimid-sulfoessigsäure kaum beibehalten dürfte.

#### Ortho-Phenylsulfohydantoïn.

Durch Einwirkung von Säuren lassen sich von der Ortho-Phenylsulfohydantoinsäure zweierlei Derivate gewinnen, indem concentrirte oder wasserfreie Säuren einfach wasserentziehend, verdünnte zugleich substituierend auf die Imidgruppe wirken.

Wird die Säure mit Eisessig nur kurze Zeit gekocht und die Lösung dann neutralisirt, so scheiden sich aus der erkalteten Flüssigkeit kleine, glänzende, nach dem Filtriren sich alsbald schwach gelblich färbende Nadeln und Prismen ab, die bei 178° schmelzen; sie bilden ausserdem mit Natronlauge das schön krystallirende, leicht lösliche, für das aus Chloracetanilid und Sulfoharstoff gewonnene Phenylsulfohydantoïn



charakteristische Natriumsalz, so dass die Identität beider ausser Zweifel erscheint <sup>1)</sup>.

Derselbe Körper wurde auch erhalten, wenn die o-Phenylsulfohydantoinsäure mit concentrirtem wässerigen Ammoniak gekocht wurde; durch die Anwesenheit des überschüssigen Ammoniaks wurde der Austritt der NH-Gruppe aus dem Molekül und ihre Substitution durch Sauerstoff, selbst in wässriger Lösung, verhindert, und aus der

<sup>1)</sup> Die seiner Zeit über das Phenylsulfohydantoïn gemachten Angaben möchte ich noch dahin präzisiren, dass es auch in heissem Wasser ziemlich leicht löslich ist; sowohl das früher dargestellte, wie das neuerdings gewonnene Product wurden nach dieser Richtung geprüft.

neutral gemachten, erkalteten Lösung scheidet sich auch in diesem Falle das *o*-Phenylsulfohydantoin schön krystallinisch ab.

#### Phenylsenfölglycolid.

Wendet man statt des Eisessigs verdünnte Salzsäure an und kocht solange, bis eine Probe auf dem Uhrglase Krystalle absetzt, so scheiden sich beim Erkalten lange, durchsichtige, farblose Nadeln ab, die nach nochmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser den Schmelzpunkt  $148^{\circ}$  besitzen und sich in Alkohol, Aether und in concentrirten Säuren und Alkalien lösen.

Die mit der Substanz ausgeführten Analysen ergaben:

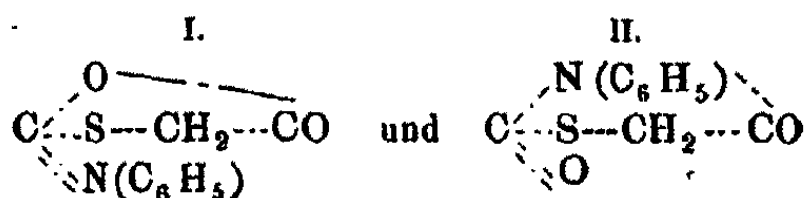
aus 0.1824 g 0.0680 g Wasser, entsprechend 4.14 pCt. Wasserstoff, und 0.3760 g Kohlensäure, entsprechend 56.22 pCt. Kohlenstoff, und aus 0.2352 g bei 758 mm Barom. und  $21.0^{\circ}$  Temperatur ein Volumen von 15.00 ccm, entsprechend 7.53 pCt. Stickstoff,

d. h. die gefundenen Zahlen, sowie die Eigenschaften beweisen, dass die *o*-Phenylsulfohydantoinensäure in das zuerst von Lange <sup>1)</sup> aus Diphenylsulfohydantoin dargestellte Phenylsenfölglycolid übergegangen ist.

	Theorie	Versuch
C	55.96	56.22 —
H	3.63	4.14 —
N	7.25	— 7.53

Ebenso wie aus der Säure lässt es sich auch aus dem *o*-Phenylsulfohydantoin durch Kochen mit verdünnter Salzsäure gewinnen.

Liebermann <sup>2)</sup> hatte sich bezüglich der Constitution desselben nach einigem Schwanken zwischen den beiden, bei seiner Entstehung aus Diphenylsulfohydantoin möglichen, Formeln



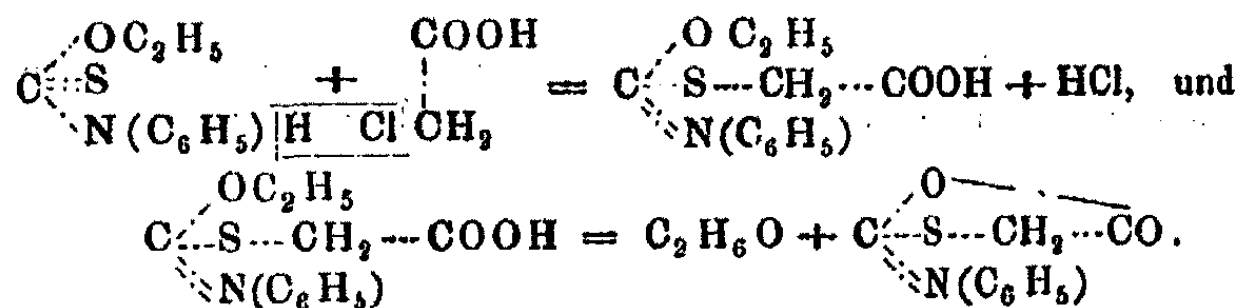
schliesslich definitiv für erstere entschieden, nachdem es ihm im Verein mit Voeltzkow <sup>3)</sup> gelungen war, das Lange'sche Spaltungsproduct auch aus Phenylsulfurethan und Chloressigsäure darzustellen. Die Bildung sollte in diesem Falle nach dem Schema erfolgt sein:

<sup>1)</sup> Lange, diese Berichte XII, 597.

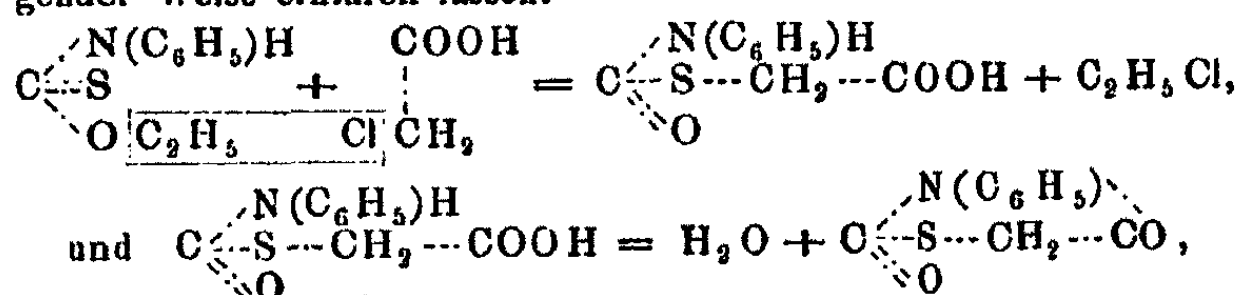
<sup>2)</sup> Liebermann, diese Berichte XII, 1594.

<sup>3)</sup> Liebermann und Voeltzkow, diese Berichte XIII, 277 und Ann. Chem. Pharm. 1881, 207, 138.



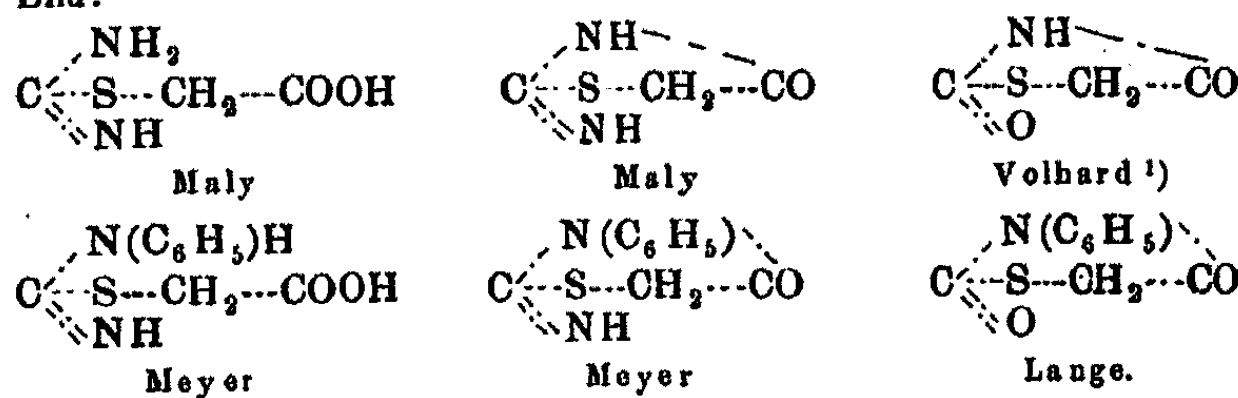


Gleichwohl muss in Anbetracht des Umstandes, dass auch die *o*-Phenylsulfohydantoinsäure und das *o*-Phenylsulfohydantoin sich in das Phenylsenfölglycolid überführen lassen, augenscheinlich auf die zweite der oben angegebenen Formeln zurückgegriffen werden, und die Bildung desselben aus dem Urethan würde sich vielleicht in folgender Weise erklären lassen:



in welchem Falle dann allerdings, da Chloräthyl unter den gebildeten Producten nicht nachgewiesen wurde, bei der mehrere Stunden lang anhaltenden erhöhten Temperatur (150—160°) das Wasser zersetzend auf dasselbe eingewirkt haben müsste.

Die einander entsprechenden Substanzen in der Sulfohydantoinsäure- und *o*-Phenylsulfohydantoinsäure-Reihe geben dann folgendes Bild:



Zum Schluss möchte ich noch darauf hinweisen, dass die Entstehung der Jäger'schen Phenylcarbodiimid-sulfoessigsäure (Phenylsulfohydantoinsäure) aus Rhodanammonium, Anilin und Chloressigsäure, nach den oben vor mir gemachten Angaben, also jedenfalls nicht auf die Einwirkung der Chloressigsäure auf zunächst sich bildenden Phenylsulfoharnstoff zurückzuführen ist, wie Liebermann<sup>2)</sup> an-

<sup>1)</sup> Volhard, Journal für pract. Chemie 1874 [2] IX, 7.

<sup>2)</sup> Liebermann, diese Berichte XII, 1491. — Ann. Chem. Pharm. 1881 207, 122, auch die Note.

nehmen zu dürfen glaubte. Hiergegen sprach von vornherein die verhältnissmässig nur langsam stattfindende Umwandlung des rhodanwasserstoffsauren Anilins in Phenylsulfoharnstoff, während im Gegensatz hierzu die Jäger'sche Reaction sich in wenigen Minuten vollzieht, — zur endgiltigen Entscheidung der Frage habe ich jedoch ausserdem, — da bei den immerhin denkbaren Isomerieverhältnissen die Jäger'sche Säure sich von einem zweiten, in seinen physikalischen Eigenschaften ganz ähnlichen, in seinem chemischen Verhalten verschiedenen, aus Rhodananilin herstellbaren Phenylsulfoharnstoff hätte ableiten können, — auch auf letztere Methode gewonnenen Phenylsulfoharnstoff auf chloraussigsaures Ammonium reagiren lassen: das gebildete Product bestand einzig und allein aus *o*-Phenylsulfohydantoinsäure.

### 312. C. Liebermann: Ueber die Umlagerung des $\beta$ -Naphtochinonanilids in $\alpha$ -Naphtochinonanilid.

[Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.]

In einer Abhandlung über „Naphtochinone verschiedenen Ursprungs“<sup>1)</sup> (diese Berichte XIV, 1310) habe ich ein Anilid des  $\beta$ -Naphtochinons,  $C_{16}H_{11}NO_2$ , beschrieben, welches seitdem von Zincke und Wahl (ebendasselbst S. 1494) bestätigt worden ist.

Zincke und Wahl verfolgten die Verbindung etwas weiter und stellten die bemerkenswerthe Thatsache fest, dass diese Substanz durch Erhitzen mit Eisessig auf  $140^{\circ}$  oder durch längeres Kochen mit Alkohol und Schwefelsäure sich in  $\alpha$ -Naphtochinonanilid umlagert, wobei gleichzeitig auch gewöhnliches Oxynaphtochinon entsteht. Diese Umlagerung hält Zincke für „höchst merkwürdig“ und sie kam ihm „sehr unerwartet“, es scheint ihm „danach sicher“, dass „die Isomerie der beiden Naphtochinone nicht auf eine verschiedene Stellung der Sauerstoffatome zurückgeführt werden kann“, vielmehr etwa Polymerie oder eine eigenthümliche, äthylenoxydartige Bindung des Sauerstoffs vorliege.

Die Annahme des Verhältnisses der einfachen Polymerie zwischen den beiden Naphtochinonen scheint mir jedoch schon dadurch ausgeschlossen, dass das  $\alpha$ -Naphtochinon, wie ich nachgewiesen habe, ein

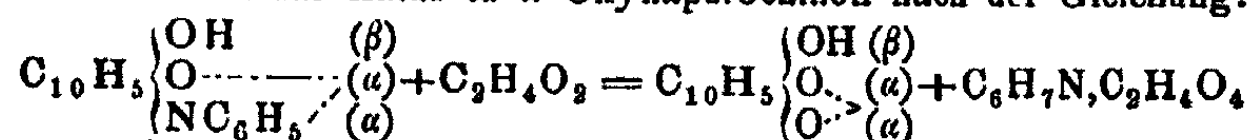
<sup>1)</sup> Die Berechtigung seiner Kritik dieses Titels meiner Abhandlung kann ich Hrn. Groves (s. d. vorstehende Abhandlung p. 1658) nicht zugeben. Für mich handelte es sich in der oben genannten Abhandlung gerade um den Nachweis, dass man  $\beta$ -Naphtochinon (nicht Amidonaphtol) auf verschiedene Weise, namentlich bequem aus gewissen Handelsprodukten, beschaffen kann; zudem liegen auch die Beweise für die Identität der zugehörigen Amidonaphtole grossentheils beim Naphtochinon und dessen Umwandlungsprodukten.

$\alpha$ ,  $\alpha$ -Derivat ist, während das  $\beta$ -Naphtochinon seinen Bildungsweisen nach ein Sauerstoff in der  $\beta$ -Stellung enthält. Das zweite Sauerstoffatom des  $\beta$ -Naphtochinons befindet sich nach meiner Annahme (l. c. S. 1315) in der  $\alpha$ -Stellung, wie das auch die in meinem Laboratorium fortgesetzten, bereits zum Abschluss gekommenen, Versuche zeigen werden.

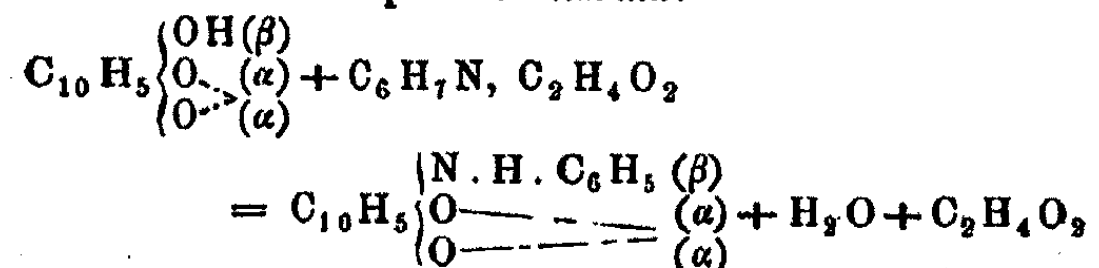
Von der Richtigkeit der Angaben von Zincke, dass  $\beta$ -Naphtochinonanilid in  $\alpha$ -Naphtochinonanilid übergeführt werden kann, habe ich mich durch Wiederholung von Zincke's Versuchen überzeugt. Hätte Hr. Zincke in Folge seiner Beobachtungen die von mir für das

$\beta$ -Naphtochinonanilid (l. c.) begründete Formel  $C_{10}H_5 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ O \cdots \cdots \\ NC_6H_5 \end{array} \right\}^1$

nicht unbeachtet gelassen, so würde ihm die Umwandlung dieser Verbindung in das isomere Derivat des  $\alpha$ -Naphtochinons vielleicht verständlicher geworden sein. Dieser Uebergang lässt sich nämlich ganz gut ohne eigentliche Umlagerung durch zwei nach einander erfolgende Reaktionen erklären. Zuerst spaltet der Eisessig beim Kochen das Anilid in  $\alpha$ -Oxynaphtochinon nach der Gleichung:



und so entsteht das von Zincke als Nebenprodukt aufgefundene gewöhnliche Oxynaphtochinon. In einer zweiten Phase reagirt dann das gebildete Anilinsalz gegen die Hydroxylgruppe des Oxynaphtochinons und bildet  $\alpha$ -Naphtochinonanilid:



Die erste Phase lässt sich für sich bei Anwendung von Eisessig nicht verfolgen, weil wie unten gezeigt wird, dabei immer gleichzeitig auch die zweite Phase statthaben muss. Dagegen erreicht man die Spaltung des  $\beta$ -Naphtochinonanilids in Oxynaphtochinon leicht, wenn man die Substanz kurze Zeit mit reiner Salzsäure kocht. Das Oxynaphtochinon wurde durch das Bariumsalz gereinigt, und zeigte alle Merkmale der reinen Verbindung — gelbrothe Lösung in verdünntem

1) Diese Verbindung betrachte ich so zu Stande gekommen, dass  $NC_6H_5.H$  zuerst für ein Wasserstoff des Naphtalinkerns eintritt, dann aber  $NC_6H_5.H$  ein Wasserstoffatom an einen der Chinonsauerstoffe abtritt, um mit dem anderen die chinon-

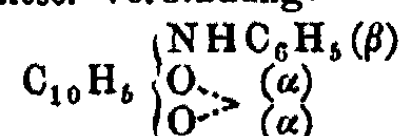
artige Gruppe  $\begin{array}{c} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ NC_6H_5 \end{array}$  zu bilden.

Alkali, Fällung des rothen Natronsalzes durch Alkaliüberschuss, Fällung der stickstofffreien Säure in langen, gelben Krystallnadeln beim Ansäuern heisser, alkalischer Lösungen, Schmelzpunkt der Säure unter Zersetzung bei 190° — so dass eine Analyse überflüssig erschien.

Bezüglich der zweiten Phase habe ich mich gleichfalls durch den direkten Versuch überzeugt, dass Oxynaphtochinon und Anilinsalz unter den von Zincke bei der Umlagerung des  $\beta$ -Naphtochinonanilids eingehaltenen Bedingungen den für diese Phase angegebenen Reaktionsverlauf nehmen. Für den Versuch habe ich reines Oxynaphtochinon aus Martiusgelb verwendet. Man braucht das Oxynaphtochinon nur mit essigsäurem Anilin und Eisessig kurze Zeit aufzukochen, um es in eine rothe Lösung übergeben zu sehen, aus der beim Erkalten die charakteristischen langen, rothen bei 191° schmelzenden, in kaltem Alkali unlöslichen Krystalle des  $\alpha$ -Naphtochinonanilids in reichlicher Menge anschiessen. Fällt man die Mutterlauge mit Wasser, so ist die Ausbeute quantitativ. Die Analyse bestätigte die Verbindung als  $\alpha$ -Naphtochinonanilid, welches sich hier nur nach der für die zweite Phase gegebenen Gleichung bilden kann.

	Gefunden	Berechnet $C_{16}H_{11}NO_7$
C	76.87	77.13 pCt.
H	4.83	4.42 -
N	5.70	5.62 -

Durch diese Entstehungsweise des  $\alpha$ -Naphtochinonanilids wird auch die Constitution dieser Verbindung:



sehr wahrscheinlich.

Mit der Verschiedenartigkeit der Constitution dieser Verbindung von der des  $\beta$ -Naphtochinonanilids erklärt sich auch, warum die  $\alpha$ -Verbindung im Gegensatz zur  $\beta$ -Verbindung sich nicht in kalten Alkalien löst. Und ferner stimmt damit die von mir weiter beobachtete Thatsache überein, dass auch das, aus  $\alpha$ -Naphtochinon und Anilin dargestellte,  $\alpha$ -Naphtochinonanilid leicht in Oxynaphtochinon und Anilin gespalten werden kann.

Diese Reaktion findet alsbald beim Kochen von  $\alpha$ -Naphtochinonanilid mit verdünnter Natronlauge statt, wobei die Substanz allmählich mit orange Farbe in Lösung geht. Das nach kurzem Erhitzen durch Säure ausgefällte Naphtochinon wurde genau in der oben angegebenen Weise mit Sicherheit identificirt. Für die Spaltung des  $\beta$ -Naphtochinonanilids ist dieser Weg dagegen nicht geeignet, weil das Anilid sich mit verdünntem Alkali nur sehr langsam zerlegt, während welcher Zeit das gegen das Kochen mit Alkalien ziemlich empfindliche Oxynaphtochinon

schon weiter verwandelt wird, so dass man wesentlich nur dessen Umsetzungsprodukte aus dieser Reaktion erhält.

Schliesslich hebe ich noch hervor, dass die substituierenden Gruppen in dem  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtochinonanilid sich nach Vorstehendem in demselben Kern wie die Sauerstoffatome befinden, und dass die Auffassung des  $\beta$ -Naphtochinons event. als Doppelketon durch vorstehende Auseinandersetzungen unberührt bleibt.

**313. H. Precht und B. Wittjen: Löslichkeit von Salzgemischen der Salze der Alkalien und alkalischen Erden bei verschiedener Temperatur.**

(Eingegangen am 12. Juli.)

Die bisher von G. J. Mulder, C. v. Bauer, Fr. Rüdorff, und Anderen veröffentlichten Untersuchungen über die Löslichkeit von Salzgemischen beziehen sich fast alle auf eine Temperatur von 15 bis 20° C. Da nun eine eingehendere Untersuchung der Löslichkeitsverhältnisse von Salzgemischen in wässriger Lösung bei steigender Temperatur sowohl wissenschaftliches Interesse beanspruchen, als auch für verschiedene Industriezweige von technischer Bedeutung sein dürften, haben wir diesen Gegenstand in den Kreis unserer Untersuchungen gezogen und geben im Folgenden eine Zusammenstellung der bis jetzt erhaltenen Resultate.

Zur Herstellung der Versuchsproben diente ein Kolben von etwa 1½ L Inhalt, in welchem das Salzgemisch, nachdem es vorher möglichst fein zerrieben, mit dem Wasser über einer grossen Spiritusflamme langsam erwärmt und dabei durch Schütteln fortwährend in starker Bewegung erhalten wurde. Ein in die Flüssigkeit eingesenktes Thermometer gestattete das Ablesen der Temperatur. Nach unseren Erfahrungen ist eine Bewegung der Flüssigkeit unbedingt nothwendig, da dadurch schnell eine Sättigung für die herrschende Temperatur erzielt und einer leicht eintretenden Uebersättigung der Salzlösung vorgebeugt wird. Bei der jedesmaligen Probenahme wurde die bestimmte Temperatur ungefähr 10 Minuten constant erhalten, welches nach einiger Uebung nicht schwierig ist. Auch muss der Hals des Kolbens möglichst die Temperatur der Flüssigkeit annehmen, damit beim Ausgiessen der Proben eine Abkühlung vermieden wird.

Zur Aufnahme der Versuchsproben, welche bei den unter 70° C. liegenden Temperaturen durch Filtriren vom ungelösten Salze getrennt wurden, dienten Probirrohren mittlerer Grösse, sodass durchschnittlich 20 g der Salzlösung zur Analyse verwandt wurden. Ein Faltenfilter

aus gutem Papier lässt die erwähnte Quantität Salzlösung in wenigen Secunden durchfiltern, sodass während dieser Zeit, da Trichter und Filter vorher im Trockenschranke auf die in Betracht kommende Temperatur erwärmt waren, eine merkliche Abkühlung nicht eintreten konnte. Bei den höheren Temperaturen von 70° bis 100° C. durften die Proben nicht mehr filtrirt werden, da hierbei kaum eine schwache Krystallisation verhindert werden konnte. Wir liessen deshalb die Flüssigkeit, nachdem für eine bestimmte Temperatur die Sättigung erreicht war, einige Minuten klären und hoben dann mittelst einer, an einem Kupferdrahte befestigten Probirröhre die Probe frei von ungelöstem Salze heraus. Diese Manipulation führt bei Salzen von niedrigem specifischen Gewicht ebenfalls nur unvollkommen zum Ziele, und muss man in diesem Falle mit einer grossen Quantität Substanz arbeiten, um dadurch den, durch Abkühlung beim Klären hervorgerufenen Fehler möglichst zu verringern.

Die von 10° zu 10° C. genommenen Proben wurden, nachdem die Flüssigkeit erkaltet und somit ein Theil der gelösten Salze auskrystallisirt war, gewogen und alsdann auf ein bestimmtes Volumen (200 ccm) aufgefüllt; 200 ccm waren in allen Fällen für sämtliche Bestimmungen ausreichend.

Alle Versuche wurden nur bei ansteigender Temperatur angestellt, da man in diesem Falle mit Sicherheit auf eine normal gesättigte Lösung rechnen kann. Sämmtliche Salze, welche an und für sich mit Krystallwasser krystallisiren, bilden bekanntlich beim Erkalten der heissen Lösung äusserst leicht übersättigte Lösungen, — die Krystallisation erfolgt langsamer als die Abkühlung der Lösung, deren Zusammensetzung daher nicht der wirklichen Löslichkeit der betreffenden Salze entspricht. Durch heftiges Schütteln bei einer constant erhaltenen Temperatur kann die übersättigte Lösung in die normale übergeführt werden.

Die Löslichkeit zweier Salze ist ausserdem von den relativen, in der Lösung im ungelösten Zustande vorhandenen Mengen der Salze abhängig und zwar bewirkt dasjenige Salz, von welchem die grössere Quantität im ungelösten Zustande vorliegt, eine theilweise Ausscheidung des anderen Salzes aus der Lösung. Diese Erscheinung, welche bereits von Fr. Rüdorff beobachtet wurde und wahrscheinlich auf die Massenwirkung der Salze zurückzuführen ist, tritt bei einigen Salzen in kaum bestimmbar, bei anderen dagegen in erhöhtem Grade hervor. Die dadurch bedingten Differenzen haben wir bisher nicht näher untersucht und geben deshalb bei jeder Versuchsreihe die angewandten Quantitäten der Salze und des Wassers an.

Die für die Löslichkeit eines Salzes gefundenen Zahlen pflegt man in der Regel auf 100 Theile Wasser zu beziehen; alsdann erhält

man für die Löslichkeit eines Salzes, wenn die Zunahme der Löslichkeit der Temperaturzunahme genau proportional ist, den Ausdruck:

$L = A + Bt$ , worin  $L$  die Löslichkeit bei der Temperatur  $t$ ,  $A$  die Löslichkeit bei  $0^\circ$  und  $B$  die Zunahme der Löslichkeit für je  $1^\circ$  Temperaturerhöhung bedeutet. Stellt die Löslichkeitslinie eine Curve dar, so lässt sich dieselbe durch eine empirische Gleichung von der Form  $L = A + B \cdot t + C \cdot t^2 + D \cdot t^3$  ausdrücken.

Die angeführten Gleichungen würden eine complicirte Form annehmen, wenn man nicht die Zahlen auf ein bestimmtes Quantum Wasser, sondern in dem Verhältniss von Salz zu Wasser beide Substanzen durch variable Zahlen ausdrücken und die Summe derselben mit 100 bezeichnen würde.

In der Technik ist es aber in den meisten Fällen nothwendig zu wissen, wieviel Salz in einem Gewichtstheile resp. Volumen, bei Berücksichtigung des specifischen Gewichtes, Salzlösung enthalten ist, und geben wir deshalb die gefundenen Zahlen meistens in Procenten an.

#### Löslichkeit eines Salzgemisches aus Chorkalium und Chlornatrium.

Rüdorff bestimmte die Löslichkeit dieses Salzgemisches in Wasser bei  $18.8^\circ$  C. und fand, dass 100 Theile Wasser von der angegebenen Temperatur 15.7 Theile Chorkalium und 29.9 Theile Chlornatrium lösen. In Ergänzung der bisherigen Bestimmungen untersuchte J. Schönach<sup>1)</sup> die Löslichkeitsverhältnisse bei den verschiedenen Temperaturen zwischen  $0^\circ$  und  $100^\circ$  C. und leitete für die Löslichkeit der Summe beider Salze folgende Gleichung ab:

$$L = 39.7468 + 0.23654 t.$$

Die Werthe jedes einzelnen Salzes werden alsdann nach den Interpolationsgleichungen:

$$\begin{aligned} \text{KCl} &= 11.7736 + 0.15132 t + 0.00115934 t^2, \\ \text{NaCl} &= 27.9732 + 0.08522 t - 0.00115934 t^2 \end{aligned}$$

berechnet; die Löslichkeitslinien bilden Curven.

Nach obiger Gleichung erhält man für Chlornatrium bei niedriger Temperatur bis zu  $40^\circ$  C. eine steigende und bei höherer Temperatur eine sinkende Linie, wie folgende Zahlen veranschaulichen:

<sup>1)</sup> Wien. Anz. 1879, 236 (die Original-Abhandlung stand uns leider nicht zur Verfügung) wir entnahmen diese Notiz aus d. chem. Centralblatt 1880, p. 20.

Temperatur	Löslichkeit für Na Cl in 100 Theilen H <sub>2</sub> O
10° C.	28.71
20 -	29.21
30 -	29.48
40 -	29.52
50 -	29.33
60 -	28.91
70 -	28.25
80 -	27.37
90 -	26.26
100 -	24.90

Unsere Versuchsergebnisse stimmen mit den Schönach'schen Beobachtungen nicht überein, da die Löslichkeit für Chlornatrium durch eine fast gerade, sich stetig neigende Linie ausgedrückt werden kann. Als Mittel von zwei Versuchsreihen wurden folgende Zahlen erhalten:

Löslichkeit	für K Cl pCt.	für Na Cl pCt.	für K Cl in 100 Theilen H <sub>2</sub> O	für Na Cl in 100 Theilen H <sub>2</sub> O
10° C.	8.8	20.9	12.5	29.7
20° -	10.2	20.3	14.7	29.2
30° -	11.7	19.7	17.2	28.7
40° -	13.2	19.1	19.5	28.2
50° -	14.7	18.5	22.0	27.7
60° -	16.2	17.9	24.6	27.2
70° -	17.7	17.4	27.3	26.8
80° -	19.2	16.9	30.0	26.4
90° -	20.7	16.4	32.9	26.1
100° -	22.2	15.9	34.7	25.8

Eine Versuchsreihe wurde mit einem Gemische von 800 Theilen Wasser, 462 Theilen Chlorkalium und 325 Theilen Chlornatrium ausgeführt, so dass jedes Salz für sich allein bei 100° C. eine gesättigte Lösung bilden würde. Zu der anderen Versuchsreihe diente dagegen



eine Mischung von 2 Theilen Wasser, 1 Theil Chlorkalium und 1 Theil Chlornatrium; indess wurde eine merkliche Abweichung der Resultate, welche durch die angewandten verschiedenen Mischungsverhältnisse bedingt sein könnte, nicht wahrgenommen.

Der Gehalt an Chlorkalium wurde durch Fällung als Kaliumplatinchlorid und das Chlornatrium aus der Chlorbestimmung nach Abzug von Chlorkalium berechnet; das Eindampfen der Lösung, Glühen und Wägen des Rückstandes haben wir, da es weniger vorthailhaft ist, nur selten ausgeführt.

Nach den Untersuchungen von Mulder beträgt die Löslichkeit für Chlorkalium mit zunehmender Temperatur:

	in 100 Theilen H <sub>2</sub> O	KCl in pCt. der Lösung
bei 10° C.	32.6	24.2
20 -	33.4	25.7
30 -	34.7	27.2
40 -	40.1	28.6
50 -	42.8	29.9
60 -	45.5	31.2
70 -	48.3	32.5
80 -	51.0	33.8
90 -	53.8	35.0
100 -	56.6	36.1

Vergleicht man mit diesen Zahlen die Löslichkeitsverhältnisse des Salzgemisches von Chlorkalium und Chlornatrium, so ergibt sich für Chlorkalium, welches durch die Gegeuwart des Chlornatrium bei 10° C. um das 2½ fache in der Löslichkeit verringert wird, fast die gleiche Zunahme (0.25 Theile für 1° C.), während Chlornatrium eine Verminderung der Löslichkeit zeigt. Es erscheint daher von besonderem Interesse, die Löslichkeitszunahme für Chlorkalium zu untersuchen, wenn gleichzeitig ein anderes Salz in constanter Quantität vorhanden ist. Wir haben hierzu eine Chlormagnesiumlösung von verschiedener Concentration gewählt, da die Krystallisation des Chlorkaliums aus Carnallit KCl, MgCl<sub>2</sub>, 6H<sub>2</sub>O die Grundlage der Stassfurter Industrie bildet.

Löslichkeit des Chlorkaliums in einer Chlormagnesiumlösung von:

	30.0 pCt.	21.2 pCt.	15.0 pCt.	11.0 pCt.
10° C.	1.9 pCt.	5.3 pCt.	9.9 pCt.	14.3 pCt.
20° -	2.6 -	6.5 -	11.3 -	15.9 -
30° -	3.4 -	7.6 -	12.7 -	17.5 -
40° -	4.2 -	8.8 -	14.2 -	19.0 -
50° -	5.0 -	10.0 -	15.6 -	20.5 -
60° -	5.8 -	11.2 -	17.0 -	21.9 -
70° -	6.5 -	12.4 -	18.3 -	23.2 -
80° -	7.3 -	13.6 -	19.5 -	24.5 -
90° -	8.1 -	14.7 -	20.8 -	25.8 -
100° -	8.9 -	15.9 -	22.1 -	27.1 -
Durchschnittliche Zunahme für 1° C.	0.79 pCt.	1.19 pCt.	1.35 pCt.	1.39 pCt.

Die durchschnittliche Löslichkeitszunahme von reinem Chlorkalium in Wasser, beträgt für 1° C. = 1.31 pCt.; man ersieht demnach aus obiger Tabelle, dass Chlorkalium in einer 10 bis 20 procentigen Chlormagnesiumlösung eine grössere Löslichkeitszunahme besitzt, obgleich dieses Salz in derselben Lösung bei gewöhnlicher Temperatur verhältnissmässig schwer löslich ist.

Die angewandte Chlormagnesiumlösung war aus der Endlauge der Chlorkaliumfabrikation dargestellt; sie war vollkommen frei von Magnesiumsulfat und erhielt in der Concentration von 10 pCt. 0.13 pCt. Chlornatrium, von 20 pCt. 0.26 und von 30 pCt. 0.40 pCt. Chlornatrium. Der angegebene Chlormagnesiumgehalt ist bei der Anfangstemperatur (10° C.) ermittelt, für die höhere Temperatur verringert sich derselbe, entsprechend der Abnahme von Wasser und der Zunahme von Chlorkalium, wie bei der Angabe in Procenten durch Rechnung gefunden wird.

Im Anschluss an vorliegende Untersuchungen würde zunächst die Löslichkeitszunahme von Chlornatrium in einer Chlormagnesiumlösung (bei steigender Temperatur) zu ermitteln sein; wir haben indess vorläufig das Salzgemisch von Chlorkalium und Chlornatrium in einer Chlormagnesiumlösung gewählt, worüber bis jetzt eine Versuchsreihe vorliegt.

Löslichkeit von Chlorkalium und Chlornatrium in einer  
20 procentigen Chlormagnesiumlösung.

	K Cl	Na Cl
10° C.	4.2 pCt.	5.7 pCt.
20° -	5.1 -	5.8 -
30° -	6.0 -	5.9 -
40° -	6.9 -	6.0 -
50° -	7.9 -	6.1 -
60° -	8.9 -	6.3 -
70° -	9.9 -	6.4 -
80° -	10.9 -	6.6 -
90° -	11.9 -	6.7 -
100° -	13.0 -	6.9 -

Diese Tabelle zeigt durch die Gegenwart des Chlormagnesiums ein anderes Verhalten der Combination von Chlorkalium und Chlornatrium, welches besonders durch die Löslichkeitszunahme des letzteren Salzes charakterisirt wird. Das Resultat stimmt mit den Erfahrungen der Chlorkaliumfabrikation aus Carnallit überein, bei welcher stets ein Gemenge von Chlorkalium und Chlornatrium auskrystallisirt, während bei Abwesenheit von Chlormagnesium durch einmalige Krystallisation reines Chlorkalium resultirt. Mit grosser Wahrscheinlichkeit ist zu erwarten, dass in einer verdünnten Chlormagnesiumlösung die Salzcombination von Chlorkalium und Chlornatrium ein gleiches Verhalten zeigt wie in reinem Wasser, d. h. eine Löslichkeitsabnahme des Chlornatrium mit steigender Temperatur; es bleibt deshalb die Frage zu entscheiden: bei welcher Concentration der Chlormagnesiumlösung ist der Chlornatriumgehalt mit zunehmender Temperatur constant und in welchem Maasse wächst das Steigungsverhältniss des Chlornatriums mit zunehmender Concentration der Chlormagnesiumlösung.

Bei der Fabrikation von Kaliumsulfat durch Zersetzung von Kaliummagnesiumsulfat mittelst Chlorkalium muss stets mit einem Ueberschuss des letzteren operirt und die Trennung vom Kaliumsulfat in wässeriger Lösung vorgenommen werden, daher erscheint uns eine Untersuchung der Löslichkeit dieser Salzcombination erwünscht, deren Resultate wir in folgender Tabelle mittheilen:

	KCl pCt.	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pCt.	KCl in 100 Theilen H <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> in 100 Theilen H <sub>2</sub> O
10° C.	23.4	1.00	30.9	1.32
20° -	24.8	1.06	33.4	1.43
30° -	26.2	1.14	36.1	1.57
40° -	27.6	1.20	38.7	1.68
50° -	28.9	1.27	41.3	1.82
60° -	30.1	1.33	43.8	1.94
70° -	31.3	1.39	46.5	2.06
80° -	32.5	1.47	49.2	2.21
90° -	33.7	1.54	52.0	2.38
100° -	34.7	1.61	54.5	2.53

Benutzt wurde eine Mischung von 800 Theilen Wasser, 453 Theilen Chlorkalium und 210 Theilen K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Der grosse Ueberschuss an Kaliumsulfat bleibt fast vollständig ungelöst, und die Löslichkeit des Chlorkaliums ist annähernd dieselbe wie in reinem Wasser.

Löslichkeit eines Salzgemisches aus Chlorbaryum  
und Chlornatrium.

	BaCl <sub>2</sub> pCt.	NaCl pCt.	BaCl <sub>2</sub> in 100 Theilen H <sub>2</sub> O	NaCl in 100 Theilen H <sub>2</sub> O	BaCl <sub>2</sub> in H <sub>2</sub> O pCt.
10° C.	2.5	24.80	4.1	33.9	25.0
20° -	3.0	24.5	4.1	33.8	26.4
30° -	3.6	24.3	5.0	33.7	27.7
40° -	4.5	24.0	6.3	33.6	29.0
50° -	5.5	23.7	7.9	33.5	30.3
60° -	6.7	23.4	9.7	33.5	31.6
70° -	8.1	23.1	11.7	33.6	33.0
80° -	9.4	22.8	13.9	33.6	34.3
90° -	10.6	22.5	15.9	33.6	35.7
100° -	11.8	22.2	17.9	33.6	37.0

Wenn man die fast gleiche Löslichkeit der einzelnen Salze bei gewöhnlicher Temperatur berücksichtigt, so muss die geringe Löslichkeit des Baryumchlorid in einer gesättigten Lösung von Chlornatrium besonders hervorgehoben werden.

Auch der Charakter der Löslichkeitslinie für Baryumchlorid wird durch die Gegenwart von Chlornatrium wesentlich modificirt; während die Löslichkeit des Baryumchlorid für sich allein eine gleichmässig ansteigende Linie darstellt, — die Differenzen von 10° zu 10° C. schwanken von 1.3 bis 1.4 pCt. — bildet die Löslichkeitslinie für Baryumchlorid bei Gegenwart von Chlornatrium eine Curve; die Differenz von 10° zu 10° beträgt hier bei niedriger Temperatur 0.5 pCt., steigt aber bei höherer Temperatur nach und nach bis zu 1 pCt.

In einer verdünnten Chlornatriumlösung zeigt Chlorbaryum eine entsprechend verminderte Löslichkeit, welche jedoch, wie aus folgender Tabelle ersichtlich, fast in gleicher Weise ansteigt, wie die Löslichkeitslinie des Baryumchlorid ohne Gegenwart anderer Salze.

	Ba Cl <sub>2</sub> pCt.	Na Cl pCt.	Ba Cl <sub>2</sub> in 100 Theilen H <sub>2</sub> O	Na Cl in 100 Theilen H <sub>2</sub> O
10° C.	16.2	7.40	21.2	9.8
20° -	17.4	7.33	23.1	-
30° -	18.7	7.26	25.2	-
40° -	20.1	7.18	27.6	-
50° -	21.5	7.10	30.1	-
60° -	23.0	6.95	32.9	-
70° -	24.6	6.70	35.9	-
80° -	26.3	6.50	39.1	-
90° -	27.9	6.30	42.4	-

Die Löslichkeitsversuche haben wir auch auf solche Salzcombinationen ausgedehnt, welche in wässriger Lösung eine theilweise Zersetzung erleiden und beabsichtigen die Resultate im Zusammenhang mit neuen Untersuchungen in der nächsten Mittheilung zu veröffentlichen.

Neu-Stassfurt, Juli 1881.

**314. H. B. Hill und C. W. Andrews: Ueber Dibromacrylsäure.**

[Mitgetheilt von H. B. Hill.]

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

Vor einiger Zeit haben Michael und Norton die aus der  $\beta$ -Monobromacrylsäure von Tollens und Wagner zu erhaltende Isobrompropionsäure beschrieben<sup>1)</sup>, und am Schluss ihrer Mittheilung die Bildung einer Dibromacrylsäure aus derselben durch Bromwasserstoffabspaltung erwähnt. Schon vor der Veröffentlichung dieser Arbeit hat Hr. Michael mir die Resultate derselben freundlichst mitgetheilt, mit der Bemerkung, dass er auf das weitere Studium dieser Dibromacrylsäure verzichten werde, wenn es mich interessiren sollte, dieselbe näher kennen zu lernen. Die kurz darauf angefangene Untersuchung zeigte alsbald, dass diese Säure der Dibromacrylsäure aus Mucobromsäure auffallend ähnlich war; um die Identität der beiden Säuren genau feststellen zu können, müsste jedoch diese letztere auch einer sorgfältigeren Untersuchung unterworfen werden, da O. R. Jackson und ich dieselbe noch nicht rein unter den Händen hatten und damals auf das weitere Studium derselben verzichten zu müssen glaubten.

Im siebenten Hefte dieser Berichte XIV steht ein Referat über eine Arbeit von Mauthner und Suida, die wohl die Mittheilung von Michael und Norton übersehen haben, in welcher sie unter anderem die Ueberführung der bei 93° schmelzenden Tribrompropionsäure in eine Dibromacrylsäure beschrieben und die Identität derselben mit der von O. R. Jackson und mir dargestellten Säure behaupteten. Die Originalabhandlung habe ich noch nicht zu Gesicht bekommen; nach dem erwähnten Referat zu urtheilen, scheinen jedoch die angeführten Thatsachen keineswegs hinreichend zu sein, um die Identität der beiden Säuren zu beweisen. Ich erlaube mir also, die Resultate, welche Hr. Andrews bei der Untersuchung der in Frage stehenden Dibromacrylsäure erhalten hat, der Gesellschaft vorzulegen.

Die Tribrompropionsäure wurde nach den Angaben von Michael und Norton dargestellt. Zu ihrer Ueberführung in Dibromacrylsäure wurde es zweckmässig gefunden, dieselbe in der berechneten Menge titrirten Barytwassers aufzulösen, längere Zeit in der Kälte stehen zu lassen und die auf diese Weise erhaltene Lösung des dibromacrylsäuren Baryts zur Krystallisation einzudampfen. Das umkrystallisirte Barytsalz wurde mit Salzsäure zersetzt und die Säure mit Aether ausgeschüttelt. Zu ihrer Reinigung wurde sie in das saure Kaliumsalz übergeführt und dieses aus heissem Wasser umkrystallisirt. Die

<sup>1)</sup> Amer. Chem. Journ. II, 17.

daraus gewonnene Säure schmolz bei 85—86° und gab bei der Analyse die von einer Dibromacrylsäure geforderten Zahlen:

	Ber. für $C_3H_2Br_2O_2$	Gefunden	
C	15.65	15.79	— pCt.
H	0.87	1.00	— -
Br <sub>2</sub>	69.56	69.72	69.84 -

Die Löslichkeit der Säure in kaltem Wasser wurde nach V. Meyer bestimmt. 100 Theile der bei 18° gesättigten Lösung enthielten nach zwei Bestimmungen 4.95 und 4.97 Theile der Säure.

Das aus heissem Wasser umkrystallisirte, an der Luft getrocknete Barytsalz enthielt noch ein Molekül Wasser, welches es nur langsam bei 100° verlor.

	Berechnet für $Ba(C_3HBr_2O_2)_2 \cdot H_2O$	Gefunden	
Ba	22.35	22.56	22.19 22.40 pCt.
H <sub>2</sub> O	2.94	2.96	3.02 — -

100 Theile der bei 18° gesättigten Lösung enthielten 5.89 Theile des wasserfreien Salzes.

Das Calciumsalz krystallisirte aus heissem Wasser in langen Nadeln, die, an der Luft getrocknet, drei Moleküle Wasser enthielten.

	Berechnet für $Ca(C_3HBr_2O_2)_2 \cdot 3H_2O$	Gefunden	
H <sub>2</sub> O	9.78	9.29.	9.63 pCt.

In dem trockenen Salze

	Berechnet für $Ca(C_3HBr_2O_2)_2$	Gefunden
Ca	8.03	8.06 pCt.

Das in Blättchen krystallisirende Kaliumsalz war wasserfrei.

	Berechnet für $KC_3HBr_2O_2$	Gefunden
	14.58	14.62 pCt.

Um die Identität dieser Säure mit der aus der Mucobromsäure gewonnenen deutlich hervortreten zu lassen und um zugleich die älteren Angaben von O. R. Jackson und mir zu berichtigen, bezw. zu vervollständigen, möchte ich einige Resultate einer neueren Untersuchung dieser Säure hier folgen lassen.

O. R. Jackson und ich haben die Säure aus dem Barytsalze gewonnen und bei der Analyse derselben fast 1 pCt. zu viel Brom gefunden. Da wir bei der Analyse des lufttrocknen Barytsalzes von verschiedenen Darstellungen immer Zahlen erhielten, die genau auf ein wasserfreies Salz stimmten, so haben wir an seiner Reinheit kaum gezweifelt und glaubten den kleinen Gewichtsverlust, welcher beim Erhitzen erst bei 100° stattfand, einer langsamen Zersetzung des Salzes zuschreiben zu dürfen. Die Ursache des zu hohen Brom-

gehalts der daraus gewonnenen Säure wäre alsdann in der nachfolgenden Behandlung zu suchen.

Später habe ich mich dennoch überzeugt, dass dieses Salz noch nicht rein war, obwohl seine Zusammensetzung auch nach lange fortgesetztem Umkrystallisiren kaum merklich geändert werden konnte. Da die schwerlöslichen Blei- und Silbersalze sich zur Reinigung der Säure ebenso unvorthelhaft erwiesen, wählte ich das schön krystallisirende saure Kaliumsalz, welches durch Vermischen äquivalenter Mengen von Säure und neutralem Kaliumsalze leicht zu erhalten war. Die aus dem mehrfach umkrystallisirten, in langen Nadeln anschliessenden Salze bereitete Säure schmolz bei 85—86° und gab bei der Analyse genau den richtigen Bromgehalt.

	Berechnet für $C_3H_7Br_2O_2$	Gefunden	
Br	69.56	69.56	69.66 69.60 pCt.

Die Löslichkeit der Säure in kaltem Wasser wurde auch bestimmt. 100 Theile der bei 18° gesättigten Lösung enthielten nach zwei Bestimmungen 4.90 und 4.94 Theile der Säure.

Das aus der reinen Säure dargestellte Barytsalz konnte an seinen äusseren Eigenschaften von dem direkt aus der Mucobromsäure gewonnenen nicht unterschieden werden, enthielt jedoch, an der Luft getrocknet, einen etwas kleineren Procentgehalt an Baryum. Die Analyse führte zu der Formel  $Ba(C_3HBr_2O_2)_2 \cdot H_2O$ .

	Berechnet	Gefunden	
Ba	22.35	22.48	22.39 pCt.
$H_2O$	2.94	2.85	3.04 -

100 Theile der bei 18° gesättigten Lösung enthielten nach zwei Bestimmungen 5.82 und 6.00 Theile des wasserfreien Salzes.

Das Bleisalz, welches O. R. Jackson und ich für wasserfrei gehalten haben, enthielt ebenfalls ein Molekül Wasser. Das aus der reinen Säure dargestellte Salz ergab:

	Berechnet für $Pb \cdot (C_3HBr_2O_2)_2 \cdot H_2O$	Gefunden	
Pb	30.31	30.37	30.25 pCt.
$H_2O$	2.64	2.70	2.71 -

Die Analyse der Calcium- und Kaliumsalze gab Zahlen, die genau mit den früher erhaltenen übereinstimmten.

	Berechnet für $Ca \cdot (C_3HBr_2O_2)_2 \cdot 3H_2O$	Gefunden	
$H_2O$	9.78	9.46	9.55 9.68 pCt.

In dem trocknen Salze:

	Berechnet für $Ca \cdot (C_3HBr_2O_2)_2$	Gefunden	
Ca	8.03	8.03	7.99 pCt.



In dem lufttrocknen Kaliumsalze:

	Berechnet für $K \cdot C_3HBr_2O_2$	Gefunden
K	14.58	14.53 14.51 pCt.

Die Uebereinstimmung zwischen den beiden Säuren ist also vollständig.

315. H. B. Hill und C. F. Mabery: Ueber einige tetrasubstituirte Propionsäuren.

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

Wie der Eine von uns schon früher bemerkt hat,<sup>1)</sup> nimmt die aus der Mucobromsäure dargestellte Dibromacrylsäure ein Molekül Brom mit Leichtigkeit auf. Obgleich Bennet mit verdünntem Brom kein Additionsprodukt aus der entsprechenden Dichloracrylsäure darstellen konnte,<sup>2)</sup> fand doch später Andrews in diesem Laboratorium, dass ein solches sich unter Weglassung der Lösungsmittel bei 100° leicht erhalten liess. Das Studium der auf solche Weise zu erhaltenden tetrasubstituirten Propionsäuren haben wir aufgenommen, um möglicherweise Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Struktur der disubstituirten Acrylsäuren zu gewinnen. Es schien uns von besonderer Wichtigkeit, die aus der Dichlor- und Dibromacrylsäure durch Anlagerung von Brom resp. Chlor zu erhaltenden Dichlordibrompropionsäuren darzustellen und genau mit einander zu vergleichen.

Reine, bei 85—86° schmelzende Dichloracrylsäure wurde mit einem Molekül Brom einige Zeit auf 100° erwärmt. Das fast farblose Reaktionsprodukt wurde abgepresst, einige Male aus Schwefelkohlenstoff und schliesslich aus Chloroform umkrystallisirt. Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz gab bei der Analyse Zahlen, die zu der Formel  $C_3H_2Cl_2Br_2O_2$  stimmten.

	Berechnet für $C_3H_2Cl_2Br_2O_2$	Gefunden
C	11.96	11.91
H	0.67	0.90
Cl	23.59	23.77
Br	53.15	52.90
	76.74	76.93

Diese  $\alpha$ -Dichlordibrompropionsäure löst sich leicht in Wasser, Aether oder Alkohol, etwas schwerer in Schwefelkohlenstoff, Chloroform oder Benzol. Sie krystallisirt in gut ausgebildeten, bei 94° bis

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 657.

<sup>2)</sup> Ebendasselbst.

95° schmelzenden Prismen, die dem triklinen System angehören. Die krystallographische Untersuchung dieser Krystalle hat Hr. W. H. Melville freundlichst unternommen. Aus seinem ausführlichen Berichte darüber möchten wir an dieser Stelle Folgendes entnehmen.

Krystalssystem triklinisch.

$$\bar{a} : \bar{b} : c' = 1.034 : 1 : 1.062,$$

$$XY = 91^\circ; XZ = 76^\circ 31\frac{1}{2}'; YZ = 108^\circ 52'.$$

Beobachtete Formen:

$$\{100\}, \{010\}, \{001\}, \{101\}, \{10\bar{1}\}, \{011\}, \{0\bar{1}\bar{1}\}, \{110\}, \{1\bar{1}0\}.$$

Das Silbersalz fällt auf Zusatz von salpetersaurem Silber zu einer wässrigen Lösung der Säure in flachen, gezackten Nadeln nieder, die sich leicht beim Erwärmen zersetzen. Das über Schwefelsäure getrocknete Salz ergab:

	Berechnet für $\text{Ag C}_3\text{HCl}_2\text{Br}_2\text{O}_2$	Gefunden
Ag	26.46	26.23 pCt.

Das leichtlösliche Barytsalz haben wir durch freiwilliges Verdunsten seiner wässrigen Lösung in langen Nadeln erhalten, die, an der Luft getrocknet, nichts an Gewicht über Schwefelsäure verlieren.

	Berechnet für $\text{Ba}(\text{C}_3\text{HCl}_2\text{Br}_2\text{O}_2)_2$	Gefunden
Ba	18.59	18.58 pCt.

Beim Erwärmen mit Wasser wird dieses Salz leicht zersetzt.

Bei zerstretem Lichte nimmt die Dibromacrylsäure Chlor nur sehr langsam auf, und es bilden sich dabei ölige Nebenprodukte, welche die Reinigung der gebildeten Dichlordibrompropionsäure bedeutend erschweren. In direktem Sonnenlichte dagegen findet die Reaktion rasch und glatt bei etwa 100° statt. Man leitet einen kräftigen Chlorstrom in die reine, geschmolzene Dibromacrylsäure ein, bis sie bei 100° wieder fest wird und krystallisiert das gut abgepresste Produkt aus Schwefelkohlenstoff und später aus Chloroform um.

Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz zeigte die Zusammensetzung einer Dichlordibrompropionsäure

	Berechnet für $\text{C}_3\text{H}_2\text{Cl}_2\text{Br}_2\text{O}_2$	Gefunden
C	11.96	12.12 pCt.
H	0.67	0.92 -
Cl	23.59	23.37 -
Br	53.15	53.21 -

Diese  $\beta$ -Dichlordibrompropionsäure löst sich leicht in Wasser, Alkohol oder Aether, etwas schwerer in Schwefelkohlenstoff, Benzol oder Chloroform. Sie krystallisiert in gut ausgebildeten, bei 118—120° schmelzenden Prismen, die dem monoklinen System angehören. Diese

Krystalle hat Hr. W. H. Melville gütigst gemessen und dabei folgendes erhalten:

Krystallsystem monoklinisch:

$$a : b : c = 2.393 : 1 : 1.731$$

$$x z = 46^{\circ} 9'$$

Beobachtete Formen:  $\{100\}$ ,  $\{110\}$ ,  $\{111\}$ ,  $\sigma\{102\}$ .

Das Silbersalz fällt auf Zusatz von salpetersaurem Silber zu einer wässrigen Lösung der Säure in dicken Nadeln nieder, die sich beim Erwärmen leicht zersetzen. Das über Schwefelsäure getrocknete Salz ergab:

Berechnet für $\text{Ag C}_3\text{HCl}_2\text{Br}_2\text{O}_2$	Gefunden
Ag 26.46	26.31 pCt.

Das in Wasser leicht lösliche Barytsalz krystallisirt in Nadeln, die, an der Luft getrocknet, noch zwei Moleküle Wasser über Schwefelsäure verlieren.

Berechnet für $\text{Ba}(\text{C}_3\text{HCl}_2\text{Br}_2\text{O}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Gefunden
$\text{H}_2\text{O}$ 4.66	4.35 4.74 pCt.

In dem getrockneten Salze:

Berechnet für $\text{Ba} \cdot (\text{C}_3\text{HCl}_2\text{Br}_2\text{O}_2)_2$	Gefunden
Ba 18.59	18.69 pCt.

Beim Erwärmen einer wässrigen Lösung dieses Salzes entwickelt sich Kohlensäure und es bildet sich neben Chlorbaryum ein farbloses Oel, welches ohne Zweifel ein Dibromchloräthylen ist. Ein daraus in kleiner Menge dargestelltes Dibromid gab Zahlen, die annähernd auf die Formel  $\text{C}_2\text{HClBr}_4$  stimmten.

Die vorstehenden Thatsachen beweisen, dass die sich aus der Dichlor- und Dibromacrylsäure bildenden Dichlordibrompropionsäuren durchaus verschieden sind.

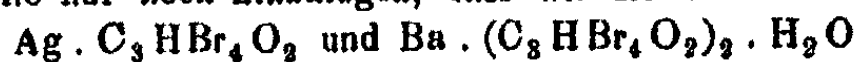
Wird Dibromacrylsäure in Chloroform gelöst und ein Molekül Brom hinzugefügt, so scheidet sich nach einiger Zeit eine bei  $125^{\circ}$  schmelzende Tetrabrompropionsäure in schönen Prismen aus, welche dem triklinen System angehören.

Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz ergab:

Berechnet für $\text{C}_3\text{HBr}_4\text{O}_2$	Gefunden
C 9.23	9.14
H 0.51	0.58
Br 82.04	82.28

Da in neuerer Zeit die Bildung von Tribromäthylen aus dieser Säure beim Erwärmen ihrer Salze mit Wasser, sowie ihre Ueberführung in die bei  $118^{\circ}$  schmelzende Tribromacrylsäure auch von ande-

rer Seite beobachtet und beschrieben worden ist,<sup>1)</sup> möchten wir an dieser Stelle nur noch hinzufügen, dass wir die Salze



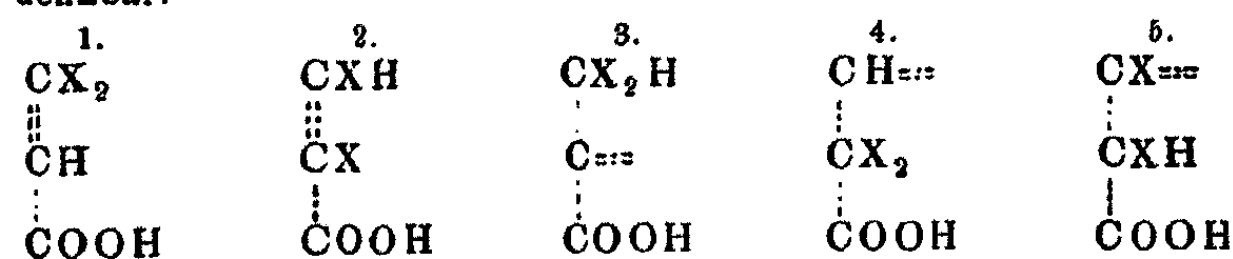
dargestellt haben.

Die Untersuchung der tetrasubstituirten Propionsäuren wird fortgesetzt<sup>2)</sup>.

### 316. H. B. Hill: Zur Struktur der disubstituirten Acrylsäuren.

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

Für die disubstituirten Acrylsäuren sind nur folgende Formeln denkbar:



Dass die zweite Formel den aus der Mucochlor- und Mucobromsäure dargestellten Säuren nicht zukommen kann, wird durch die Bildung von zwei verschiedenen Dichlordibrompropionsäuren, durch die Anlagerung von Brom an die Dichloracrylsäure und von Chlor an die Dibromacrylsäure bewiesen. Andererseits werden durch die Beziehungen der Dibromacrylsäure zu zwei verschiedenen Tribrompropionsäuren die Formeln 3, 4 und 5 ebenfalls ausgeschlossen. Diese Dibromacrylsäure wird nämlich aus der bei 93° schmelzenden Tribrompropionsäure durch Bromwasserstoffabspaltung gebildet und geht beim Erhitzen mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure in eine verschiedene, bei 118° schmelzende Tribrompropionsäure<sup>3)</sup> über. Es bleibt aber für die fraglichen disubstituirten Acrylsäuren nur die erste Formel übrig.

Obwohl ich an der Verschiedenheit der aus Chloralid und aus Mucochlorsäure dargestellten Dichloracrylsäuren kaum zweifeln konnte,

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 996.

<sup>2)</sup> Es ist mir unbegreiflich, wie die Herren Mauthner und Suida sich berechtigt fühlen konnten, die Untersuchung der von ihnen dargestellten Dibromacrylsäure fortzusetzen, nachdem sie die Identität derselben mit der von O. R. Jackson und mir beschriebenen Säure bewiesen zu haben glaubten. Ich möchte die genannten Herren auch darauf aufmerksam machen, dass ich die von ihnen beschriebene Tribromacrylsäure schon vor zwei Jahren, freilich auf andere Weise, dargestellt habe (diese Berichte XII, 660), und dass die Resultate einer näheren Untersuchung derselben von C. F. Mabery in den Proceedings of the American Academy (XVI, 216) zu finden sind.

<sup>3)</sup> Diese Säure wird jetzt in diesem Laboratorium näher untersucht.

suchte ich doch einen noch strengeren Beweis dieser Verschiedenheit durch die Darstellung von messbaren Krystallen der letzteren Säure zu ermöglichen. Solche Krystalle habe ich auch durch langsames Abkühlen einer warmen, etwas verdünnten Lösung in Chloroform erhalten. Eine Messung dieser Krystalle, welche ich der Freundlichkeit des Hrn. W. H. Melville verdanke, zeigte, dass sie zwar dem monoklinen System angehören, von der Säure von Wallach jedoch ganz verschieden sind.

Es ist also einleuchtend, dass in einer der in Betracht kommenden Reaktionen eine Molekularumlagerung eingetreten ist. Obschon in diesem Falle eine solche Umlagerung durch die Einwirkung von Halogenen und Haloïdsäuren ohne Zweifel hervorgebracht werden kann, so dürfte man doch die Möglichkeit derselben unter den Bedingungen, bei welchen die Reduktion des Chloralids stattfindet, auch nicht als ausgeschlossen betrachten. In dieser Beziehung möchte ich nur bemerken, dass die Dichloracrylsäure von Wallach der Dibromacrylsäure von Fittig und Petri, welche, wie ich nachgewiesen habe,<sup>1)</sup> sich aus der Brompropionsäure durch Bromwasserstoffanlagerung leicht erhalten lässt, in manchen Beziehungen auffallend ähnlich ist.

Wenn auch der Schluss, dass die Formel  $CX_2 = CH \cdot COOH$  den beiden aus der Mucochlor- resp. Mucobromsäure dargestellten Säuren angehört, kaum vermeidlich erscheint, so werde ich doch einen direkteren Beweis dafür zu bringen versuchen.

Harward College, Cambridge, den 3. Juni 1881.

### 317. O. Hesse: Ueber Cinchamidin.

(Eingegangen am 13. Juli.)

Aus der wässrigen Mutterlauge, welche bei der Reinigung des Homocinchonidinsulfats resultirte, habe ich ein neues Alkaloid abscheiden können, das im Folgenden unter dem Namen Cinchamidin näher beschrieben werden soll. Die in dieser Mutterlauge enthaltenen Alkaloïde wurden zunächst mit Ammoniak niedergeschlagen und dann wiederholt aus kochendem Alkohol umkrystallisirt, hierauf in überschüssiger Salzsäure gelöst und mit neutralem Natriumtartrat fraktionirt gefällt. Dabei stieg der Schmelzpunkt der niederfallenden Basen von  $205^{\circ}$  auf  $215^{\circ}$ . Die letzten ausfallenden Partien bestanden im Wesentlichen aus Cinchamidin, allerdings gemischt mit einer andern basischen Substanz, deren Beseitigung mir anfangs viel Schwierigkeiten

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 660.

bereitete. Später habe ich aber auch diese Schwierigkeiten überwunden, indem ich einfach die nahezu gereinigte Base in schwefelsaurer Lösung mit Kaliumpermanganatlösung behandelte, wodurch das Cinchamidin nicht angegriffen, die Beimengung aber rasch zerstört wird. In der Regel genügte zu dieser Reinigung nur wenige Tropfen der Permanganatlösung. Alsdann wurde das Alkaloid mit Ammoniak niedergeschlagen und aus verdünntem, kochendem Alkohol umkrystallisirt.

Das Cinchamidin wird auf solche Art in farblosen Blättchen und platten Nadeln, aus starkem Alkohol in kurzen, dicken Prismen erhalten. Es löst sich sehr schwer in Aether, ziemlich leicht in kaltem Alkohol, leicht in Chloroform, nicht in Wasser. Seine alkoholische Lösung reagirt basisch und wird von Salz- oder Schwefelsäure neutralisirt. Es ist linksdrehend; bei  $t = 15$  und  $p = 2$  in 97 volumprocentigem Alkohol wurde  $[\alpha]_D = -98.4^\circ$  gefunden. In saurer Lösung ist  $[\alpha]_D$  grösser. Seine Lösung in überschüssiger verdünnter Schwefelsäure zeigt weder für sich Fluorescenz, noch giebt sie mit Chlor und Ammoniak grüne Färbung.

Das Cinchamidin krystallisirt wasserfrei und schmilzt bei  $230^\circ \text{C}$ . (uncorr.). Es ist nach  $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}$  zusammengesetzt:

	Berechnet	Gefunden		
C	77.41	77.32	77.14	77.38
H	8.38	8.32	8.40	8.23

Mit den Säuren bildet es meist hübsch krystallisirende Salze. Näher untersucht wurden das Chlorhydrat,  $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ , welches in derben, rhombischen Prismen krystallisirt, das neutrale Tartrat,  $(\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O})_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ , das farblose Prismen bildet, die in kaltem Wasser sehr schwer, leichter in heissem Wasser löslich sind, und die Chloroplatinate  $(\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O})_2 \cdot \text{PtCl}_6\text{H}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{PtCl}_6\text{H}_2$ . Ersteres Salz bildet einen blaugelben, amorphen Niederschlag, das letztere Salz dagegen glänzende, orangefarbene, wasserfreie Blättchen. Bei der Analyse des sauren Chloroplatinats wurde gefunden:

	Gefunden				Berechnet	
Pt	27.24	27.04	27.13	27.01	27.16	27.08
C	—	—	—	—	32.99	33.33
H	—	—	—	—	4.06	3.88

Wie hieraus ersichtlich, ist das Cinchamidin gleich dem Cinchonidin und Homocinchonidin eine zweisäurige Base.

Es krystallisirt mit den genannten Basen zusammen, wodurch deren Schmelzpunkte erhöht werden. Beispielsweise schmilzt ein Gemisch von 9 Theilen Homocinchonidin und 1 Theil Cinchamidin bei etwa  $209^\circ \text{C}$ .

Keinen Einfluss hat dagegen sein Sulfat auf die Form des Homocinchonidinsulfat. Da beide Sulfate anscheinend die gleiche Löslichkeit besitzen, so ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass das Homocinchonidinsulfat, wie es in den Handel kommt, bisweilen etwas Cinchamidinsulfat enthält. Der therapeutische Werth des Homocinchonidinsalzes wird jedoch dadurch nicht alterirt.

Häufiger und in grösserer Menge ist das Cinchamidin in dem käuflichen „Cinchonidin purum“ enthalten, da zu dessen Darstellung wohl die Mutterlaugen von Cinchonidin sulfuric. sowohl, wie von Homocinchonidin sulfuric. herangezogen werden<sup>1)</sup>. Daraus erklärt es sich wohl auch, dass das „Cinchonidin“ von Claus und Dannenbaum, welches nach Claus' Meinung die Natur in ihrer Laune producirt haben soll, bei der Analyse Werthe gab, welche sich den entsprechenden nach der Formel  $C_{20}H_{26}N_2O$  berechneten Werthen bedeutend nähern. In einer früheren Mittheilung<sup>2)</sup> habe ich schon darauf hingewiesen, dass das „Cinchonidin“ dieser Analytiker ein Gemisch gewesen sei, was bekanntlich später von Claus<sup>3)</sup> auch zugegeben wurde.

Neuerdings haben Forst und Böhringer<sup>4)</sup> aus angeblich reinem Cinchonidin durch Oxydation desselben ein Alkaloid erhalten, welches grosse Aehnlichkeit mit Cinchamidin hat. Falls diese Chemiker ihr Cinchonidin durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol reinigten, so dürfte damit eine Anreicherung des Präparats an Cinchamidin erzielt worden sein. Der Plattingehalt, den beide Chemiker für das betreffende Platinsalz ermittelten, stimmt befriedigend zu der obigen Formel. Uebrigens werde ich demnächst die gleiche Oxydation sowohl vom Cinchonidin, wie vom Homocinchonidin vornehmen und hoffe so Gelegenheit zu finden, die fragliche Hydrobase mit Cinchamidin vergleichen zu können. Ausführliches darüber werde ich hoffentlich in Bälde mittheilen können.

<sup>1)</sup> Das von der Firma Fried. Jobst in Stuttgart neuerdings in den Handel gebrachte Cinchonidin purum dürfte frei von Cinchamidin sein, da bei dessen Darstellung auf dieses neue Alkaloid Rücksicht genommen wurde.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIV, 47.

<sup>3)</sup> Dasselbst, XIV, 416. — Hr. Claus hält mir dort gleichwohl entgegen, dass mein bezüglicher Schluss nicht auf Logik beruhe. Ich erlaube mir darauf zu erwidern, dass ich bei der Beurtheilung der Chinaalkaloide nicht „in Logik mache“ wie vielleicht Hr. Claus, sondern dass ich mich dabei nur auf die Erfahrungen stütze, die ich seit 1860 in der betreffenden Praxis machen konnte.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XIV, 1270.

## 318. A. Spiegel: Ueber die Vulpinsäure.

## III. Mittheilung.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. d. Akademie d. Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 15. Juli.)

In meiner zweiten Mittheilung<sup>1)</sup> habe ich über die Identificirung der Oxatolylsäure von Möller und Strecker mit Dibenzylglycolsäure berichtet und bin heute in der Lage, meine Angaben über diese Säure zu vervollständigen und über einige weitere Resultate, welche die Untersuchung der Pulvinsäure geliefert hat, zu berichten.

Die Oxatolylsäure war das einzige der bisher bekannt gewordenen Zersetzungsprodukte der Vulpinsäure, dessen Natur noch zu erforschen gewesen, und lassen sich jetzt die verschiedenen Spaltungen, welche die Vulpinsäure unter dem Einfluss von Alkalien erleidet, übersichtlich zusammenstellen.

Kochendes Ammoniak ist ohne Einwirkung.

Kalk verseift die Vulpinsäure unter Holzgeistentwicklung zu Pulvinsäure:



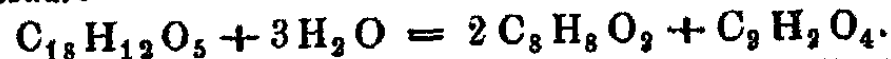
Kali und Natron bewirken Zerfall der Pulvinsäure in Dibenzylglycolsäure und Kohlensäure:



Die Dibenzylglycolsäure wird von concentrirter Lauge weiter zerlegt in Toluol und Oxalsäure:



Barytwasser endlich spaltet die Pulvinsäure in Phenyllessigsäure und Oxalsäure



So werthvoll die Deutung dieser Zersetzungen für die Aufhellung des Aufbaues der Pulvinsäure sein wird, so reicht sie bis jetzt zu seiner Feststellung nicht aus und es war geboten, aus der Untersuchung ihrer Oxydationsprodukte sowie der schon in meiner ersten Mittheilung<sup>2)</sup> erwähnten Reduktionsprodukte weiteres Material dafür zu gewinnen.

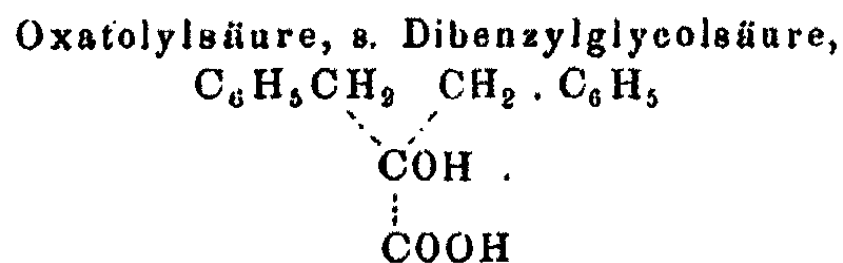
Diese Untersuchung ergab das Resultat, dass die Pulvinsäure bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung Phenylglyoxylsäure und Oxalsäure liefert, während die Einwirkung von nascirendem Wasserstoff neben einer Reihe weniger gut krystallisirender Körper unter Kohlensäureabspaltung und Wasserstoffaddition eine neue Säure der Formel  $C_{17}H_{16}O_3$  entstehen lässt, die ich nach einer synonymen Benennung der die Vulpinsäure führenden Flechte, „Cornicularia

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 2219.

<sup>2)</sup> Die Berichte XIII, 1629.



vulpina D. C.“ mit dem Namen „Hydrocornicularsäure“ bezeichnen will. Sie ist als eine Diphenyloxyangelicasäure erkannt worden, wird durch schmelzendes Kali in Toluol und Phenylbernsteinsäure zerlegt und liefert unter Wasserstoffaufnahme Diphenyloxyvaleriansäure.



Die Identität der beiden Säuren geht auch aus anderen, als den früher erwähnten Eigenschaften hervor.

Möller und Strecker geben an, dass die Oxatolylsäure aus Alkohol in geradrhombischen, vierseitigen, mit Doma versehenen Prismen krystallisiert. Eine krystallographische Bestimmung der aus Alkohol krystallisierten Dibenzylglycolsäure hat mir ein damit übereinstimmendes Resultat geliefert:

Krystallsystem: Rhombisch  
 $a : b : c = 0.5113 : 1 : 0.3058$

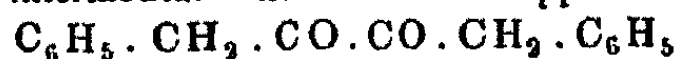
Beobachtete Formen:  $\infty \check{P} \infty (010)$ ,  $\infty P (110)$ ,  $\check{P} \infty (011)$ ,  $\infty P$  ist sehr stark vertikal gestreift.

Spaltbarkeit nach  $OP$ ; optische Axenebene dieselbe Fläche; Axe  $b$  ist erste Mittellinie.

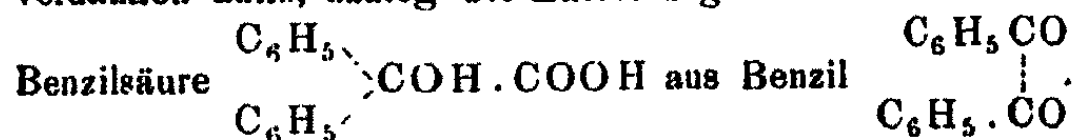
Die Methyläther der beiden Säuren, durch Behandeln ihrer Silbersalze mit Jodmethyl dargestellt, besitzen gleiche Eigenschaften, sind beide sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol und schiessen aus heissem Ligroin in farblosen Nadeln von demselben Schmelzpunkt  $71^\circ$  an.

Nitrosäuren. Möller und Strecker fanden, dass die Oxatolylsäure mit Salpetersäure behandelt eine Nitrosäure als zähe Masse liefert, die beim Kochen mit Natronlauge in Nitrotoluol und Oxalsäure zerfällt. Diese Angaben konnte ich an der Dibenzylglycolsäure bestätigen.

Betrachtet man sich die Constitution der Dibenzylglycolsäure  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \end{array} \rightarrow \text{COH} \cdot \text{COOH}$  näher, so erhellt, dass sie ihre Bildung aus Pulvinsäure, der unter Wasseraufnahme sich vollziehenden Umlagerung eines intermediär entstandenen Doppelketons



verdanken kann, analog der Entstehung von



Dass eine solche Atomverschiebung als normale Reaktion derartig constituirter Doppelketone anzusehen ist, geht aus den Untersuchungen von P. Friedländer <sup>1)</sup> über das Phenanthrenchinon, von E. Fischer <sup>2)</sup> über das Fural und von M. Bösler <sup>3)</sup> über Cuminil und Anisil hervor. Es ist daher nicht unwahrscheinlich, dass sich die Atomgruppierung der Oxatolylsäure in der Pulvinsäure nicht vorfindet.

Amid der Dibenzylglycolsäure. Das Cyanhydrin des Dibenzylketons wird durch Salzsäure bei 140° zu Dibenzylglycolsäure verseift. Erhitzt man jedoch nur auf 120—130°, so entsteht als intermediäres Produkt neben regenerirtem Dibenzylketon das Amid der Dibenzylglycolsäure, das sich Dank seiner Unlöslichkeit in Aether leicht abscheiden lässt. Aus heissem Benzol krystallisirt es beim Erkalten in langen, verfilzten, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 192 bis 193°. Gegen Säuren und Alkalien ist es sehr beständig, wird aber von Salzsäure bei 140° zu Dibenzylglycolsäure verseift.

Seine Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{17}NO_2$
C	75.30	75.29 pCt.
H	6.74	6.66 -

Acetylrte Dibenzylglycolsäure. Es war mir früher nicht gelungen, die Oxatolylsäure zu acetyliren, weil ich zur Entfernung der letzten Reste von Essigsäureanhydrid mit Alkohol verdampfte. Dabei verbindet sich die acetylrte Säure mit dem Alkohol zu einem dickflüssigen, schwer verseifbaren Aether, der auch durch Acetyliren von Oxatolylsäureäther erhalten wurde. Wird dagegen das Produkt der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Dibenzylglycolsäure, nachdem man den grössten Theil des Essigsäureanhydrids abdestillirt hat, mit Sodalösung bis zum Verschwinden des Geruches gekocht, so geht die acetylrte Säure unzersetzt in Lösung und ihr Natronsalz krystallisirt beim Erkalten in perlmutterglänzenden Blättchen aus.

Durch Zusatz von Säuren gefällt, scheidet sich die acetylrte Säure in Form eines alsbald erstarrenden Oeles ab und wird durch Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Chloroform und Ligroin in rosettenförmig vereinigten Blättchen vom Schmelzpunkt 106° erhalten.

Seine Analyse ergab.

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{15}O_2 \cdot C_2H_3$
C	72.28	72.48 pCt.
H	6.07	6.04 -

Anhydrid der Dibenzylglycolsäure  $C_{16}H_{14}O_2$ . Es ist mir jetzt gelungen, diesen Körper im reinen Zustande zu erhalten und

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 584.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIII, 1334.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XIV, 323.

bin ich dadurch in den Stand gesetzt, meine früheren Angaben über seine Eigenschaften zu berichtigen. Wird die acetylrte Dibenzylglycolsäure erhitzt, so zersetzt sie sich bei 190—200° unter Aufkochen in Essigsäure und Dibenzylglycolsäureanhydrid. Ist alle Essigsäure verjagt, so krystallisirt man den Rückstand aus einem Gemenge von Ligroin und Benzol und schliesslich aus Benzol um und erhält so das Anhydrid in sehr kleinen, sternförmig gruppirten, glasglänzenden Prismen vom Schmelzpunkt 157°. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und heissem Benzol und Schwefelkohlenstoff, schwer in Ligroin. In Sodalösung löst es sich schon in der Kälte zu dem Natronsalz der Dibenzylglycolsäure, sich dadurch von den lactonartigen Anhydriden der anderen Derivate der Vulpinsäure unterscheidend.

Seine Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{14}O_2$
C	80.69	80.67 pCt.
H	5.93	5.88 -

Es erschien wünschenswerth, die Molekulargrösse dieses Körpers festzustellen, um seine Aehnlichkeit mit Lactid darzuthun oder zu widerlegen. Herr Professor V. Meyer in Zürich besass die Liebenswürdigkeit, eine Dampfdichtebestimmung nach seiner Methode zu versuchen, theilt mir aber mit, dass sie wegen Verkohlung der Masse nicht ausführbar gewesen sei. Es dürfte sich verlohnen, die Dampfdichte des in analoger Weise darzustellenden Anhydrids der Dimethylglycolsäure zu bestimmen, die des niedrigen Molekulargewichtes halber mehr Aussicht auf Ausführbarkeit hat.

#### Oxydation der Pulvinsäure.

Fügt man zu einer verdünnten, kalten Lösung von Pulvinsäure in Natronlauge so lange eine Lösung von Kaliumpermanganat in kleinen Mengen bis die Flüssigkeit dauernd röthlich erscheint, so finden sich nach dem Abfiltriren des Hyperoxydes in der alkalischen Lösung Phenylglyoxylsäure und Oxalsäure. Die letztere wurde durch ihr Kalksalz nachgewiesen, während die erstere sich durch Ausschütteln mit Aether und Verdunsten der Auszüge als syrupöse, zerfliessliche, unter dem Exsiccator krystallinisch erstarrende Masse gewinnen liess, die auf dem Wasserbade zusammenschmolz und mit Benzol und Schwefelsäure die von Claisen <sup>1)</sup> angegebene Reaction gab.

Die Oxydation der Pulvinsäure zu Phenylglyoxylsäure und Oxalsäure steht im Einklang mit der Spaltung der Pulvinsäure in Phenyl-essigsäure und Oxalsäure beim Kochen mit Barythydrat.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 1505.

## Reduktion der Pulvinsäure.

Zinkstaub entfärbt eine Lösung von Pulvinsäure in Ammoniak sowohl, als in Eisessig und zwar wie es scheint unter Bildung ähnlicher Produkte. Löst man Pulvinsäure in einem Ueberschuss von Ammoniak und fügt zu der kochenden Lösung so lange Zinkstaub, bis eine herausgenommene Probe durch Säuren nicht mehr gelb, sondern weiss gefällt wird, so entweicht eine beträchtliche Menge von kohlenurem Ammoniak und in der Lösung finden sich neben Kohlensäure eine Reihe von Körpern, deren Trennung man durch fraktionirte Fällung ausführt. In den ersten Niederschlägen findet sich alsdann die Hydrocornicularsäure zum Theil im freien Zustande, zum Theil in Verbindung und gemengt mit Zinkoxyd vor, während die späteren Fractionen eine wohl erhärtende, aber nicht krystallinisch erstarrende Masse darstellen, deren Lösung in verdünnter Essigsäure beim Stehen an der Luft violett wird und mit Eisenchlorid eine tiefviolette Reaction giebt. Kocht man die bei 130° entwässerte Masse mit Essigsäureanhydrid, so entstehen mehrere krystallisirte anhydridartige Körper, deren Untersuchung noch nicht beendet ist.

Hydrocornicularsäure  $C_{17}H_{16}O_3$ .

Die gefällte Cornicularsäure wird durch Kochen mit Salzsäure von Zink befreit, durch Krystallisiren aus Alkohol gereinigt und so in farblosen Nadeln erhalten, die bei 134° schmelzen. Sie ist leicht löslich in Aether, Chloroform, Benzol und Eisessig. Alkohol, selbst kalter, nimmt ziemlich viel davon auf.

Sie ist sehr schwer löslich in Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Ligroin. Mit Wasser gekocht, lässt sie geringe Mengen in Lösung gehen, die sich beim Erkalten in Form sehr dünner, langer, farbloser Prismen wieder abscheiden. Aus einem heissen Gemenge von Alkohol und Wasser schießt sie in derselben Form an.

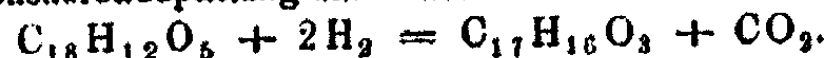
Ihre Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{16}O_3$
C	76.02	76.12 pCt.
H	6.22	5.97 -

Die Hydrocornicularsäure ist eine einbasische Säure, die mit Alkalien und alkalischen Erden Salze liefert, welche zu Firnissen eintrocknen. Vermengt man die neutrale Lösung ihres Ammonsalzes mit Chlorcalcium, so erhält man einen krystallinischen Niederschlag, der als ein Doppelsalz anzusehen ist, indem er durch Waschen mit Wasser sich nicht von Chlorcalcium befreien lässt, sondern nach und nach ganz in Lösung geht.

Blei und Silbersalz sind amorphe weisse Niederschläge. Das Silbersalz hinterliess beim Erhitzen 28.45 pCt. Ag, während die Formel  $C_{17}H_{15}O_3 Ag$  28.80 pCt. verlangt.

Die Entstehung der Hydrocornicularsäure aus Pulvinsäure geschieht unter Kohlensäureabspaltung und Wasserstoffaddition nach der Gleichung



Methyläther der Hydrocornicularsäure. Er entsteht, wenn man Pulvinsäure reducirt:



Es geschieht dies entweder mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung und Fällen mit Wasser oder in verdünnter ammoniakalischer Lösung in der Kälte. Im letzteren Falle ist die Abscheidung des Aethers in weissen Flocken aus der gelben Lösung zu beobachten. Man zieht ihn aus dem Zinkstaub durch Alkohol aus und erhält ihn beim Umkrystallisiren aus Alkohol in durchsichtigen, farblosen, derben klinorhombischen Prismen vom Schmelzpunkt 67—68°.

Seine Entstehung aus der Pulvinsäure ist deshalb interessant, weil dabei die mit Methyl verbundene Carboxylgruppe intakt bleibt, während mit dem Verlust an Kohlensäure und der Wasserstoffaddition die in der Pulvinsäure vorhanden gewesene saure Affinität verschwindet. Durch Alkalien wird er zu Hydrocornicularsäure verseift.

Seine Analyse ergab:

	Gefunden		Berechnet für $C_{17}H_{16}O_3$
C	76.10	76.71	76.59 pCt.
H	6.58	6.59	6.38 -

Um den so erhaltenen Aether zu identificiren, habe ich Jodmethyl auf das Silbersalz der Cornicularsäure einwirken lassen und so einen Aether von genau denselben Eigenschaften erhalten.

Hydrocornicularsäureanhydrid,  $C_{17}H_{14}O_2$ . Wird Hydrocornicularsäure für sich oder mit Essigsäureanhydrid erhitzt, so spaltet sich Wasser ab und es entsteht ihr in Alkalien unlösliches inneres Anhydrid, ein lactonartiger Körper, der aus Alkohol umkrystallisirt in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 116—117° erhalten wird. Es ist leicht löslich in Aether, Chloroform, Benzol und Eisessig, heissem Alkohol und Schwefelkohlenstoff, wenig in Ligroin.

Seine Analyse ergab:

	Gefunden		Berechnet für $C_{17}H_{14}O_2$
C	81.59		81.60 pCt.
H	5.38		5.60 -

Um dieses Anhydrid in Hydrocornicularsäure zurück zu verwandeln kocht man seine alkoholische Lösung mit verdünnter Natronlauge bis aller Alkohol verjagt ist und fällt alsdann mit Salzsäure. Sein Entstehen, seine Eigenschaften und Zusammensetzung können als Beweis dafür gelten, dass sich in ihm eine lactonartige Condensation einer Carboxyl- mit einer Hydroxylgruppe vorfindet.

Tetrahydrocornicularsäure,  $C_{17}H_{18}O_3$ .

Wird Hydrocornicularsäure in wässriger Lösung mit Natriumamalgam behandelt und die Lösung dabei möglichst neutral gehalten, so fällt Salzsäure aus ihr ein farbloses, dickflüssiges Oel, das in frisch gefälltem Zustande in Soda leicht löslich ist, durch Kochen mit Wasser aber darin unlöslich wird, indem die Tetrahydrocornicularsäure in ihr Anhydrid übergeht.

Anhydrid der Tetrahydrocornicularsäure,  $C_{17}H_{16}O_2$ . Kocht man die dickflüssige Tetrahydrocornicularsäure mit Wasser und befreit das so entstandene Anhydrid durch Kochen mit Sodalösung von unveränderter Säure, so erstarrt das erhaltene Oel beim Stehen in der Kälte zu einer krystallinischen Masse, die aus Aether umkrystallisirt in durchsichtigen farblosen, dünnen, flachen, weichen Nadeln oder Blättchen vom Schmelzpunkt  $69-71^\circ$  erhalten wird. Es ist sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, schwer löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser. Trotz wiederholter Krystallisationen war es nur schwer ganz frei von anhaftender dickflüssiger Mutterlauge zu gewinnen, die seinen Schmelzpunkt herabdrückte.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen.

	Gefunden		Berechnet für $C_{17}H_{16}O_2$
	I	II	
C	80.97	80.59	80.95 pCt.
H	6.29	6.32	6.34 -

I war ein häufig umkrystallisirtes Präparat vom Schmelzpunkt  $69-71^\circ$ .

II war nicht so oft gereinigt worden und schmolz bei  $53^\circ$ .

Tetrahydrocornicularsäureanhydrid kann auf dieselbe Weise, wie Hydrocornicularsäureanhydrid in Säure umgewandelt werden. Während aber die Hydrocornicularsäure selbst höhere Temperaturen, als die siedenden Wassers verträgt, geht die Tetrahydrocornicularsäure mit der grössten Leichtigkeit in ihr Anhydrid über. Beide Anhydride erinnern an Fittig's Lactone.

Bei der Entstehung der Hydrocornicularsäure aus Pulvinsäure werden immer kleine Mengen der Tetrahydro Säure gleichzeitig gebildet und sind Dank ihrer Ueberführbarkeit in das Anhydrid leicht abzuschneiden.

Die Tetrahydrocornicularsäure entsteht aus der Pulvinsäure unter Kohlensäureabspaltung und Anlagerung von 6 Atomen Wasserstoff und ist die intermediäre Hydrocornicularsäure eine ungesättigte Verbindung.

Um mir über die Constitution der Hydrocornicularsäure Aufschluss zu verschaffen, habe ich zunächst die Untersuchung der Produkte vorgenommen, welche sie beim Schmelzen mit Kali liefert.

Spaltung der Hydrocornicularsäure in Phenylbernsteinsäure  
und Toluol.

Beim Eindampfen von Hydrocornicularsäure mit überschüssiger Kalilauge in einem mit geeigneter Kühlvorrichtung verbundenen Silberiegel beobachtet man, sobald die Concentration einen gewissen Grad erreicht hat, die Ausscheidung des Kalisalzes als dickliche Flüssigkeit. Erhitzt man weiter, so bläht sich die Schmelze plötzlich auf und es entweicht Toluol mit den Wasserdämpfen. Dampft man den Rückstand wiederholt mit geringen Mengen Wasser auf dieselbe Weise ein, so scheidet sich schliesslich kein Salz mehr ab und die Masse schmilzt ruhig. Auf dem Destillat schwimmt ein farbloses stark lichtbrechendes Oel, das ich durch seinen Siedepunkt als Toluol erkennen konnte. Bei 716 mm ging es zwischen 107 und 110° über. Löst man die Schmelze in Wasser, säuert an, filtrirt von unveränderter Hydrocornicularsäure ab und extrahirt mit Aether, so bleibt beim Verdunsten desselben eine neue Säure, die ich als Phenylbernsteinsäure erkannt habe.

Phenylbernsteinsäure,  $C_{10}H_{10}O_4$ .

Reinigt man die aus der Schmelze gewonnene Säure durch Kochen ihrer wässrigen Lösung mit reiner Thierkohle, so scheidet sie sich beim Erkalten nicht mehr in Warzen von niedrigerem Schmelzpunkte, sondern in rosettenförmig vereinigten, kurzen, spitzen, farblosen Nadelchen vom Schmelzpunkt 167° ab.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{10}O_4$
C	61.70	61.86 pCt.
H	5.11	5.15 -

Die Phenylbernsteinsäure ist sehr schwer löslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, fast unlöslich in Benzol und Ligroin, leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig.

Ihr Blei- und Silbersalz sind unlösliche, weisse Niederschläge. Ihr Calciumsalz ist fast ganz unlöslich und fällt beim Kochen einer Lösung der Säure in Ammoniak mit Chlorcalcium als wasserfreier, weisser Niederschlag aus. Lässt man das Ammonsalz mit Chlorcalciumlösung stehen, so erhält man eine Ausscheidung von wasserhaltigem Kalksalz.

Die Analyse des Silbersalzes ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_8O_4 Ag_2$
Ag	52.53	52.94

Für sich oder mit Essigsäureanhydrid erhitzt liefert sie ein Anhydrid in Form einer alsbald krystallinisch erstarrenden, zähen Masse; es wurde nicht weiter gereinigt und sein Schmelzpunkt zwischen

45 und 50° liegend gefunden. Es ist leicht löslich in vielen Lösungsmitteln, nicht in Wasser und wird von Sodalösung in die Säure zurückverwandelt.

Der Umstand, dass in der Vulpinsäure keine Phenylreste mit mehr als einer Seitenkette vorhanden sind, sowie die Fähigkeit der aus Hydrocornicularsäure erhaltenen Säure, nicht wie die Malonsäuren ein Carboxyl abzuspalten, sondern wie alle Bernsteinsäuren ein Anhydrid und auch ein unlösliches Kalksalz zu liefern, charakterisirten sie bei ihrer Zusammensetzung als Phenylbernsteinsäure. Zum Vergleich wurde die zur Zeit der Ausführung meiner Versuche noch unbekanntes Phenylbernsteinsäure unter Anwendung der Conrad'schen Malonsäurereaktion synthetisch dargestellt und mit denselben Eigenschaften wie die aus Hydrocornicularsäure erhaltene ausgestattet gefunden.

Synthetische Phenylbernsteinsäure. Durch Einwirkung von Phenylchloroessigsäureäthyläther (Siedepunkt 245—250° bei 416 mm Barometerstand, aus Phenylessigsäure erhalten, welche nach der früher angegebenen Methode <sup>1)</sup> dargestellt wurde) auf Natriummalonsäureäther und Verseifen des entstandenen Produktes wurde eine in heissem Wasser leicht lösliche und daraus sich in farblosen Krystallen abscheidende Phenylcarboxylbernsteinsäure erhalten. Ohne sie weiter zu reinigen, wurde die bei 191° unter Abgabe von Kohlensäure schmelzende Säure erhitzt, bis alle Kohlensäure entwichen war, der Rückstand in Soda gelöst, daraus durch Säure die entstandene Phenylbernsteinsäure in Freiheit gesetzt und dann auf dieselbe Weise gereinigt, wie die aus Hydrocornicularsäure erhaltene. Sie zeigte alsdann denselben Schmelzpunkt, dieselben Löslichkeitsverhältnisse sowie dieselbe Fähigkeit, ein Anhydrid und ein unlösliches Kalksalz zu bilden, wie die aus Hydrocornicularsäure stammende.

Ihre Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{10}O_4$
C	62.02	61.86
H	5.12	5.15

Kalksalz in der Kälte dargestellt,  $C_{10}H_8O_4Ca + 2H_2O$ .

Es scheidet sich aus nicht zu verdünnten Lösungen sofort, aus verdünnteren nach einigem Stehen aus. Das Krystallwasser entwich bei 120°.

Seine Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_8O_4Ca + 2H_2O$
$H_2O$	13.29	13.43

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 289.



Zur Bestimmung des Calciums wurde mit Schwefelsäure verdampft und geglüht.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_8O_4Ca$
Ca	17.15	17.24

Kalksalz aus siedender Lösung gefällt,  $C_{10}H_8O_4Ca$ .

Es fällt selbst aus verdünnten Lösungen des Ammonsalzes beim Kochen mit Chlorcalciumlösung nieder. Das lufttrockne Salz verlor bei  $120^\circ$  nur 0.18 pCt. Wasser.

Seitdem ich die aus Hydrocornicularsäure erhaltene Säure mit der synthetisch dargestellten identisch gefunden habe, hat L. Rügheimer <sup>1)</sup> zwei Entstehungsweisen der Phenylbernsteinsäure beschrieben.

Abweichend von meinen Beobachtungen findet er ihren Schmelzpunkt bei  $159.5-162^\circ$  liegend und giebt an, dass sie ein leicht lösliches Calciumsalz liefere. Seine übrigen Beobachtungen stimmen mit den meinigen überein.

Um mich daher von der Richtigkeit des von mir gefundenen Schmelzpunktes zu überzeugen, habe ich meine Säuren nochmals in der angegebenen Weise und durch Krystallisiren aus Wasser gereinigt, obwohl nicht zu erwarten stand, dass der Schmelzpunkt dadurch wieder fallen würde. Es ergab sich dabei, dass meine Säuren genau mit einander übereinstimmend bei  $167^\circ$  schmelzen, also noch schärfer als ich in meiner vorläufigen Mittheilung angegeben habe ( $166-167^\circ$ ). —

Das Zerfallen der Hydrocornicularsäure in 1 Molekül Phenylbernsteinsäure und 1 Molekül Toluol wird durch die Gleichung versinnlicht:



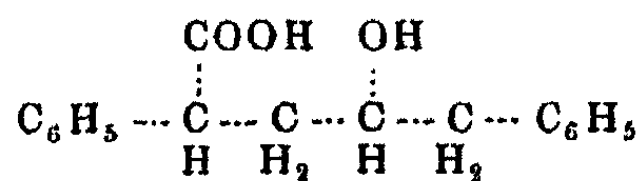
und ist für die Aufstellung ihrer Constitution von Bedeutung. Es erinnert an die Spaltung der Dibenzylglycolsäure in 1 Molekül Oxalsäure und 2 Moleküle Toluol, unterscheidet sich jedoch von ihr dadurch, dass, während in der Dibenzylglycolsäure 2 Benzylreste an der Stelle eines Sauerstoffs der Oxalsäure stehen, man sich im Falle der Hydrocornicularsäure einen Sauerstoff der Phenylbernsteinsäure durch einen Benzalrest ersetzt denken müsste.

In der Pulvinsäure sind 2 nicht substituirte Phenylreste mit je einer Seitenkette enthalten. Ihre Vereinigung geschieht daher durch diese Seitenkette, und ist in deren Aufbau allein das merkwürdige Verhalten der Pulvinsäure zu suchen.

Die Tetrahydrocornicularsäure ist eine gesättigte Oxysäure und zwar eine Diphenyloxybaldriansäure, die Hydrocornicularsäure eine ungesättigte, also eine Diphenyloxyangelicasäure.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 428.

Aus diesen Betrachtungen und aus anderen über das Zerfallen der Pulvinsäure unter dem Einfluss von Barythydrat ergibt sich, dass für die Tetrahydrocornicularsäure die Constitution



nicht ohne Begründung ist. Ihre nähere Erörterung und die Anwendung der daraus zu ziehenden Schlüsse auf die Constitution der Cornicularsäure und der Pulvinsäure behalte ich mir vor.

München, 13. Juli 1881.

## Referate.

### Allgemeine und physikalische Chemie.

Untersuchungen über den Einfluss der Isomerie der Alkohole und der Säuren auf die Bildung der zusammengesetzten Aether von N. Menschutkin (*Ann. chim. phys.* 28, 14—85). Die Abhandlung, deren Inhalt theilweise bereits in *diesen Berichten* wiedergegeben worden ist, gestattet keinen Auszug. Mylus.

Ueber discontinuirliche Phosphoreszenzspectra in fast vollkommenem Vacuum von William Crookes (*Chem. News* 48, 237). Verfasser hat in einer früheren Arbeit darauf hingewiesen, dass viele Substanzen, wenn sie in möglichst vollkommener Luftleere dem Funkenstrom eines Inductionsapparates ausgesetzt werden, Phosphorescenz zeigen. Thonerde, künstlich dargestellt oder in der Form des Rubin, giebt dabei das gleiche Spectrum, welches schwach continuirlich bis nahe an die Linie *B* erscheint und dann jenseits eines dunklen Bandes eine intensiv glänzende, scharf begrenzte, rothe Linie zeigt. Diese für die Thonerde charakteristische Linie besitzt nach des Verfassers Messung eine Wellenlänge = 689.5 m. m. und fällt zusammen mit der von E. Becquerel beschriebenen glänzendsten Linie, welche Thonerde verschiedener Formen im Phosphoroskope zeigt. Das

Leuchten der Thonerde bleibt noch einige Zeit sichtbar, nachdem der Strom aufgehört; ist es erloschen, so kann es durch schwaches Erhitzen mit der Spirituslampe wieder hervorgerufen werden. Eine Probe Thonerde, durch Ammoniak aus dem Sulfat gefällt und im Vacuum eingeschmolzen war nach zwei Jahren noch farblos, während eine andere, welche oftmals dem Funkenstrome ausgesetzt worden war, allmählich eine blassrothe Färbung angenommen hatte, und bei der Untersuchung im Sonnenlichte eine Andeutung der erwähnten Linie gab. Die rothe Phosphorescenz ist der aus dem Sulfat durch Glühen im intensivsten Eisenfeuer oder durch Fällung mit Ammoniak erhaltenen Thonerde eigenthümlich, während die durch Glühen des Acetates oder der beim Füllen des Sulfates mit starkem Ammoniak in Lösung gegangene Antheil, nachdem er durch Kochen gefällt und geglüht war, eine schwachgrüne Phosphorescenz zeigte. Korund giebt blassrothes Licht aus, Saphir sowohl das rothe als das grüne Licht. Eine sehr glänzende Phosphorescenz zeigt auch der Diamant, wenn er im Vacuum dem Funkenstrome ausgesetzt wird. Diejenigen Körper, welche dabei im gelben Lichte erscheinen, zeigen ein continuirliches Spectrum mit glänzenden Linien in Gelb und Blau. — Verfasser untersuchte auch die Phosphorescenzspectra der Oxyde der Alkalien, alkalischen Erden und Erdmetalle. Bei den saltneren Erden glaubte er Andeutungen noch unbekannter Elemente zu finden. Schertel.

Zur Frage über den Einfluss der Struktur auf das Lichtbrechungsvermögen organischer Verbindungen von J. Kannonikow (*J. d. russ. physiol.-chem. Gesellsch.* 1881, (1) 268). Das von Brühl (*diese Berichte* XII, 2135; XIII, 1119 und 1520) aufgefundenene Gesetz dass: „das molekulare Lichtbrechungsvermögen (Molekularrefraktion) von Verbindungen, in welchen Kohlenstoffdoppelbindungen enthalten sind, immer um zwei Einheiten für eine oder um  $2 \cdot z$  für  $z$ -Doppelbindungen grösser ist, als sich aus der Summe des specifischen Brechungsvermögens der Atome berechnet“, bestätigt sich auch durch die Untersuchungen des Brechungsvermögens ungesättigter Alkohole der Reihen  $C_n H_{2n-1} OH$  und  $C_n H_{2n-3} OH$ . In nachfolgender Tabelle stehen in Kolumne V und VIII die beobachteten, in VI und IX die nach der Formel  $R = x \cdot Cr + y \cdot Hr + z \cdot Or$  (siehe Brühl (berechneten Molekularrefraktionen, und zwei in V und VI in Bezug auf die Wellenlänge der rothen Linie  $\alpha$  im Wasserstoffspectrum, in VIII und IX auf eine unendliche Wellenlänge bezogen. Kolumne III und IV enthalten die Grössen des specifischen Brechungsvermögens.

	$\frac{n_c - 1}{d}$	$\frac{A - 1}{d}$	$P \left( \frac{n_c - 1}{d} \right)$	$R_{nc}$	Differenz	$P \left( \frac{A - 1}{d} \right)$	$R_A$	Differenz
Allyldimethylcarbinol . . . . .	0.5124	0.4984	51.20	48.6	+ 2.6	49.84	47.5	+ 2.3
Allyldiäthylcarbinol . . . . .	0.5176	0.5049	66.25	63.8	+ 2.4	64.62	62.4	+ 2.2
Allylmethylpropylcarbinol . . . . .	0.5215	0.5086	66.76	63.8	+ 2.9	65.10	62.4	+ 2.7
Allylpropylcarbinol . . . . .	0.5232	0.5106	81.62	79.0	+ 2.6	79.64	77.3	+ 2.3
Diallylcarbinol . . . . .	0.5207	0.5057	58.30	53.6	+ 4.7	56.60	52.4	+ 4.2
Diallylmethylcarbinol . . . . .	0.5204	0.5065	65.57	61.0	+ 4.6	63.82	59.6	+ 4.2
Diallylpropylcarbinol . . . . .	0.5253	0.5113	80.89	76.2	+ 4.6	78.74	74.5	+ 4.2

Dasselbe Resultat erhielt Verfasser auch bei Bestimmungen des Brechungsvermögens einiger Derivate von Terpenen und von Halogensubstitutionsprodukten des Athans. Dank dieser allgemeinen Gültigkeit des angeführten Gesetzes lässt sich selbstverständlich durch Vergleichen der berechneten und beobachteten Molekularrefraktion auf das Vorhandensein von Doppelbindungen schließen. Nur muss dabei beachtet werden, dass beim Austreten von 2 Wasserstoffatomen eine Abnahme des spezifischen Brechungsvermögens (und folglich auch des molekularen) stattfindet, die äquivalent ist der Zunahme bei Entstehung einer Doppelbindung. So z. B. ist das spezifische Brechungsvermögen des Methylhexylcarbinols,  $C_8H_{18}O$ , (0.5044) fast gleich dem des Diäthylcarbinols,  $C_8H_{18}O$ . Gestützt auf die Angaben in folgender Tabelle



	A bei 20°	d bei 20°	$\frac{A-1}{d}$	$\frac{A-1}{P \cdot d}$	R <sub>A</sub>	Differenz
Menthacampfer . . . . .	1.4470	0.8786	0.4980	77.6	77.1	+ 0.5
Hydrat des Cajeputöls . . . . .	1.4452	0.9160	0.4860	74.8	74.5	+ 0.3
Linksdrehendes Terpenhydrat . . . . .	1.46083	0.9188	0.5010	77.1	74.5	+ 2.6
Linksdreh. Terpen des französ. Terpeninöls	1.45249	0.8587	0.5270	71.7	69.2	+ 2.5
Carven aus Ol. Carv. . . . .	1.4514	0.8529	0.5292	71.9	69.2	+ 2.7
Thymen aus Ol. Thym. . . . .	1.4526	0.8635	0.5253	71.4	69.2	+ 2.2
Isoterpen . . . . .	1.45194	0.8443	0.5412	73.6	69.2	+ 4.4
Carvol . . . . .	1.4751	0.9530	0.4985	74.8	69.4	+ 5.4
Cymol aus Campher . . . . .	—	0.8720	0.5376	72.0	66.6	+ 5.4

muss z. B. geschlossen werden, dass in dem Menthampher keine Doppelbindung vorhanden ist. Daher ist auch das specifische Brechungsvermögen desselben gleich demjenigen des Carvols, in welchem drei Doppelbindungen vorkommen, welches aber um 6 Atome Wasserstoff ärmer ist. Weitere Vergleiche des Menthamphers mit dem Allyldipopylcarbinol und Diallylpropylcarbinol bestätigen das Nichtvorhandensein einer Doppelbindung. Letzteres gilt auch für das Hydrat des Cajeputöls. Was die Kohlenwasserstoffe  $C_{10}H_{16}$  anbelangt, so zeigt ihr molekulares Brechungsvermögen, dass das linksdrehende Terpen des französischen Terpentins, das Thymen und das Carven nur eine, das Isoterpen jedoch zwei Doppelbindungen enthält. Es ist also ersichtlich, dass einige ungesättigte Verbindungen, wenn man aus ihrem Brechungsvermögen einen Schluss auf ihre Struktur macht, weniger Doppelbindungen enthalten, als man nach ihrer jetzigen Formel voraussetzen kann. Was für eine Struktur nun solchen Verbindungen zukommt, müssen rein chemische Untersuchungen entscheiden.

Jawein.

Ein Versuch die Atomgewichte unter ein Gesetz zu bringen von Fedorow (*J. d. russ. phys.-chemische Gesellsch.* 1881 (1), 245). Das Gesetz, welches die Grössen der Atomgewichte in einen gegenseitigen Zusammenhang bringt, lässt sich etwa durch folgende Tabelle ausdrücken:

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII								
Li	4.5	Be	5	B	5.5	C	6	N	6.5	O	7	F	7.5	?	8	? 8.5
Na	9	Mg	9.5	Al	10	Si	10.5	P	11	S	11.5	Cl	12	—	—	—
K	12.5	Ca	13	? 13.5	Ti	14	V	14.5	Cr	15	Mn	15.5	Fe	16	$\left. \begin{matrix} Ni \\ Co \end{matrix} \right\}$	16.5
Cu	17	Zn	17.5	Ga	18	? 18.5	As	19	Se	19.5	Br	20	—	—	—	—
Rb	20.5	Sr	21	? 21.5	Zr	22	Nb	22.5	Mo	23	? 23.5	$\left. \begin{matrix} Ru \\ Rh \end{matrix} \right\}$	24	Pt	24.5	—
Ag	25	Cd	25.5	In	26	Sn	26.5	Sb	27	Te	27.5	I	28	—	—	—
Cs	28.5	Ba	29	? 29.5	? 30	? 30.5	? 31	? 31.5	? 32	—	—	—	—	—	—	—
?	32.5	? 33	? 33.5	? 34	Ta	34.5	W	35	? 35.5	Os	36	Jr	36.5	—	—	—
$\left. \begin{matrix} Pt \\ Au \end{matrix} \right\}$	37	Hg	37.5	Tl	38	Pb	38.5	Bi	39	? 39.5	? 40	—	—	—	—	—
?	40.5	? 41	? 41.5	Th	42	? 42.5	U	43	? 43.5	—	—	—	—	—	—	—

Um von diesen Zahlen annähernd zu den wirklichen Atomgewichtszahlen überzugehen, muss jede Zahl der Tabelle zur  $\frac{1}{3}$  Potenz erhoben und darauf mit  $\frac{1}{4}$  multipliziert werden. Nimmt man an, dass die Atome aus gleichen Körperchen bestehen, die gleichförmig vertheilt sind, so lässt sich der Schluss ziehen, dass: in dem natürlichen System die Elemente sich nach der arithmetischen Progression der Oberflächengrösse ihrer Atome vertheilen, wobei die ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften nach äussersten Gruppen der Elemente sich auch durch die Einfachheit des gegenseitigen Verhältnisses

ihrer Atomoberflächen auszeichnen. Die Oberflächen der Elemente der VIII Gruppe verhalten sich wie 4, 6 und 9; die der Halogene Chlor, Brom und Jod wie 3, 5 und 7. Die Atomigkeit und überhaupt die chemischen Eigenschaften der Elemente sind also Hauptfunktionen der Oberflächen. Durch die angeführte Tabelle wird einigermassen auch die Periodicität, dann der Unterschied der Reihen, welche Mendelejew die ungeraden nennt, von den geraden Reihen und endlich der allgemeine Unterschied in den physikalischen Eigenschaften dieser Reihen, welcher zuerst von Carnelley bemerkt worden ist, erklärt. Der Umstand, dass das rationale Verhältniss der Volume (oder Atomgewichte, in der Voraussetzung, dass die Atome gleichartig und ähnlich sind) das irrationale der Oberflächen zur Folge hat, ist, ohne Zweifel, eine der Fehlerquellen, und zwar selbstverständlich nicht die einzige, ja sogar nicht einmal eine der wichtigsten. Im Allgemeinen wird der Fehler in den erhaltenen Zahlen der Atomgewichte desto kleiner, je grösser die Benennung der Reihe ist. *Jawein.*

Ueber die Destillation von Mischungen von Kohlenstoffdisulfid und Kohlenstofftetrachlorid von F. D. Brown (*Chem. societ.* 1881, 304). Um den Siedepunkt jeder möglichen Mischung der genannten Flüssigkeiten, und die Zusammensetzung der aus solchen siedenden Mischungen aufsteigenden Dämpfe zu ermitteln, wurden die Siedepunkte einer Reihe solcher Mischungen und die procentuale Zusammensetzung der aus denselben entwickelten Dämpfe bestimmt. Die gefundenen Werthe in Coordinatensysteme eingetragen bilden Punkte zweier stetig verlaufender Curven, (Mischungsverhältniss und Siedepunkte, Mischungsverhältniss und Zusammensetzung der Dämpfe) welche die Lösung der gestellten Aufgabe und einen Ausdruck für den ganzen Verlauf der Destillation geben. Eine zweite Versuchsreihe, bei welcher die Mischungen unter dem Drucke von 430 mm zum Sieden kamen, ergab für die Zusammensetzung der entweichenden Dämpfe eine Curve, welche mit der für den Druck von 760 mm geltenden identisch ist, so dass wenigstens für den vorliegenden Fall die Zusammensetzung der aus der kochenden Mischung entwickelten Dämpfe unabhängig ist von dem Drucke, unter welchem das Sieden stattfindet. Der von Wanklyn (*Jahresber.* 1863, 59) aufgestellte Satz, dass das Verhältniss, in welchem zwei Flüssigkeiten aus ihrer kochenden Mischung übergehen, abhängig sei von den Dampfspannungen derselben beim Siedepunkt der Mischung, von dem relativen Gewichte, mit welchem sie in der Mischung vertreten sind, und von der Dichtigkeit ihrer Dämpfe, ist nach den Ergebnissen vorliegender Untersuchung unrichtig. Näher wird dieses Verhältniss nach dem Verfasser getroffen durch den Ausdruck  $\frac{X_1}{X_2} = \frac{W_1}{W_2} \times \frac{T_1}{T_2}$  worin  $X_1$  und  $X_2$  die relativen Gewichte der beiden Flüssigkeiten im übergehenden Dampfe,

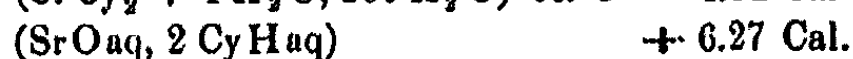
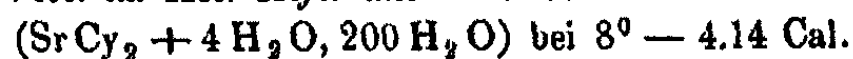
$W_1$  und  $W_2$  die relativen Gewichte derselben in der Mischung und  $T_1$  und  $T_2$  die Dampfspannung beim Siedepunkt der Mischung bedeuten.

Schertel.

Ueber den flüssigen und gasförmigen Zustand von J. B. Hannay (*Compt. rend.* 92, 1336). Vor Kurzem haben Cailletet und Hautefeuille (vergl. diese Berichte XIV, 1189) nachgewiesen, dass Kohlensäure bei der Temperatur ihres absoluten Siedepunkts nicht allmählich, wie Andrews angegeben, sondern plötzlich aus dem gasförmigen in den flüssigen Zustand (und umgekehrt) übergeht. Verfasser weist nach, dass er bereits vorher dieselbe Thatsache für Koblensäure, Ammoniak, schweflige Säure, Schwefelkohlenstoff, Chlorkohlenstoff, Chlor, Holzgeist, Aether und Alkohol beobachtet und in den Proceedings of the Royal Society, 24. Mai 1880 veröffentlicht habe.

Pinner.

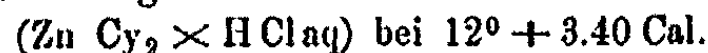
Ueber die Cyanüre von Strontium, Calcium und Zink von Joannis (*Compt. rend.* 92, 1417). Vergl. das Ref. über eine Note desselben Verf. im XII. Hefte dieser Berichte. Er fand:



Wasserfrei konnte das Strontiumcyanid nicht erhalten werden. Das Hydrat bildet Krystalle, welche gemessen wurden.

Calciumcyanür konnte im festen Zustand nicht erhalten werden. Es fand sich  $(\text{CaOaq}, 2\text{CyHaq})$  bei  $7^\circ + 6.44 \text{ Cal.}$

Zinkcyanür wurde in Krystallen erhalten, die sich messen liessen. Die Wärmeentwicklung bei der Zersetzung durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure betrug



Horstmann.

Ueber die Bildungswärme des Calciumoxychlorids von André (*Compt. rend.* 92, 1452). Krystallisirtes Oxychlorid, erhalten durch Kochen von Kalk mit Chlorcalciumlösung, welchem Verf. die Formel  $\text{CaCl}_2, 3\text{CaO}, 16\text{H}_2\text{O}$  zuschreibt, entwickelt beim Lösen in verdünnter Chlorwasserstoffsäure  $+ 63.4 \text{ Cal.}$  Im Vacuum getrocknet, verliert dasselbe Wasser, bis seine Zusammensetzung der Formel  $\text{CaCl}_2, 3\text{CaO}, 3\text{H}_2\text{O}$  entspricht. Diese Verbindung entwickelt beim Lösen in verdünnter Chlorwasserstoffsäure  $97.8 \text{ Cal.}$  — Ein Produkt, welches durch Zusammenschmelzen von 1  $\text{CaCl}_2$  mit 3  $\text{CaO}$  erhalten war, entwickelte bei gleicher Behandlung  $147.2 \text{ Cal.}$  Aus diesen und andern bekannten Daten lässt sich die Wärmeentwicklung bei der Bildung des Oxychlorids aus Calciumchlorid und Calciumoxyd und bei der Aufnahme des Wassers berechnen.

Horstmann.

Wirkung des Bleioxyds auf die Jodüre der Alkalien von A. Ditte (*Compt. rend.* 92, 1454). Verf. spricht sich ausführlich

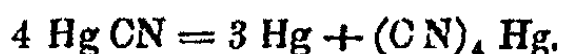


über die Gleichgewichtserscheinungen aus, welche sich nach seinen Versuchen zeigen, wenn man Lösungen von Alkalijodiden, in geschlossenen Gefässen oder bei Zutritt der Luft (Kohlensäure), auf Bleioxydhydrat einwirken lässt, indem er auch die thermischen Verhältnisse berücksichtigt.

Horstmann.

### Anorganische Chemie.

Ueber die Zersetzung des Cyanquecksilbers und des Cyan-silbers von E. J. Maumené (*Bull. soc. chim.* 85, 597—598). Das Cyanquecksilber zerfällt beim Erhitzen bekanntlich nicht glatt in Cyan und Quecksilber, sondern es bleibt ein braunes Produkt, Paracyan  $(CN)_x$ , in der Retorte zurück. Den Werth von  $x$  giebt Verfasser auf Grund seiner Théorie générale (zu deren Verständniss auf Jahresberichte 1864, 8; 1866, 9 und des Verfassers Théorie générale de l'action chimique, Paris 1880 verwiesen werden muss) zu 4 an, indem er ansetzt <sup>1)</sup>  $Hg : CN = 100 : 26 = 3.85$  d. h. annähernd = 4. Bei dem Zerfall des Quecksilbercyanids werden also von 4 Atomen Quecksilber nur 3 frei, das vierte vereint sich mit 4 CN:



In Uebereinstimmung mit dieser Speculation zeigte sich beim Erhitzen von Quecksilbercyanid im Oel- resp. Bleiloth-Bad bis  $320^{\circ}$  zunächst keine Veränderung, von da ab bis zu ca.  $400^{\circ}$  eine Entwicklung von Quecksilberdampf ohne jede Spur Cyan. In wenig höherer Temperatur (Siedepunkt des Schwefels) zerfällt das entstandene  $Hg(CN)_4$  und giebt reichlich Cyan. Paracyan ist unter diesen Umständen nach der Formel  $(CN)_4$  zusammengesetzt. Cyansilber verhält sich analog, indem  $Ag : CN = 108 : 26 = 4.15$  ebenfalls annähernd = 4 ist. Die abgeschiedenen 3 Atome Silber bleiben, weil nicht flüchtig, bei der Verbindung  $Ag(CN)_4$  zurück, und lassen sich, wenn man die bis zum Auftreten der ersten Blasen Cyangas erhitze und dann erkaltete Masse mit fein vertheiltem Quecksilber oder mit verdünnter Salpetersäure (1 Theil Säure und 4 Theile Wasser) behandelt ausziehen: der Rückstand besteht aus  $Ag(CN)_4$ , welches nahezu 50 pCt. Silber enthält.

Gabriel.

Einwirkung der Salpetersäure auf Metalle von E. J. Maumené (*Bull. soc. chim.* 85, 598—599). Zinn und verdünnte Salpetersäure liefern bekanntlich Zinnoxid und Ammoniak: eine der dabei stattfindenden Reaktion scharf angepasste Gleichung ist nicht aufgestellt.

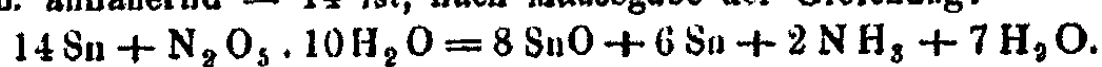
<sup>1)</sup>  $Hg = 100$ .

Da nun nach des Verfassers Theorie (vgl. die Citate des vorstehenden Referates) zwei mit einander in Reaction tretende Substanzen in unendlich dünnen Schichten, also zu gleichen Volumen d. i. im Verhältniss der specifischen Gewichte auf einander wirken, so ergibt sich für die vom Verfasser innegehaltenen Versuchsbedingungen Folgendes:

$$\begin{array}{l} \text{Angewand: } N_2O_5 \cdot 5H_2O = 198; \text{ deren Volumen} = \frac{198}{1.361} = 145.48 \\ \text{dazu } 5H_2O = 90 \quad \dots \dots \dots = 90.00 \\ \text{Volumen der verdünnten Säure} = 235.48 \\ \text{Volumen eines Atoms Zinn: } \frac{118}{7.84} = 16.08 \end{array}$$

$$\text{Die Einwirkung beider Substanzen vollzieht sich, da } \frac{235.48}{16.08} = 14.65$$

d. h. annähernd = 14 ist, nach Maassgabe der Gleichung:



In der That bildet sich, wenn man in einem vom Verf. beschriebenen Apparate auf gefeiltes oder gekörntes, in lebhafter Bewegung befindliches, reines Zinn langsam Salpetersäure vorgeannter Verdünnung fliessen lässt, Ammoniak und Zinnoxidul, von denen ersteres neben Spuren des letzteren in Lösung geht, während die Hauptmenge des Zinnoxiduls hinterbleibt. In der Bildung einer grossen Menge freien Zinnoxiduls sieht Verfasser eine neue Stütze für seine Theorie.

Dieselben Resultate ergeben sich bei Behandlung andrer Metalle. Sie variiren mit der Concentration der Säure und lassen sich in ihren kleinsten Einzelheiten berechnen. Gabriel.

Ueber die Desaggregation des Zinns von W. Markownikow (*J. d. russ. phys. chem. Gesellsch.* 1881 [1] 358). Die molekulare Veränderung, die das Zinn bei längerem Aufbewahren erleidet, indem es in einen pulverförmigen Zustand übergeht, ist noch immer sehr wenig erforscht. Verfasser beschreibt das Aussehen von zinnernen Theekannen, die in der Zeit von 1872 bis 1875 gegossen und in einem kalten Raume aufbewahrt worden waren. Dieselben waren gleichsam mit Wunden von ziemlich regelmässiger runder Form bedeckt. Merkwürdig ist, dass von den in Gebrauch gekommenen Kannen alle unversehrt geblieben waren. Die Zerstörung ging auch bei Zimmertemperatur weiter und konnte nur durch vollständiges Entfernen der schadhafte Stellen aufgehoben werden. Javoin.

Ueber den Einfluss der Temperatur des Volta'schen Bogens auf die schwefelsauren Salze des Bariums und Calciums von F. Jeremin (*J. d. russ. chem. Gesellsch.* 1881, 244). Die beiden genannten Salze werden zu gleichen Theilen miteinander gemengt zur Isolirung in den Kerzen von Jablotschkow benutzt. Beim Brennen der Kerzen

verflüchtigt sich das schwefelsaure Barium (es erleidet wahrscheinlich erst eine Desoxydation und dann wieder eine Oxydation). Das schwefelsaure Calcium jedoch desoxydirt sich zu Schwefelcalcium, aus welchem hauptsächlich der Ansatz besteht, der ein so schlechter Leiter des Stromes ist. Ausserdem bildet sich beim Brennen der Kerzen von Jablotschkow eine grosse Menge stark riechender Gase, die sehr energisch auf leicht oxydirbare Metalle und Farbstoffe wirken. Beim Durchleiten dieser Gase durch Wasser oder Kalilauge konnten salpetrig- und salpetersaures Kalium nachgewiesen werden, während Ozon unabsorbirt durchging.

Jawein.

**Bereitung einer Lösung von Jodaluminium in Schwefelkohlenstoff** von G. Gustavson (*J. d. russ. chem. Gesellsch.* 1881 [1] 288). In eine mit angeschliffenem Stöpsel versehene Flasche werden die zur Bildung von  $\text{Al}_2\text{J}_6$  erforderlichen Mengen von Jod und von Aluminium in Form von Blechstückchen gebracht und die dreifache Menge von Schwefelkohlenstoff hineingegossen (3 Th. desselben lösen nämlich ungefähr 1 Th.  $\text{Al}_2\text{J}_6$ ). Die Flasche wird dann bei Zimmer-Temperatur in Wasser gestellt, am folgenden Tage herausgenommen, geschüttelt, wobei eine geringe Erwärmung des Gemenges zu bemerken ist, und wieder ins Wasser gestellt. Am nächsten Tage ist die Lösung fertig und kann ohne Weiteres zur Darstellung von Kohlenstofftetrajodid benutzt werden.

Jawein.

**Ueber das Verhalten des Jods zum Schwefelarsen bei höherer Temperatur** von R. Schneider (*J. prakt. Chemie* [2] 28, 486). Gleiche Moleküle Realgar und Jod schmelzen bei vorsichtiger Erwärmung unter Luftabschluss ohne Verdampfen von Jod zu einer braunrothen Flüssigkeit, welche zu einer amorphen Masse gleicher Farbe erstarrt. Dieselbe ist in Alkohol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff unlöslich und giebt auch kein Jod an dieselben ab. Sie schmilzt wenig über  $100^\circ\text{C}$ . und ist bei Luftabschluss ohne Zersetzung destillirbar. Diese Verbindung, welche auch durch direktes Zusammenschmelzen von Arsentrisulfid und Jodarsen erhalten wird, scheint dem Verf. den früher von ihm beschriebenen Antimon- und Wismuthjod-sulfureten  $\text{Sb}_2\text{S}_3 \cdot \text{SbJ}_3$  und  $\text{Bi}_2\text{S}_3 \cdot \text{BiJ}_3$  (*Pogg. Ann.* 110, 147) zu entsprechen. — Dreifachschwefelarsen und Jod vereinigen sich bei mässigem Erwärmen auch in dem Verhältnisse  $\text{As}_2\text{S}_3 + 4\text{J}$  zu einer rothbraunen Flüssigkeit, welche zu einer undeutlich krystallischen scharlachrothen Masse erstarrt, in siedendem Schwefelkohlenstoff ohne Jodabgabe mit gelbbrauner Farbe sich löst und daraus in mennigfarbenen dünnen Krystallkrusten anschießt. Verf. betrachtet diese Verbindung  $2(\text{AsJ}_3, \text{As}_2\text{S}_3) + 3\text{SJ}_2$  als entsprechend der von ihm (*Pogg. Ann.* 111, 249) beschriebenen Zinnverbindung:  $\text{SnJ}_4, \text{SnS}_2 + 2\text{SJ}_2$ . Weitere Untersuchung behält sich der Verfasser vor.

Schertel.

**Zersetzung der Jodwasserstoffsäure durch Chlor** von L. Valente (*Gazz. chim.* 1881, 195). Als Vorlesungsexperiment empfiehlt der Verfasser die von Christomanos (d. Ber. X, 434) beschriebene Zersetzung zwischen Jodwasserstoff und Chlor bei welcher unter Feuererscheinung je nach den angewendeten Verhältnissen der beiden Substanzen Jod oder Chlorjod gebildet wird. Von einem Paar gleich weiter Cylinder mit geschliffenem Rand und dem Volumgehalt 250 und 500 Cc wird der eine mit Jodwasserstoff, der andere mit Chlor gefüllt. Beide werden mit Glasplatten bedeckt so aufeinander gesetzt, dass nach Wegziehen der Glasplatten die Gase sich mischen und unter Flammerscheinung Zersetzung eintritt. War der kleinere Cylinder mit Chlor gefüllt, so erhält man Jod, enthielt der grössere das Chlor, so wird von dem Ueberschuss desselben das anfänglich gebildete Jod in Chlorjod verwandelt.

Mylius.

**Isomorphe Salze und fraktionirte Krystallisation** von L. Pitkin (*Americ. Chem. Soc.* 2, 408). Verfasser vertheidigt die von ihm beschriebenen Kaliumplatinchlorobromide (*diese Berichte* XIII, 568 und 1860) gegen den Einwand, dass dieselben Mischungen isomorpher Salze seien. Die Verbindung,  $K_2PtBrCl_3$ , in kochendem Wasser gelöst, ergab drei aufeinander folgende Krystallisationen von gleicher Zusammensetzung, obwohl nach Elliot und Storer Kaliumplatinchlorid in 19 Theilen kochenden Wassers löslich ist, während Kaliumplatinbromid nach des Verfassers Bestimmung nur 10 Theile erfordert.

Schertel.

**Revision des Atomgewichtes vom Aluminium** von J. W. Mallet (*Americ. Chem. Journ.* 8, 77). Fortsetzung und Schluss der in *diesen Berichten* XIV, 1193 erwähnten Untersuchung. Verfasser weist darauf hin, dass von den Atomgewichten jener 18 Elemente, welche mit grösster jetzt erreichbarer Genauigkeit ermittelt sind, zehn sich ganzen Zahlen innerhalb der Grenze von weniger als  $\frac{1}{10}$  Einheit nähern. Mit Hilfe der Wahrscheinlichkeitsrechnung zeigt er, dass ein Zufall für diese Näherung höchst unwahrscheinlich sei und schliesst, dass Prout's Hypothese (Gesetz nennt sie der Verfasser) nicht nur nicht gestürzt sei, sondern dass gewichtige Gründe zu ihren Gunsten oder zu Gunsten einer Modification derselben bestehen.

Schertel.

**Ueber die Bildung von Ozon beim Erhitzen Sauerstoff abgebender Körper** von A. R. Leeds (*American Chem. Soc.* 2, 411). Schönbein hatte behauptet, dass aus einigen Oxyden, welche beim Erhitzen Sauerstoff entwickeln, ein Theil desselben als Ozon entweicht, dass also, nach Schönbeins Auffassung ein Theil des Ozons, welches in den bezeichneten Verbindungen enthalten ist, der desozonisirenden Wirkung der Hitze entgehe (*Journ. pr. Chem.* 66, 286). In gleicher Weise hatte Kingzett beobachtet, dass der aus Quecksilberoxyd

oder Mangandioxyd durch Erhitzen freiwerdende Sauerstoff Jodkaliumstärkepapier bläue. In einer Reihe von Versuchen, bei welchen Verfasser alle Sorgfalt anwendete, reine Substanzen zu erhalten und alle Gase mit Ausnahme des Ozon durch Waschen zu entfernen, wurden folgende Resultate erhalten. Quecksilberoxyd, dargestellt durch Fällung von Quecksilberchlorid mit Kali und Auswaschen bis zum Verschwinden der Chlorreaktion, gab bei vorsichtigem Erhitzen ein Sauerstoffgas, welches Guajactinctur blau färbte; nachdem es jedoch drei Kugelapparate passirt hatte, übte es keine Wirkung mehr auf frisch bereitetes Guajacpapier, während das Waschwasser unverkennbare Reaktion auf Chlor gab. Ebenso verhielt sich natürliches Mangansuperoxyd, wogegen ein Präparat, durch Behandeln von Mangansulfat mit unterchlorigsaurem Kalk erhalten, Sauerstoff lieferte, welcher auch ohne mit Wasser gewaschen zu sein keine Ozonreaktion zeigte. Bleihydroxyd, Silberoxyd und Jodsäure zeigten das Verhalten des Quecksilberoxydes. Die von Schönbein beobachteten Ozonreaktionen sind sonach durch Spuren von Verunreinigungen, meist Chlor, hervorgerufen. Als eine Beobachtung gezeigt hatte, dass die Färbung von Guajactinctur auch durch atmosphärische Luft bewirkt werde, welche eine Reihe von Reinigungsapparaten durchstrichen hatte, wurde Jodzinkstärkepapier zur Prüfung des Sauerstoffs in Anwendung gebracht.

Schortel.

**Desoxydation der Kohlensäure durch Schwefel** von Petuchow (*Journ. der russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1881, (1) 234). Um den Einfluss des Schwefels auf die Zusammensetzung der Glasmasse zu untersuchen, wurde ein Gemenge von möglichst gereinigten  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  und C mit ungefähr 7 pCt. Schwefel in einem Glasschmelzofen bei einer Temperatur von ungefähr  $1200^\circ\text{C}$ . geschmolzen. Das Gemenge befand sich in einem mit Ableitungsrohr versehenen Porzellan-Cylinder. Beim Schmelzen konnte unter den entweichenden Gasen eine bedeutende Menge von Kohlenoxyd und Schwefeldioxyd nachgewiesen werden, während der Cylinder sich mit einem glänzend schwarzen Anflug von Kohle bedeckte. Aus diesem Versuche muss geschlossen werden, dass bei einer so hohen Temperatur die entweichende Kohlensäure durch den Schwefel desoxydirt wird. Bei einem directen Versuche jedoch, in welchem trockene Kohlensäure mit Schwefeldämpfen durch ein zur Rothgluth erhitztes Rohr geleitet wurde, fand keine Ausscheidung von Kohle statt und in der austretenden Kohlensäure konnten nur sehr geringe Mengen von Kohlenoxyd, Schwefeldioxyd und Kohlenoxysulfid nachgewiesen werden.

Jawein.

**Ueber die Verbindungen des Bleijodids mit den Alkali-jodiden** von A. Ditte (*Compt. rend.* 92, 1341). Jodblei ist in Jodkaliumlösung etwas löslich. Diese Löslichkeit wächst anfangs mit

der Concentration der Jodkaliumlösung, allmählich aber verändert das Jodblei seine Farbe, wird heller und die Flüssigkeit erfüllt sich mit weissen Nadeln. Setzt man jetzt Wasser hinzu, so verwandeln sich wiederum die weissen in glänzende, gelbe, schwere Jodbleikrystälchen. Diese weissen Nadeln erhält man am besten beim Auflösen von Jodblei in warmer Jodkaliumlösung und Abkühlen der Lösung. Sie sind  $\text{PbJ}_2 \cdot 2\text{KJ} + 4\text{H}_2\text{O}$  zusammengesetzt. Beim Erwärmen werden sie zunächst wasserfrei und färben sich tief goldgelb, beim weiteren Erhitzen schmelzen sie, schliesslich verflüchtigt sich Jodblei. Durch Wasser wird das Doppelsalz zersetzt. Verfasser hat für verschiedene Temperaturen die für die Bildung der Doppelverbindung nöthige Concentration der Jodkaliumlösung bestimmt und folgende Werthe gefunden: Bei  $5^\circ$  muss 1 L der Flüssigkeit enthalten 140 g KJ, bei  $10^\circ$  — 160 g, bei  $20^\circ$  — 204 g, bei  $39^\circ$  — 300 g, bei  $59^\circ$  — 503 g, bei  $85^\circ$  — 738 g KJ. — Mit Jodnatrium und Jodammonium bildet das Jodblei Doppelsalze, die sich genau wie das Jodkaliumdoppelsalz verhalten.

Pinuer.

**Bestimmung des specifischen Gewichtes des destillirten Quecksilbers bei  $0^\circ$  und die dabei störenden Nachwirkungsdilatationen des Glases** von P. Volkmann (*Ann. Phys. Chem.* 1881, 209—222). Es wird nachgewiesen, dass der von Regnault gefundene Werth für das Volumgewicht des Quecksilbers bei  $0^\circ$ , 13.59578—13.59602 (Wasser bei  $0^\circ = 0.999881$ ) zu gross sein muss, weil für seine Bestimmung sowohl die durch den Quecksilberdruck bewirkte Ausdehnung des Glases, als auch die Nachwirkungsausdehnung der Glasgefässe in Folge der Erwärmung unberücksichtigt gelassen worden ist. Unter Berücksichtigung dieser Fehlerquellen fand der Verfasser das specifische Gewicht des Quecksilbers bei  $0^\circ$  13.5953.

Mylius.

**Beiträge zur Kenntniss der Carbonate des Magnesiums** von H. Beckurts (*Arch. Pharm.* 1881, 18, 429). Der Inhalt ist hauptsächlich technischen Charakters. Die Formel  $\text{MgCO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  für die aus doppelt kohlensaurer Magnesiaerlösung erhaltene, neutrale kohlensaure Magnesia wird bestätigt, die Löslichkeit der letzteren in Wasser von  $19^\circ$  als 1 : 658 gefunden, die Löslichkeit in kohlensäuregesättigtem Wasser bei 1 Atmosphäre 1 : 72 und bei 4 Atmosphären 1 : 21.1. Neutrales Magnesiumcarbonat derselben Zusammensetzung wird auch durch Mischen von  $50^\circ$  warmen Lösungen äquivalenter Mengen Natriumcarbonat und Magnesiumsulfat gebildet. Andere definierte Salze konnten nicht erhalten werden.

Mylius.

## Organische Chemie.

Ueber Cymolsulfosäuren von P. Spica (*Gazz. chim.* 1881, 198 bis 214). Siehe diese Berichte XIV, 652.

Ueber die Stickstoffderivate des Camphers von R. Schiff und P. Maissen (*Gazz. chim.* 1881, 171—178) s. R. Schiff *Diese Berichte* XIV, 1375.

Ueber die Eigenschaften der Bromatome im Bromcampher von R. Schiff (*Gazz. chim.* 1881, 178—180. Siehe *diese Berichte* XIV, 1377.

Verwandlung der Kohlenstoff-Chloride in Bromide von G. Gustavson. (*J. d. russ. phys. chem. Gesellsch.* 1881, (I) 286). Die Kohlenstoffchloride  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  und  $\text{C}_2\text{Cl}_6$  gehen bei der Einwirkung von Aluminiumbromid leicht in die entsprechenden Bromide über. Die Reaktion beginnt schon bei gewöhnlicher Temperatur, geht aber nur langsam vor sich, weil das Bromaluminium sich mit einer Schicht von Chloraluminium bedeckt, das in Chlorkohlenstoff unlöslich ist. Wird aber das Gemenge in einem zugeschmolzenen Rohre bis zu  $100^\circ$  erhitzt, so verläuft die Reaktion sehr schnell. So wurden z. B. aus 8.8 g  $\text{Al}_2\text{Br}_6$  und 3.8 g  $\text{CCl}_4$ , die nur  $\frac{1}{2}$  Stunde lang im Rohre erwärmt waren 7.28 g  $\text{CBr}_4$ , d. h. 88.7 pCt. erhalten. Bei längerem Erwärmen erreicht die Ausbeute an  $\text{CBr}_4$  92 pCt., weniger befriedigend ist dieselbe bei der Darstellung von  $\text{C}_2\text{Br}_4$  und  $\text{C}_2\text{Br}_6$ . Nach Beendigung der Reaktion kann das gebildete Bromid entweder mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen werden, in welchem Chloraluminium unlöslich ist, oder das Gemenge kann durch Wasser zersetzt werden, worauf das Bromid auf einem Filter gesammelt, gewaschen, zwischen Löschpapier getrocknet und durch Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff gereinigt wird. Bei der Darstellung von  $\text{CBr}_4$  kann die Anwendung von Aluminiumbromid umgangen werden. Zu diesem Zwecke ist es am besten in einen grossen, dünnwandigen Probircylinder Chlorkohlenstoff mit einer die Theorie etwas überschreitenden Menge von Brom zu bringen und dann vorsichtig, unter rechtzeitigem Abkühlen oder schwachem Erwärmen, Stücken von Aluminium hineinzuwerfen. Merkwürdiger Weise wird unter diesen Bedingungen aus allen drei Kohlenstoffchloriden immer dasselbe Bromid, nämlich  $\text{C}_2\text{Br}_6$ , erhalten. Jawein.

Fabrikmässige Darstellung krystallisirbarer Ameisensäure von Lorin (*Compt. rend.* 92, 1420). Im Jahre 1865 hat Hr. Lorin zur fabrikmässigen Darstellung 56procentiger Ameisensäure ein Verfahren angegeben, welches darin bestand, dass man entwässertes Glycerin zunächst mit der äquivalenten Menge krystallisirter Oxalsäure erhitzt und sobald die Kohlensäureentwicklung aufhört neue Mengen Oxalsäure

hinzufügt, wobei zuerst verdünntere, dann concentrirtere Ameisensäure überdestillirt. Das Glycerin kann in dieser Weise Monate hindurch benutzt werden. Verfasser giebt jetzt an, dass, wenn man statt der wasserhaltigen Oxalsäure entwässerte Säuren verwendet und dieselbe in kurzen Intervallen, wenn die Reaktion erst zum Theil vollendet ist, hinzufügt, man eine 95—98procentige Ameisensäure sogleich gewinnt. Man verliert nur etwa 1 pCt. von der berechneten Ausbeute. Die so gewonnene Ameisensäure wird völlig entwässert, wenn man sie nach und nach mit gepulvertem Borsäureanhydrid versetzt und nach einigem Stehen die klare Flüssigkeit decantirt und destillirt.

Pinner.

**Ueber die Einwirkung des normalen Butyrylchlorids auf normales Zinkpropyl** von A. Schtscherbakow. (*J. d. russ. phys. chem. Gesellsch.* 1881, (1) 343). Die Reaktion zwischen Butyrylchlorid und Zinkpropyl wurde unter den für die Darstellung tertiärer Alkohole ausgearbeiteten Bedingungen herbeigeführt. Beim Zugießen des Butyrylchlorids (1 Molekül) zu dem in einem geräumigen Kolben befindlichen Zinkpropyl (2 Moleküle) war trotz guter Abkühlung des Kolbens ein starkes Zischen vernehmbar. Die Flüssigkeit nahm eine gelbliche Farbe an, wurde auch bei längerem Stehen immer dickflüssiger, doch selbst nach Verlauf von 3 Monaten erschienen keine Krystalle. Zum Zersetzen des Gemenges wurde mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser benutzt. Die hierbei erhaltene Oelschicht destillirte nach dem Trocknen mit Pottasche bei 150—160°. In der Voraussetzung, dass man es vielleicht mit einem Alkoholhydrate zu thun hatte, wurde das Oel mit Natrium behandelt, dann das gebildete Alkoholat mit Wasser zersetzt und über entwässerten Baryt destillirt. Der Alkohol zeigte einen an Kampher erinnernden Geruch und siedete bei 153—154°. Er erwies sich nicht als tertiärer, wie erwartet worden war, sondern als der sekundäre Heptylalkohol, Dipropylcarbinol ( $C_7H_{14}$ ),  $CH.OH$ . Bei der Oxydation mit doppeltchromsaurem Kalium und Schwefelsäure geht er in das entsprechende Dipropylketon mit dem Siedepunkt 141—142.5° über. (Nach den Angaben von Kurtz besitzt dieses Keton einen etwas höheren Siedepunkt und das Dipropylcarbinol siedet bei 149—150°.) Aus der Bildung des Dipropylcarbinols lässt sich der allgemeine Schluss ziehen, dass die Reaktion der Säurechloranhydride mit den zinkorganischen Verbindungen höherer Alkoholradikale nicht analog ist derjenigen mit den Zinkverbindungen der niederen Alkoholradikale.

Jaweln.

**Ueber Darstellung und Eigenschaften des Zinkpropyls** von A. Schtscherbakow (*J. d. russ. phys. chem. Gesellsch.* 1881, (1) 349). Ungefähr 140 g trocknes Propyljodid wurden in einen Kolben gegossen, in welchem sich 2—2½ mal mehr, durch Schwefelsäure stark angeätzte Zinkhobelspähe befanden. Nach dem Zufügen von 5 g



Zinknatrium wurde der Kolben mit einem Rückflusskühler verbunden und 4—5 Tage lang ohne Unterbrechung auf dem Wasserbade erwärmt, worauf dann das Zinkpropyl abdestillirt wurde, was zwischen 180 und 230° vor sich geht. Die mittlere Ausbeute an Zinkpropyl beträgt 43.08 pCt. Der Verlust wird durch mehrere Ursachen bewirkt. Erstens, entweicht schon beim Erwärmen auf dem Wasserbade eine bedeutende Menge von Gasen, dann zersetzt sich ein Theil der Zinkverbindung bei der Destillation, und zwar desto mehr, je ungleichmässiger die Erhitzung. Drittens durch das Aufhören des Wasserstoffstromes während des Destillirens, infolge von öfters vorkommendem Verstopfen der Röhre. Endlich bleibt beständig etwas Zinkpropyl in dem Kolben zurück. Bei möglichster Einschränkung der angeführten Verlustquellen lässt sich die Ausbeute auf 50 pCt. steigern. Das Zinkpropyl ist eine schwere, durchsichtige und leicht bewegliche Flüssigkeit von unangenehmem Geruche und ziemlich beständigem Siedepunkt von 148°.

Jawein.

Ueber ein Hexylglycerin von W. Markownikow und J. Kablukow (*J. d. russ. phys. chem. Gesellsch.* 1881, (1) 353). Als Ausgangspunkt diente das nach Crow durch Reduktion des Allylacetons dargestellte Butallylmethylcarbinol  $\text{CH}_2 : \text{CH} . \text{CH}^2 . \text{CH}_2 \text{CH}(\text{OH}) . \text{CH}_3$ . Dasselbe wurde mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid einen Tag lang bis zu schwachem Sieden erwärmt und dann mit Sodalösung gewaschen. Der erhaltene Aether, der bei 157—158° siedete, wurde mit Eisessig verdünnt, dann unter Abkühlung Brom bis zur Färbung und etwas Essigsäureanhydrid zugesetzt, und endlich mit einem Ueberschuss von essigsäurem Silber in einem zugeschmolzenen Kolben bis zu 120° erwärmt. Als nach Verlauf von 66 Stunden in der Flüssigkeit kein Halogen mehr nachgewiesen werden konnte, wurde der Inhalt des Kolbens vom Jodsilber abfiltrirt, der grösste Theil der Essigsäure abdestillirt und der Rest mit Soda gewaschen. Zur endgiltigen Reinigung musste das gebildete Triacetin unter vermindertem Druck (100 mm) überdestillirt werden. Dasselbe ist eine dicke, fast farblose Flüssigkeit, die unter Atmosphärendruck bei 280—285° siedet. Seiner Bildung nach zu urtheilen, kommt dem Triacetin die Struktur  $\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_3\text{O}) . \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_3\text{O}) . \text{CH}_2 . \text{CH}_2 . \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_3\text{O}) . \text{CH}_3$  zu. In das entsprechende Glycerin wird es am besten durch Verseifen mit Bleioxyd übergeführt. Zu diesem Zwecke wird es mit einem Ueberschuss von Wasser und Bleioxyd so lange am Rückflusskühler gekocht, bis es sich vollständig auflöst, worauf dann, nach Entfernung des Bleis durch Schwefelwasserstoff und längerem Erwärmen auf dem Wasserbade, das erhaltene Glycerin über Schwefelsäure im luftverdünnten Raume getrocknet wird. Unter einem Drucke von 10 mm siedet das Glycerin bei 181°. Es ist sehr dickflüssig, farblos, unlöslich in Aether, aber löslich in einem Gemisch von Aether und Alkohol,

und besitzt einen bittersüssen Geschmack. Da ihm die Struktur  $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2$  zukommt, so ist es ein primärsecundäres Hexylglycerin. Beim Erwärmen einer wässrigen Lösung desselben mit rauchender Jodwasserstoffsäure wird ein Hexylen erhalten, welches aller Wahrscheinlichkeit nach identisch ist mit dem Hexylen aus Mannit und Dulcit. Jawolin.

**Ueber das Hexylen aus Mannit** von Jul. Domac (*Monatsch. für Chem.* II, 309—322). Verfasser hat das aus Mannit zu erhaltende Hexylen untersucht, um endgiltig seine einheitliche Natur und seine Constitution festzustellen. Zunächst giebt er eine verbesserte Methode zur Darstellung des Hexyljodids. 75 g Jod werden in einer tubulierten Retorte mit 130 ccm Wasser übergossen und unter gelindem Erwärmen so lange gewöhnlicher Phosphor hinzugesetzt, bis die Flüssigkeit völlig farblos geworden, dann 25 g Mannit zugefügt und, während ein rascher Kohlensäurestrom durch den Tubus geleitet wird, destillirt, so lange Hexyljodid übergeht. Nach dem Erkalten werden zu dem Rückstand weitere 25 g Mannit gesetzt, die in die Vorlage übergegangene Jodwasserstoffsäure hinzugegeben und wieder destillirt. Wenn während der Destillation Braunfärbung durch Ausscheidung von Jod eintreten sollte, so wird sofort etwas Phosphor hinzugesetzt, damit derselbe fortdauernd im Ueberschuss vorhanden ist. Die Ausbente beträgt 85—95 pCt. Das Hexyljodid wurde durch weingeistige Kalilauge in Hexylen übergeführt. Lässt man Hexylen mit bei 0° gesättigter Salzsäure einige Wochen stehen, so geht es vollständig in ein bei 123.5° siedendes Hexylchlorid vom specifischen Gewicht 0.871 bei 24° über (vergl. Morgan, Ann. 177, 304 über das Verhalten der verschiedenen Hexylene der Salzsäure gegenüber). Ferner wird das Hexylen bei der Oxydation mit den verschiedensten Oxydationsmitteln (Chromsäure, Kaliumbichromat und Schwefelsäure, Kaliumpermanganat in saurer und alkalischer Lösung, Salpetersäure) lediglich zu Essigsäure und Normalbuttersäure (neben Kohlensäure) oxydirt, während Chapman und Thorp ausser Essigsäure und Kohlensäure Propionsäure erhalten zu haben angegeben. Endlich wird das Hexylen beim Schütteln mit unterchloriger Säure in Hexylchlorhydrin, eine schwere, farblose, nicht destillirbare Flüssigkeit verwandelt, welche bei der Reduktion mit Eisenfeile und Essigsäure, Hexylalkohol vom Siedepunkt 136—138° liefert. Der Hexylalkohol seinerseits giebt als Oxydationsprodukte wieder ausschliesslich Essigsäure und Buttersäure. Gestützt auf diese Thatsachen betrachtet Verfasser das Mannithexylen als einheitlich und  $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2$  constituirte. Pinner.

**Ueber Dialdanalkohol** von A. Wurtz (*Compt. rend.* 92, 1371). Das durch Wasserabspaltung aus 2 Molekülen Aldol sich bildende Dialdan  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3$ , welches, wie Wurtz früher gezeigt hat, zugleich

Aldehyd, secundärer Alkohol und Aether ist, geht bei der Behandlung mit Natriumamalgam, wenn man dafür Sorge trägt, dass die Lösung stets schwach sauer bleibt, in Dialdanalkohol  $C_8H_{16}O_3$  über, welcher durch Eindampfen der neutralisirten Lösung zur Syrupconsistenz, Ausziehen des Rückstandes mit absolutem Alkohol und Destillation des nach Verjagung des Alkohols bleibenden Syrups im Vacuum wobei der Alkohol unter 10 mm Druck bei  $160-172^\circ$  übergeht, gereinigt wird. Man erhält ihn zunächst als dicke Masse, die sich innerhalb 14 Tagen in einen Krystallkuchen verwandelt. Er ist zerfliesslich, in jedem Verhältniss mischbar mit Wasser und Weingeist, sehr löslich in Aether, erweicht bei  $49^\circ$ , ist bei  $53^\circ$  geschmolzen und siedet bei  $162-165^\circ$  unter einem Druck von 10 mm. Mit Essigsäureanhydrid 6 Stunden lang erhitzt, liefert er das Diacetat  $C_8H_{14}O_3 \cdot (C_2H_3O)_2$ , eine etwas dicke, unter dem Druck von 20 mm bei  $158$  bis  $160^\circ$  siedende Masse. Von Salpetersäure wird der Alkohol heftig angegriffen, durch Phosphorpentachlorid in ein dickes farbloses Chlorid übergeführt. Er reducirt nicht ammoniakalische Silberlösung und verbindet sich nicht mit Brom. Seine Constitution ist nach Wurtz wahrscheinlich  $CH_3 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$ .

O

Pinner.

Ueber die Einwirkung von Cyanammon auf Glyoxal von N. Ljubawin (*J. d. russ. phys. chem. Gesellsch.* 1881, (1) 329). Bei der Einwirkung von Cyanammon auf Glyoxal und Zersetzung der Reaktionsprodukte durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird eine krystallinische Substanz erhalten, welche ein blaues Kupfersalz von der Zusammensetzung  $CuC_4H_8N_2O_4 + H_2O$  giebt. Nach den Eigenschaften dieses Salzes zu urtheilen unterscheidet sich die aus Glyoxal und Cyanammon erhaltene Diamidobernsteinsäure von der aus dem Dibrombernsteinsäureäther von Claus und Helpenstein dargestellten (*diese Berichte* XIV, 624). Zwischen letzterer Amidosäure und den bis jetzt bekannten Glycinen besteht ein scharfer Unterschied, da sich die Säure von Claus und Helpenstein durch ihre Löslichkeit in Aether, durch die Fähigkeit beim Kochen mit Alkalien Ammoniak auszuschleiden und durch ein grünes Kupfersalz charakterisirt.

Jawain.

Ueber die Darstellung von Glyoxal durch Einwirkung von Salpetersäure auf Aldehyd von N. Ljubawin (*J. d. russ. phys. chem. Gesellsch.* 1881, (1) 329). Bei der Einwirkung von Salpetersäure verwandelt sich der Aldehyd zuerst in Paraldehyd, welcher dann weiter oxydirt wird, wobei die Ausbeute an Glyoxal um  $\frac{1}{3}$  grösser ist, als wenn der Aldehyd direkt oxydirt wird. In den bei der Bildung von Glyoxal entweichenden Gasen, die am dritten Tage, nachdem die Salpetersäure und der Aldehyd in die Glaszylinder gebracht

worden waren, aufgefangen wurden, fanden sich an durch festes Aetzkali absorbirbaren Gasen (Kohlensäure, Aldehyddämpfe und Wasser) 19.5 pCt., 62.8 pCt. Stickstoffoxydul und 17.7 pCt. Stickstoff. Ungefähr 25 pCt. Aldehyd gehen in Glyoxal und 20 pCt. in Essigsäure über. Ausserdem bilden sich geringe Mengen von Oxal- und Ameisensäure.

Jawein.

**Untersuchungen über die tertiären Monamine: 1) Einwirkung von Triäthylamin auf gebromte Propylen** von E. Reboul (*Compt. rend.* 92, 1422). Verfasser hat eine ausgedehnte Untersuchung, deren erster Theil vorliegt, über die Einwirkung der tertiären Aminbasen auf die Halogenderivate der Alkohole unternommen. Hofmann hat bei seinen diesbezüglichen Arbeiten stets die Derivate der primären Alkohole verwendet, während Reboul sein Augenmerk hauptsächlich auf diejenigen Haloïdverbindungen gerichtet hat, welche ausser dem Halogen kein oder nur 1 Wasserstoff an demselben Kohlenstoff enthalten. Er hat zunächst die drei gebromten Propylene  $C_3H_5Br$  auf ihr Verhalten dem Triäthylamin gegenüber geprüft. Die Verbindung  $CH_3 \cdot CH=CHBr$  (Siedep.  $60^\circ$ ) liefert mit Triäthylamin auf  $100^\circ$  erhitzt bromwasserstoffsäures Triäthylamin und Allylen. Dieselben Produkte entstehen aus  $CH_3 \cdot CBr=CH_2$  (Siedep.  $48^\circ$ ) und  $(C_2H_5)_3N$  bei  $100^\circ$ . Dagegen vereinigt sich Bromallyl  $CH_2=CH \cdot CH_2Br$  unter sehr heftiger Wärmeentwicklung mit Triäthylamin zu Triäthylallylammoniumbromid, welches bei der trockenen Destillation in sehr complexer Weise sich zersetzt. Chlorallyl liefert erst bei  $100^\circ$  das substituirte Ammoniumchlorid. Isopropyljodid, also ein secundäres Jodid, liefert mit Triäthylamin keine quartäre Ammoniumverbindung, sondern Propylen und Triäthylaminjodhydrat.

Pinner.

**Ueber die Reduktion des Zimmtalkohols** von F. Hatton und W. R. Hodgkinson (*Chem. societ.* 1881, I, 319). Das Eiuwirkungsprodukt von Natriumamalgam auf Zimmtalkohol in Gegenwart von viel Wasser besteht fast nur aus  $\beta$ -Phenylpropylalkohol. Digerirt man aber den Zimmtalkohol mit 15 procentigem Amalgam und nur ganz wenig Wasser mehrere Tage bei  $100^\circ$ , so zerfällt er unter Aufnahme von 2 Atomen Wasserstoff in Styrol und Methylalkohol.

Schotten.

**Ueber Dinitro- und Trinitroresorcin** von R. Benedikt und A. Hübel (*Monatsh. für Chemie* 2, 323—330). Verfasser haben das Dinitrosoresorcin, welches selbst durch verdünnte Salpetersäure sofort in Trinitroresorcin, durch Kaliumpermanganat und Ferricyankalium völlig verbrannt wird (vergl. Fitz, *diese Berichte* VIII, 631), nach der Methode von Weselsky und Benedikt durch salpetrige Säure in Dinitroresorcin übergeführt. Man leitet in mit 10 Theilen Aether aufgeschlämmtes fein gepulvertes Dinitrosoresorcin salpetrige Säure, bis völlige Lösung erfolgt ist, schüttelt die Lösung zur Entfernung von

Salpetersäure u. s. w. wiederholt mit Wasser aus, destillirt den grössten Theil des Aethers ab, lässt den Rückstand verdunsten, wäscht die erhaltene Krystallmasse mit kaltem Wasser aus und krystallisirt sie aus verdünntem Weingeist um. Das Dinitroresorcin bildet hellgelbe Blättchen, schmilzt bei 142°, ist theilweise sublimirbar und verpufft bei stärkerem Erhitzen. Das Kaliumsalz bildet orangegelbe, leicht lösliche Prismen, das Ammoniumsalz rothgelbe, sammetglänzende Drusen, das Baryumsalz  $C_6H_2(NO_2)_2O_2Ba$  kleine gelbe, zu Drusen vereinigte Nadeln. Durch weingeistiges Schwefelammonium wird das Dinitroresorcin in Nitroamidoresorcin übergeführt. Hierbei scheidet sich das Ammoniumsalz gemengt mit Schwefel ab und wird nach dem Umkrystallisiren aus Wasser durch die eben erforderliche Menge Schwefelsäure zersetzt. Das Nitroamidoresorcin krystallisirt aus verdünntem Weingeist in schwarzbraunen, schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslichen Krystallen, schmilzt bei ca. 170° und löst sich leicht in Säuren und Alkalien. Seine Alkalisalze reduciren schon in der Kälte ammoniakalische Silberlösung und geben mit Bleisalzen einen rothbraunen flockigen, mit Barytsalzen einen schwarzen krystallinischen Niederschlag. Das Ammoniumsalz verliert schon an der Luft Ammoniak. Das Sulfat bildet feine, bräunliche, in Wasser leicht lösliche Nadeln, die bei 100° sich zersetzen.

In gleicher Weise wurde aus der Styphninsäure durch Erwärmen mit weingeistigem Ammonium das Dinitroamidoresorcin



die (Styphnaminsäure), dargestellt. Dieselbe bildet kupferrothe glänzende Blättchen, ist fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Weingeist und leicht löslich in Alkalien. In verdünnten Säuren ist sie erst beim Kochen löslich. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich farblos auf, scheidet sich aber beim Verdünnen der Lösung in freiem Zustande aus. Beim Erhitzen zersetzt sie sich und schmilzt bei ca. 190°. Sowohl aus dem Mono- wie aus dem Dinitroamidoresorcin entsteht durch überschüssiges Kaliumnitrit und verdünnte Schwefelsäure das Kaliumsalz des Dinitrodiazoresorcins,



welches äusserst explosiv ist und aus welchem durch concentrirte Schwefelsäure das in gelben, asymmetrischen, beim Erhitzen verpuffenden Krystallen anschliessende freie Dinitrodiazoresorcin erhalten werden kann. Beim Erwärmen mit Kalilauge liefert das Dinitrodiazoresorcin zwei durch Umkrystallisiren aus Alkohol zu trennende Körper, von denen der eine in grösserer Menge entstehende in glänzenden Körnern krystallisirt und das Kaliumsalz des Tetranitrodioresor-

eins  $C_6H(NO_2)_2(OH)_2$  ---  $C_6H(NO_2)_2(OH)_2$  zu sein scheint. Das durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzte Tetranitrodi-resorcin ist wenig gefärbt, fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether und Eisessig und schmilzt bei  $268^\circ$ . Es lässt sich nicht weiter nitriren. Das Dikaliumsalz  $C_{12}H_4N_4O_{12}K_2$  krystallisirt in rothen glänzenden, das Tetrakaliumsalz in dunkelgrünen metallglänzenden Nadeln. Der neben Tetranitrodi-resorcin entstehende Körper scheint ein Dinitroresorcin zu sein; er bildet hellbraune glänzende Blättchen, schmilzt bei  $210^\circ$ , ist sublimirbar, sehr schwer in kochendem Wasser, leichter in Alkohol löslich und wird ebenfalls selbst durch kochende concentrirte Salpetersäure nicht verändert.

Pinner.

Ueber resorcinsulfosaure Salze von Heinr. Fischer (*Monatsh. f. Chem.* 2, 331 — 344). Durch Eintragen von 1 Theil Resorcin in 4 Theile englische Schwefelsäure hat Verfasser Resorcindisulfosäure dargestellt. Nach 15 Minuten erwärmt sich die Flüssigkeit von selbst und erstarrt nach kurzer Zeit zu einem Krystallbrei, der durch Trocknen auf Thonplatten von Schwefelsäure befreit und in das Barytsalz übergeführt wurde. Die freie Säure ist hygroskopisch. Das Barytsalz  $C_6H_2(OH)_2(SO_3)_2Ba + 3\frac{1}{2}H_2O$  bildet fast farblose schiefe Prismen. Durch Bariumhydrat wird es in das schwer lösliche basische Salz  $C_6H_2O_2Ba(SO_3)_2Ba + 4H_2O$  übergeführt. Das Kaliumsalz  $C_6H_2(OH)_2(SO_3K)_2$  krystallisirt aus warmer Lösung mit  $1H_2O$  in schiefen Prismen, aus kalter Lösung mit  $4H_2O$  in verwitternden Krystallen. Das Natriumsalz  $C_6H_2(OH)_2(SO_3Na)_2 + H_2O$  krystallisirt stets in schief prismatischen Zwillingen, das Kupfersalz  $C_6H_2(OH)_2(SO_3)_2Cu + 10aq$  in asymmetrischen Krystallen, die bei  $170^\circ$  sich zersetzen, ohne die letzten Reste des Wassers zu verlieren. Das Bleisalz  $C_6H_2O_2Pb(SO_3)_2Pb + 4aq$  scheidet sich auf Zusatz von Bleizucker zum Kaliumsalz in farblosen Schuppen aus.

Durch seine Versuche hat Verf. bestätigt, dass durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Resorcin nur die von Piccard und Humbert (*diese Berichte IX, 1479*) beschriebene Resorcindisulfosäure zu erhalten ist.

Schmilzt man das Kaliumsalz der Disulfosäure mit 4 Theilen Aetzkali bis zur starken Wasserstoffentwicklung, so findet sich in der Schmelze neben unveränderter Disulfosäure Resorcinmonosulfosäure. Die Trennung beider wird nach dem Ansäuern der Schmelze mit Essigsäure durch Bariumhydrat bewirkt (es scheidet sich basischer disulfosaurer Baryt aus), alsdann wird nach Entfernung des überschüssigen Baryts durch Kohlensäure, durch Bleiessig die Monosulfosäure als basisches Bleisalz gefällt. Aus dem Bleisalz wurde wieder die freie Säure und aus dieser mittelst Pottasche das Kaliumsalz

$C_6H_3(OH)_2SO_3K + 2H_2O$  in gelblichen, an trockener Luft verwitternden, monosymmetrischen Krystallen gewonnen. Wird dagegen das Schmelzen des disulfosauren Salzes mit Kali fortgesetzt, bis die Masse gelbbraun geworden, so erhält man Phloroglucin.

Digerirt man resorcindisulfosaures Kali mit 2 Molekülen Jod und etwa der 10 fachen Menge 50 procentigen Weingeistes in geschlossener Flasche im Wasserbade, so entsteht jodresorcindisulfosaures Kali  $C_6HJ(OH)_2(SO_3K)_2$  in langen fast farblosen Nadeln. In analoger Weise lässt sich jodresorcimonosulfosaures Kali  $C_6H_2J(OH)_2SO_3K + 3H_2O$  gewinnen.

Versetzt man resorcindisulfosaures Kali mit Kaliumnitritlösung und etwas Essigsäure, so krystallisirt unter langsamer Gasentwicklung ein dunkelviolettes Salz, welches Stickstoff, Schwefel und Kalium enthält und dem durch Salzsäure ein Theil des Kaliums entzogen wird. Verfasser giebt für diese Salze keine Formeln. Pinner.

Ueber Gährungsprodukte der Weinsäure von F. König (*Gazz. chim.* 1881, 180—187). Durch Vergärung einer Lösung von weinsteinsaurem Ammoniak mittels Bakterien bei Gegenwart der nothwendigen Nährsalze erhielt der Verfasser je nach der Temperatur in verschiedenem Mengenverhältniss: Bernsteinsäure, Essigsäure, Ameisensäure und Kohlensäure neben grossen Mengen nicht bestimmbarer Substanzen. Das neutrale weinsaure Calcium lieferte unter denselben Verhältnissen bei 20—25° Kohlensäure, Ameisensäure, Propionsäure, wenig Buttersäure, viel Essigsäure, aber keine Bernsteinsäure. Mylus.

Ueber das ätherische Oel des Hanf von L. Valente (*Gazz. chim.* 1881, 196—198). Das in diesen Berichten XIII, 2431 erwähnte ätherische Oel aus *Cannabis sativa* hat die der Formel  $C_{15}H_{24}$  entsprechende Dampfdichte. Sein Rotationsvermögen ist  $[\alpha]_D = -10.81$ . Aus dem ätherischen Oel der *Cannabis indica* wurde derselbe Kohlenwasserstoff erhalten. Mylus.

Ueber Cinchonidin und Homocinchonidin von Zd. H. Skraup (*Monatsh. f. Chem.* 2, 345—350). Bekanntlich unterscheidet Hesse diese beiden Basen und giebt an, dass das von Skraup früher untersuchte Cinchonidin Homocinchonidin gewesen sei. Verfasser hat nun von Hesse erhaltenes Cinchonidin untersucht und gefunden, dass es sich deshalb von dessen sogenanntem Homocinchonidin in seiner Krystallform unterscheidet, weil es nicht ganz rein sei und eine geringe Menge (1—2 pCt.) Chinin enthält. Man kann reines sogenanntes Homocinchonidin durch Versetzen mit Chinin in denselben Formen krystallisirt erhalten, welche Hesse für sein Cinchonidin angiebt. Der Verfasser schlägt nun vor, weil das Hesse'sche Cinchonidin nur durch seine Verunreinigung vom sogenannten Homocinchonidin



sich unterscheidet, die Bezeichnung Homocinchonidin ganz fallen zu lassen. Pinner.

**Produkte der trocknen Destillation der Terpenylsäure** von C. Amthor (*Arch. Pharm.* XV, 356—369). Bei der trocknen Destillation der Terpenylsäure hatte Krafft (*diese Berichte* X, 522) die Teracrylsäure,  $C_7H_{12}O_2$ , erhalten, neben anderen nicht näher untersuchten Körpern. Letztere sind nun untersucht worden. Dieselben waren: Ein braunes Oel, unlöslich in Wasser und Alkali, ein in Wasser lösliches Lacton,  $C_7H_{12}O_2$ , vom Siedepunkt  $202-204^\circ$ , ein in Wasser unlösliches Lacton, und eine in Wasser lösliche nicht weiter untersuchte Säure. Diese Körper wurden folgendermassen isolirt: Das bei der Destillation der Terpenylsäure erhaltene indifferente Oel wurde mit Wasser geschüttelt, das Filtrat mit Dampf destillirt und das Destillat mit Aether ausgeschüttelt, um das Lacton 1 zu erhalten. Durch Kochen mit Barytwasser wurde dem wasserunlöslichen Rückstande das Lacton 2 (als Säure) entzogen und durch Salzsäure und Aether abgeschieden. Von ihm ist angegeben, dass es bei  $-16^\circ$  nicht erstarrt. Das bei  $202-204^\circ$  siedende wasserlösliche Lacton verwandelt sich beim Kochen mit Barytwasser in das Barytsalz einer Oxyheptylsäure,  $(C_7H_{13}O_2)_2Ba$ . Aus der Säure im freien Zustande entsteht bei der Destillation sofort wieder das Lacton vom obigen Siedepunkt und 0.9818 specifischem Gewicht bei  $+4^\circ$ . Es erstarrt nicht bei  $-16^\circ$ , löst sich ausser in Wasser in Alkohol und Aether und wird durch kohlensaures Kali aus der wässrigen Lösung abgeschieden. Von der zugehörigen Säure  $C_7H_{14}O_3$  wurden das Kalksalz (amorph und leicht löslich), das Silbersalz (lange glänzende schwer lösliche Nadeln) und das Zinksalz (leicht lösliches Gummi) dargestellt. Bei der Oxydation mit Salpetersäure giebt das Lacton Oxalsäure.

Ueber die Teracrylsäure wurden noch folgende Beobachtungen gemacht. Durch Destillation entsteht aus ihr kein Lacton, sondern eine isomere Säure. Ihr Aethyläther siedet zwischen  $189$  und  $191^\circ$ . Durch Bromwasserstoff geht sie in ein bei  $202-204^\circ$  siedendes Lacton über. Brom verwandelt sie in  $C_7H_{11}BrO_2$ , ohne dass ein Bromanlagerungsprodukt gebildet wird. Myllus.

**Guanin** kann nach Drechsel (*Journ. pr. Chem.* 24, 44) in kleinen Krystallen erhalten werden, wenn man es, aus salzsaurer Lösung durch Ammon frisch gefällt und ausgewaschen, mit starkem Ammoniak auf  $30-35^\circ$  erwärmt und aus der entstandenen Lösung das Ammoniak an der Luft abdunsten lässt. Mylius.

Ueber **Usninsäure** und einige ihrer Zersetzungsproducte von J. Stenhouse und Ch. Groves (*Chem. soc.* 1881, I, 234). Die rohe Usninsäure von *Usnea barbata* wird durch Ueberführen in das basische Kalksalz und dann in das Natronsalz gereinigt. Wird



das letztere mehrere Stunden mit einer verdünnten Lösung von Natriumbicarbonat bei Luftabschluss gekocht und wird dann mit Schwefelsäure neutralisirt, so fällt ein flockiger Körper, der sich aus Spiritus umkrystallisiren lässt. Derselbe ist möglicher Weise identisch mit dem, welchen Paternó (*Gazz. chim.* 6, 113) durch die Einwirkung von Kali erhielt. Löst man Usninsäure in dem dreifachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure und erwärmt drei Stunden lang auf 50—60°, giesst dann in Wasser und krystallisirt den hierbei fallenden Niederschlag aus Alkohol um, so erhält man kleine gelbliche Prismen vom Schmelzpunkt 213.5°, fast unlöslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Aether, schwer löslich in heissem Alkohol. Die neue Säure, die den Namen Usnolinsäure erhält, hat die Formel  $C_{27}H_{24}O_{10}$ . Verdoppelt man diese und giebt der Usninsäure statt der jetzt angenommenen,  $C_{18}H_{18}O_7$ , die Formel  $C_{36}H_{30}O_{14}$ , so wäre die Usnolinsäure aus der Usninsäure durch Entziehung von 1 Molekül Wasser entstanden.

Schotten.

Ueber die süß schmeckende Substanz in *Smilax glycyphylla* von A. Wright und E. H. Rennie (*Chem. soc.* 1881, I, 237). Blätter und Stengel der in Australien gegen Scorbut angewendeten *Smilax glycyphylla* wurden mit Wasser ausgekocht, aus dem Extract mittels Alkohol Eiweisssubstanzen gefällt und das Filtrat nach dem Abdestilliren des Alkohols mit Aether ausgezogen. Die nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibenden Krystalle wurden in Wasser gelöst, aus der Lösung durch Bleiacetat Unreinigkeiten gefällt und das Filtrat neuerdings mit Aether extrahirt. Für die so gewonnenen Krystalle, welche den süßen Geschmack des Extracts besitzen, ergab die Analyse nach dem Trocknen bei 100° die Formel  $C_{13}H_{14}O_6$ .

Aus diesem Körper liess sich durch schmelzendes Kali oder durch Salzsäure im geschlossenen Rohr eine, bei 127° schmelzende, Säure abspalten, deren Elementaranalyse zu der Formel einer Aethyl- oder Dimethyloxybenzoësäure führte.

Schotten.

Ueber Kauri-Gummi von Neu-Seeland von E. H. Rennie (*Chem. soc.* 1881, I, 240). Aus dem Harz von *Dammara Australis* lässt sich durch Destilliren mit Wasserdämpfen ein Oel gewinnen, welches rectificirt bei 158° siedet. Es hat den Geruch des Terpentins, ist farblos, hat bei 18° das specifische Gewicht 0.863 und dreht in einer Röhre von 300mm Länge das polarisirte Licht drei bis vier Grad nach links. Es hat die Formel  $C_{10}H_{16}$ . Mit Phosphorpentasulfid und dann mit Schwefelsäure und mit Natrium behandelt, liefert es Cymol.

Schotten.

Einige neue Azofarbstoffe von J. H. Stebbins (*Amer. chem. soc.* 1880, 446—448). Der Verfasser theilt mit, dass er folgende Farbstoffe dargestellt hat: Azo.m.Nitrobenzol- $\beta$ .Disulfonaphtol, p. Azosulfoxynaphtalin- $\alpha$ . Sulfoxyphenol, p. Azodimethylsulfoxybenzol-

$\alpha$ . Naphtol, p. Diazosulfoxyxylo -  $\beta$ . Naphtol, m. Azonitrolenzol-  
 $\alpha$ . Naphtol, p. Azosulfoxyxylo -  $\beta$ . Phenanthrol, p. Azosulfoxyxylo-  
 $\alpha$ . Dibromnaphtol, Azodinitrooxybenzol-p. Amidosulfoxyaphtalin und  
 p. Azosulfoxyaphtalin -  $\beta$ . Naphtoldisulfosäure. Alle diese Farbstoffe  
 färben Nüancen von Gelb und Roth. Eingehend beschrieben ist keiner  
 derselben. Mylius.

**Ueber Alkaloid-Nitroprusside** von E. G. Davy (*Mon. scient.* 1881, 585). Der Verfasser hat gefunden, dass die Alkaloide mit der Nitroferidecyanwasserstoffsäure neutrale und saure Salze bilden. Einige dieser Salze sind sehr schwer löslich (das Strychninsalz in 847, das Brucinsalz in 736, das Chininsalz in 2500 Theilen Wasser) während die meisten sehr leicht löslich sind. Mylius.

**Ueber ätherische Oele** von Geissler (*Pharm. Centralh.* 1881, 223). Der Verfasser macht aufmerksam auf das Patent-Citronenöl und Pommeranzenöl von H. Hensel, die den charakteristischen Geruch des rohen Pommeranzen- und Citronenöls bedingenden Bestandtheile, welche von den Forschern bisher übersehen worden sind. Beide werden von Natrium angegriffen. Der sauerstoffhaltige Bestandtheil des Citronenöls hat ein Volumgewicht von 0,9003 und dreht bei 220mm langer Röhre + 4.3°, das Patent-Pommeranzenöl hat ein Volumgewicht von 0.9090 und dreht bei 220mm Rohrlänge + 32°. Beide Oele sieden bei 215—220°. Mylius.

**Ueber das ätherische Oel des Quendels** von P. Febve (*Compt. rend.* 92, 1290). Durch Fractioniren lässt sich das Quendelöl in einen farblosen unter 200° destillirenden und einen stark gefärbten oberhalb 200° siedenden Theil zerlegen. Ersterer besteht fast ganz aus einem bei 175—177° siedenden Cymol  $C_{10}H_{14}$  vom specifischen Gewicht 0.873 bei 0°, welches in rauchender Schwefelsäure ohne Wärmeentwicklung zu einer Sulfosäure sich löst. Der schwerer flüchtige Theil ist ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen mit einem durch Natronlauge zu isolirenden Phenol von der Zusammensetzung  $C_{10}H_{14}O$ , das bei 233—235° siedet, in einer Kältemischung von Schnee und Kochsalz nicht erstarrt, das specifische Gewicht 0.988 bei 0° besitzt und mit Chloracetyl ein bei 244—245° siedendes Acetat  $C_{10}H_{13}O \cdot C_2H_3O$  liefert (vergl. E. Jahns *d. Ber.* XIII, 1141). Pinner.

**Ueber das Drehungsvermögen des künstlichen Codeïns** von E. Grimaux (*Compt. rend.* 92, 1228). Um weitere Beweise für die völlige Identität des natürlich vorkommenden und des synthetisch dargestellten Codeïns beizubringen, hat Verfasser das Rotationsvermögen der Basen bestimmt und es bei beiden negativ und in gleicher Stärke gefunden:  $[\alpha]_D = -130.34$  und  $-133.18$ . Pinner.

**Ueber die giftigen Bestandtheile, das ätherische und das fette Oel von *Illicium religiosum*** von J. F. Eykmann (*Pharm.*

*Zeitschr. f. Russl.* 1881, 334—342, 349—357, 365—372). Die Früchte von *Illicium religiosum* (japanisch Sikimi) kommen zuweilen unter den Früchten des *Illicium anisatum* als eine in Folge ihrer Giftigkeit gefährliche Verfälschung vor. Da zunächst an den Früchten selbst für deren Untersuchung kein Material zu erhalten war, so wurden frische Blätter des Baumes mit Wasser destillirt, wodurch ätherisches Oel im Betrage von 0.44 pCt., vom specifischen Gewicht 1.006 bei 16.5° und einer Rotation  $[\alpha]_D = -8.6^\circ$  gewonnen wurde. Es besteht aus einem Terpen von 173—176° Siedepunkt und 0.855 specifischem Gewicht, welches mit Salzsäuregas nicht fest wird und eine Rotation von  $-22.5^\circ$  besitzt und 25 pCt. flüsigem Anethol, welches bei 174° schmelzende Nitranissäure lieferte. — Der Samen der Sikimi-Früchte, dessen Gehalt an fettem Oel 52.02 pCt. betrug, wurde mit Petroleumäther entfettet, und mit essigsauerm Spiritus (1 pCt.) ausgezogen, das Extract mit Chloroform ausgeschüttelt und dessen Verdampfungsrückstand mit Wasser ausgezogen. Diese Lösung mit Petroleumäther gereinigt und endlich nach dem Uebersättigen mit Kalium-Carbonat mit Chloroform ausgeschüttelt lieferte, nach dessen Verdampfung, eine amorphe Substanz, aus welcher durch Stehenlassen mit Salzsäure Krystalle von 175° Schmelzpunkt entstanden. Ob diese Substanz, Sikimin genannt, welche die giftigen Eigenschaften der Sikimifrüchte verursacht, eine Base ist, lässt die Abhandlung unentschieden.

Myllus.

### Physiologische Chemie.

Untersuchungen über die Ausscheidungswege des Stickstoffs aus dem thierischen Organismus von Max Gruber (*Zeitschr. f. Biologie* 16, 367—410).

I. Ueber die Methoden der Stickstoffbestimmung von Dumas und Will-Varrentrapp. Gegen Seegen und Nowak (*Sitzber. Akad. Wien* III, 71; *diese Berichte* XII, 1703) vertheidigt Gruber die Brauchbarkeit der Will-Varrentrapp'schen Stickstoffbestimmungsmethode für Fleisch und Erbsen. Er vergleicht die nach Dumas mit den Modificationen von Schneider (Nowak, *Sitzber. Akad. Wien* II, 64) erhaltenen Zahlen mit den nach Will-Varrentrapp meist ohne Anwendung der nach Gruber bei schneller Verbrennung nur in speciellen Fällen nöthigen Makris'schen Vorsichtsmaassregeln (*Ann. Chem.* 184, 371) erhaltenen.

II. Neuer Versuch über die Ausscheidungswege des Stickstoffs beim Fleischfresser. Bei einem 17.5 kg schweren Hund, welcher täglich neben 200 g Wasser 600 g Rindfleisch erhielt,

wurde während zweier aufeinanderfolgender Versuchsperioden von je 7 resp. 10 Tagen die tägliche Stickstoffbilanz festgestellt. Das für je eine Periode erforderliche Fleischquantum wurde auf ein Mal präpariert. Der Stickstoffgehalt des Harns wurde nach der Modification der Voit'schen Methode (*Zeitschr. anal. Chem.* 7, 398) bestimmt, welche bereits von Washburne (*Bull. soc. chim.* 25, 498) angewendet und deren Genauigkeit von v. Schroeder (*Zeitschr. physiol. Chem.* 3, 70) bestätigt wurde. Je 5 ccm Harn wurden im Porzellanschälchen nach Zusatz von Gyps und 5 ccm heiss gesättigter Oxalsäurelösung bei 100° eingedampft, in der Reibschale mit Natronkalk gemischt und nach Will-Varrentrapp bei starker Erhitzung des vorgelegten Natronkalks verbrannt. Die Resultate stimmen mit den nach Dumas erhaltenen überein. [Die Seegen'sche Methode der Erhitzung mit Natronkalk im Kolben, bei welcher v. Schroeder (l. c.) stets 1—2 pCt. Stickstoff zu wenig erhielt, lieferte Gruber bei verdünnten Harnen gute Resultate, bei concentrirten schwankende und etwas zu niedrige.] Im Koth wurden durchschnittlich 0.28 g Stickstoff pro Tag ausgeschieden. Der durch Ausfall der Haare bedingte Stickstoffverlust (Moleschott, *Unters. z. Naturlehre* 12, 187; *diese Berichte* XII, 136, 139) betrug höchstens 0.086 g pro Tag.

		Stickstoffeinnahme		Stickstoffausgabe
		nach Dumas	nach Will	
Periode I	Tagesmittel	22.116 g	22.02 g	22.14 g
- II	-	21.372 -	21.306 -	21.345 -
Gesamtsumme		368.53 -	367.20 -	368.28 -

Es zeigte sich also eine so vollständige Uebereinstimmung zwischen Einnahme und Ausgabe, dass eine gasförmige Stickstoff-Ausscheidung ausgeschlossen bleibt. (Ueber die einzelnen Tage und die Unterschiede zwischen beiden Perioden siehe Orig.)

Zum Beweise, dass die beobachtete Stickstoff-Ausscheidung der Zersetzung von Albumin entspricht, wurde in Periode II auch die Bilanz für den Schwefel festgestellt, dessen Ausscheidung der des Stickstoffs parallel geht (Bischoff und Voit, *Gesetze d. Ernährung d. Fleischfressers* 1860, p. 277). Das Fleisch enthielt 0.2128 pCt. Schwefel.

Schwefel-Einnahme 12.7700 g; Ausgabe 12.7853 g.

Schwefel zu Stickstoff in Fleisch = 1:16.72; in den Excreten 1:16.69.

Es wurde also nicht mehr Albumin zersetzt, als dem in der Nahrung eingeführten Stickstoff entspricht. Allerdings zeigte das Thier eine Gewichtsabnahme von 940 g; diese führt Verfasser durch eine hier nicht wiederzugebende Beweisführung auf Verlust an Kohlehydrat und Wasser zurück.

III. Die Voit'sche Fleischmittelzahl und die Harnstofftitrirung nach Liebig. Gruber hat in obigem Versuche auch nach dem von Seegen und Nowak (l. c.) angegriffenen Voit'schen Verfahren (Berechnung der Stickstoff-Einfuhr auf Grund der Mittelzahl 3.4 pCt. für frisches Fleisch und der Stickstoff-Ausgabe im Harn nach der Liebig'schen Harnstofftitrirung) die Stickstoffbilanz aufgestellt und (unter Annahme seiner Fleischmittelzahl 3.554 pCt.) auch so zwischen Einfuhr und Ausfuhr nahe Uebereinstimmung gefunden; nach Gruber sind deshalb auch Voit's frühere Versuche beweisend für das Fehlen einer gasförmigen Stickstoff-Ausscheidung. Bei Stoffwechselfersuchen, wo nur eine Genauigkeit bis auf ein Paar Procente erfordert wird, ist demnach Voit's einfacheres Verfahren und die Annahme einer Fleischmittelzahl (3.4 pCt. für das nach Voit präparirte Fleisch) zulässig; wo grössere Exactheit nöthig ist, muss die Stickstoff-Einnahme und Ausgabe direct bestimmt werden. Herter.

Ueber die Wirkung von **Bakterien auf Gase** von Frank Hatton (*Chem. soc.* 1881, 247—258). Fleischinfuse, in welchen sich an der Luft Bakterien entwickelt hatten, wurden mit verschiedenen Gasen über Quecksilber abgeschlossen. Schädlich wirkte nur Cyan, andere Gase, wie Kohlensäure, Acetylen, Schwefligsäureanhydrid, Schwefelwasserstoff, Stickoxydul, Stickoxyd, Kohlenoxyd schädigten die Bakterien nicht; letzteres wurde zum Theil in Kohlensäure verwandelt. Aus Harnstoff wurde Stickstoff entwickelt; in einigen Versuchen wurde Grubengas gebildet, in anderen nicht. Salicylsäure, Strychnin, Morphin, Brucin, Narcotin beeinträchtigten die Bakterien nicht, wohl aber Phenol, Alkohol, Kaliumpermanganat sowie fein vertheiltes Eisen. Herter.

**Physiologische Wirkung des Harnstoffs und der Ammoniaksalze** von Ch. Richet und R. Moutard-Martin (*Compt. rend.* 92, 465—467). Der intravenös injicirte Harnstoff verschwindet schnell aus dem Blut; ein Theil geht in die Secrete über; bis 5 g pro Liter fanden sich im Speichel, bis 14 g im Inhalt des Magens (dessen Schleimhaut ein Harnstoff spaltendes Ferment enthielt). Weniger als  $\frac{1}{2}$  der den Hunden injicirten Mengen (50—160 g) erschien im Harn wieder, innerhalb 4 bis 17 Stunden. Der procentische Gehalt des Harns an Harnstoff fiel während der durch die Injection bewirkten Polyurie, weil die Ausscheidung des Wassers noch stärker vermehrt wurde als die des Harnstoffs. — Dem unverletzten Thiere können bekanntlich grosse Mengen Harnstoff ohne Schaden injicirt werden, nach Exstirpation der Nieren beschleunigen Injectionen von Harnstoff oder Chlorammonium den Tod. Herter.

Ueber die **Absorption der Mineralwässer durch die Haut** von Champouillon (*Compt. rend.* 92, 1011—1013). Verfasser hat in einem Drittel der untersuchten Fälle bei Gebrauch der Bäder von

Luxeuil bestimmbare Mengen von Eisen und Mangan im Harn gefunden (0.003 bis 0.007 g pro die). Herter.

Ueber das Vorkommen von Glycogen bei den Invertebraten von G. Bizio (*Gazz. chim.* 1881, 232). Das Vorkommen von Glycogen in den Mollusken, welches Bizio früher entdeckt hat (vergl. Jahresb. 1868, 741), hat er jetzt weiter in den einzelnen Organen verfolgt, indem er dieselben gesondert bei 10—14° der Gährung überliess und die Dauer der durch die Milchsäurebildung verursachten sauren Reaktion feststellte. Es stellte sich heraus, dass das Glycogen bei den Mollusken sowohl wie bei den Crustaceen in der Leber in grösserer Menge als in den Muskeln vorkommt, während bei den Crustaceen der Glycogengehalt der Ovarien den der Leber noch übersteigt. Mylus

Analyse von Fledermaus-Exkrementen von A. Karwowsky (*J. d. russ. chem. Gesellsch.* 1881, [1] 387). Die Analyse, welche durch Parallelversuche auf den Gehalt an Kupfer in den Reagentien und Gefässen controlirt wurde, ergab nur Spuren von Kupfer. Die Resultate von Giunti (*diese Berichte* XIII, 204), der in der Asche von Fledermaus-Exkrementen 0.8 pCt. Kupferoxyd fand, erklärt Verfasser durch das Unterlassen von Controlversuchen von Seiten Giunti's. Jawein.

Ueber das Verhalten einiger Fermente im thierischen Organismus von F. Falk (*Virchow's Archiv* 84, 119—130). Emulsin wird durch Speichel und Pankreas sowie durch Papain nicht alterirt, durch Magensaft wird es zerstört vermöge der Säure desselben (Selmi; Wernitz, Wirkung der Antiseptica auf ungeformte Fermente J. D. Dorpat 1880), denn Salzsäure von 0.135 pCt. wirkt wie Magensaft; auch durch Galle wird das Emulsin unwirksam gemacht. Fäulnisse schwächt die Emulsinwirkung sofort, hebt sie aber erst nach einiger Zeit ganz auf. — Dass der Darminhalt der Thiere Amygdalin spaltet, haben Kölliker und H. Müller (*Verh. d. Würzburg. phys.-med. Ges.* 1856) sowie Moriggia und Ossi (*diese Berichte* IX, 198) beobachtet; nach F. handelt es sich hier um das im Darm enthaltene Fäulnisferment, welches auch Salicin zerlegt (Marmé, *Nachrichten d. Ges. d. Wiss. Göttingen* 1878, p. 297). Die von K. und M. dem Pankreas zugeschriebene Zerlegung von Amygdalin ist nach F. inconstant und schwach, während der Mundspeichel deutliche, wenn auch langsame Wirkung auf Amygdalin und Salicin (Staedeler, *Journ. pr. Chem.* 72, 250), nicht auf Coniferin besitzt. Speicheldiastase wird durch Papain nicht beeinträchtigt, wohl aber durch Magensaft, wenn auch ihre Wirksamkeit dadurch nicht vor einer halben Stunde aufgehoben wird, Galle vernichtet dieselbe allmählich unter Sedimentirung; gegen Fäulnis ist sie noch resistenter als Emulsin. Malzdiastase verhält sich ähnlich (v. d. Velden, *Archiv f. klin.*

*Med.* 25, 105), scheint aber weniger widerstandsfähig zu sein. Putrides Gift (in faulem Blut), welches durch Fäulnis bekanntlich zerstört wird, verlor durch Beimengung obiger Verdauungssäfte sowie durch die verdünnte Salzsäure nicht an Giftigkeit, das Panum'sche putride Extract dagegen (*Virchow's Archiv* 60) schien durch Magensaft und Galle an septicaemischer Wirksamkeit zu verlieren, doch ist nach F. dieser antitoxischen Wirksamkeit der Verdauungssäfte kein besonderes Gewicht beizulegen.

Herter.

### Analytische Chemie.

Ueber Natrium-Ammonium-Trimolybdat von F. Mauro (*Gazz. chim.* 1881, 214—217). Siehe diese Berichte XIV, 1379.

Analyse eines nickelhaltigen Minerals der Apuaner Alpen von A. Funaro (*Gazz. chim.* 1881, 187).

Chemische Untersuchung der Basalte von Sicilien von L. Ricciardi und S. Speciale (*Gazz. chim.* XI, 169—171). Enthält die Analysen zweier Basalte.

Mylius.

Zur Frage der Anwendbarkeit des Ammonitrats bei Untersuchung von Düngephosphaten von R. Hercher und P. Wagner (*Landwirthsch. Vers.-Stat.* XXVII, 1—14). Vergleichende Versuche zeigten, dass bei der Phosphorsäure-Bestimmung in Superphosphaten die mittelst der Molybdänmethode erhaltenen Resultate mit den mittelst der Petermann'schen (direkte Ausfällung der Citrat-Lösung mit Magnesiamixtur) erhaltenen im Allgemeinen übereinstimmen.

Bei Anwendung von Ammonphosphat wird nach letzterer Methode weniger erhalten wie nach ersterer. Die Fällung der Phosphorsäure bei Gegenwart von Ammonicitrat ist darnach eine unvollständige. Bei Superphosphaten wird aber der Verlust dadurch gedeckt, dass etwas Kalkcitrat u. s. w. mit in den Niederschlag geht. Die Differenzmethode von Fresenius und die Petermann'sche Methode lieferten den Verfassern nur bei peinlich sorgfältiger Ausführung befriedigend übereinstimmende Zahlen. Wie schon A. König mitgeteilt hat, wird aus einem Phosphat um so mehr Phosphorsäure gelöst, je grösser der Ueberschuss an Ammonicitrat ist, ausserdem aber ist der Gypsgehalt des Phosphats von sehr erheblichem Einfluss, so dass relativ um so weniger Phosphorsäure gelöst wird, je gypsreicher das Phosphat ist. Um die Citratmethode vollständig brauchbar zu machen, scheint es nothwendig, Verhältnisse herzustellen, unter denen 100 cc Citratlösung aus 1—5 g Phosphat stets die relativ gleiche Menge Phosphorsäure zu



lösen fähig sind. Vielleicht gelingt dieses durch Entfernung des Calciumcitrats aus der Lösung durch Zusatz von Oxalat. (Vergl. *diese Berichte* XIV, 754, 1042, 1293.)  
Will.

**Hygrometrische Methoden und ein neues Hygrometer** von F. Tschaplowitz (*Landw. Vers.-Stat.* XXVII, p. 64—76). Für genaue hygrometrische Messungen empfiehlt der Verfasser einen neuen Apparat, mittels dessen der Wassergehalt der Luft aus der Volumverminderung beim Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure gefunden wird. An eine 2 L haltende Flasche ist eine graduirte Bürette angeschmolzen, welche durch einen eingeschlifften Stopfen verschlossen werden kann. Man füllt den Apparat mit der betreffenden Luft, kühlt dann etwas ab und öffnet den Stopfen unter Schwefelsäure, schüttelt mit der eingedrungenen Menge derselben tüchtig durch und misst die Volumverminderung. Wenn zwischen Bürette und Flasche ein Hahn angebracht ist, lässt sich die Methode noch vereinfachen, oder auch der Wassergehalt nach Sättigung der Luft in der Flasche mit Wasserdampf aus der Volumzunahme derselben berechnen, oder indem man den Unterschied im Drucke, welchen sie vor und nach ihrer Sättigung ausübt, bestimmt. Die Berechnungen s. im Original.  
Will.

**Trennung des Zinks vom Cadmium und Bestimmung des letzteren** von Kupfferschlaeger (*Bull. soc. chim.* 85, 594 bis 595). Da bei der elektrolytischen Abscheidung des Cadmiums ohne genaue Innehaltung gewisser Vorschriften (vgl. A. Yver, *diese Berichte* XIII, 1885) leicht Zink mit niedergeschlagen wird, so versuchte Verfasser durch Einstellen eines Magnesiumbleches in eine Lösung der beiden Metalle (als Sulfate, Acetate und Chloride) das Cadmium auszufällen: allein selbst nach längerer Einwirkung blieb stets ein Theil letzteren Metalles in der Lösung. Dagegen gelingt es, aus einer Mischung von Zink- und Cadmiumsalz durch Einstellen eines blanken Zinkbleches alles Cadmium abzuseiden. Wenn die sichtbare Reaktion ihr Ende erreicht hat, wäscht man die Fällung mit ausgekochtem Wasser und Alkohol, trocknet sie unter Luftabschluss und wägt sie; zur Controlle kann man den Gewichtsverlust des Zinkbleches bestimmen. Verfasser empfiehlt für diese Methode eine durch Kochen von Luft befreite, neutrale Lösung der Sulfate und rät, das Filtrat vom Cadmium auf Abwesenheit des Metalles mit Schwefelwasserstoff zu prüfen.  
Gabriel.

**Schnelle Bestimmung des Bleies in Zinn, welches zum Verzinnen dient**, von Roux (*Bull. soc. chim.* 85, 596—597.) 2.5 g der plattgeschlagenen Legirung werden in einer Maassflasche mit etwa 15 ccm Salpetersäure behandelt, nach Wegkochen der nitrösen Dämpfe mit 40 ccm gesättigter Natriumacetatlösung versetzt und zu 250 ccm aufgefüllt. Nachdem sich die Zinnsäure abgesetzt hat, nimmt man 100 ccm der klaren Flüssigkeit (= 1 g Legirung) heraus, fügt dazu



10 ccm einer Kaliumbichromatlösung (7.13 g Salz im Liter), welche pro 1ccm 10 mg Blei fällt. Wenn sich das Bleichromat zu Boden gesenkt, setzt man wieder 10 ccm Bichromatlösung hinzu u. s. w., bis die überstehende, klare Flüssigkeit gelb gefärbt erscheint. Darauf wird filtrirt und im Filtrat das überschüssige Bichromat mit einer Eisenoxydulsalzlösung (57 g Eisenammonsulfat und 25 g Schwefelsäure im Liter) zurückgemessen, welche auf Bichromat eingestellt ist und um ihre Veränderlichkeit zu vermindern unter einer Schicht von Petroleum oder Benzin aufbewahrt wird. Das Ende der Reaktion zwischen Chromsäure und Eisenoxydul wird an dem Ueberschuss des letzteren durch Tüpfelproben mit Ferricyankaliumlösung erkannt. — Fällt man das Blei bei Gegenwart von Zinnsäure, so begeht man Fehler von 2 pCt., weil Bichromat mit in die Fällung eingeht. Nach der Titration mit Eisen muss die Flüssigkeit roth erscheinen, sonst fehlte es an Natriumacetat. Die Resultate sind auf ca.  $\frac{1}{10}$  pCt. genau. Gabriel.

**Zur Dampfdichtebestimmung von L. Valente** (*Gazz. chim.* 1881, 193—194.) Beim Dampfdichteapparat von V. Meyer bringt der Verfasser als Verschluss des T-Rohrs ein dickwandiges Kautschukrohr an, welches dicht über dem Glase durch einen federnden Quetschhahn (pinzetta a molla), und 6 cm weiter oben durch einen Schraubenquetschhahn geschlossen ist. Zwischen beiden befindet sich das Gefäss mit Substanz, welches im geeigneten Augenblick durch Oeffnen des unteren Quetschhahns zum Fallen gebracht wird. Die Menge der eingeschlossenen Luft soll hierbei vor und nach dem Oeffnen des unteren Hahnes dieselbe bleiben. Dass der untere Quetschhahn das Gummirohr nicht luftdicht schliessen soll, ist nicht hervorgehoben, dürfte aber wohl voranzusetzen sein. — Bei oxydirbaren Substanzen wendet der Verfasser statt des Stickstoffs zur Füllung des Apparates den leichter rein darzustellenden Wasserstoff an. Mylus.

**Bestimmung von Chrom in Chromeisenstein** von H. N. Morse und W. C. Day (*Americ. chem. Journ.* 1881, 163—165). Der Verfasser empfiehlt den fein gepulverten Chromeisenstein (0.5 g) in einem schmiedeeisernen Tiegel mit 6—10 g Kalihydrat zunächst bis zur völligen Trockenheit 2—3 Stunden zu rösten und noch ebenso lange zur dunklen Rothgluth zu erhitzen. In der nach dieser Behandlung Mangansäure, Eisensäure und Chromsäure enthaltenden Schmelze wird das Chrom nach bekannten Methoden bestimmt. Mylus.

**Die Titration von Weinsäure, Aepfelsäure und Citronensäure mit Kaliumpermanganat** hofft F. W. Clarke (*Americ. chem. Journ.* 1881, 201—203) nach einigen vorläufig mitgetheilten Versuchen ebenso sicher durchführen zu können, wie die der Oxalsäure. Mylus.

**Chemische Untersuchung der Ambrosiusbrunnenquelle zu Marienbad in Böhmen** von W. Fr. Gintl (*Journ. p. Chem.* N. F. 24, 25—38). Die durch erneute Fassung der Quelle nöthig gewordene

Analyse lieferte im Vergleich zur Untersuchung von Raysky (1868) folgende Zahlen:

	100000 Theile Wasser enthielten	
	Raysky	Gintl
Schwefelsaures Kali . . . . .	Spuren	0.34588
- Natron . . . . .	1.889	3.11345
Chlornatrium . . . . .	0.499	0.13782
Kohlensaures Natron . . . . .	0.958	0.58400
- Lithion . . . . .	Spuren	0.00424
- Kalk . . . . .	2.424	2.08500
- Magnesia . . . . .	1.104	1.89464
- Eisenoxydul . . . . .	0.439	1.20849
- Manganoxydul . . . . .	0.029	0.01830
Kieselsäure . . . . .	0.470	0.49860
Freie und halbgebundene Kohlensäure	20.633	25.56321
Extraktivstoff.		Mylius.

Eine Modifikation der Pettenkofer'schen Reaktion auf Gallensäuren, bei welcher ein Ueberschuss an Zucker minder störend ist, empfiehlt Drechsel (*Journ. pr. Chem.* 24, 44). Er bedient sich an Stelle der Schwefelsäure syrupdicker Phosphorsäure.

Calomel löst sich nach Drechsel (*Journ. pr. Chem.* 24, 46) in erwärmter Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, indem Quecksilberchlorid und salpetersaures Quecksilberoxydul entstehen. — Salpetersaures Quecksilberoxydul wird durch Quecksilberchlorid dann nicht gefällt, wenn salpetersaures Quecksilberoxyd gegenwärtig ist.

Mylius.

Analyse der Mineralwasser von Beresow von J. Kartschewsky (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1881, [1] 388). Das Mineralwasser der beiden Quellen von Beresow, unweit Charkow, ist seiner Zusammensetzung nach sehr ähnlich demjenigen der Quelle zu Spaa, enthält aber ausserdem noch Spuren von Chlor, Jod und Lithium.

Jawein.

Versuche zur massanalytischen Bestimmung einiger Metalle von C. M. Balling (*Chemiker. Zig.* 1881, 395). Verfasser versuchte einige Metalle volumetrisch zu bestimmen, indem er dieselben aus heisser neutraler Lösung mit alkalischen Carbonaten oder Sulfiden fällte und das Ende der Fällung durch Phenolphthaleïn kenntlich machte. Ammonsalze dürfen bei Anwendung von kohlensaurem Alkali nicht zugegen sein, da sie in der Kälte wie in der Wärme den Eintritt der Endreaktion verzögern, mit einigen der Metalle auch die bekannten Doppelverbindungen geben. Nur beim Zink scheint Verfasser zufriedenstellende Resultate erreicht zu haben. Die Normallösungen enthielten 10 g Zink, beziehentlich 16.323 g kohlensaures Natron im Liter. Gleiche Volumina derselben sättigen sich vollständig, so dass ein überschüssiger Tropfen Carbonat die blassrothe

Färbung in der geklärten Lösung hervorruft. Entsprechende Verdünnung (Verf. arbeitet mit etwa 250 cc) befördert das Absetzen des Niederschlages. Bei Anwendung von Schwefelnatrium als Fällungsmittel wird kalt titirt. Letzteres Reagens empfiehlt sich auch bei Anwesenheit von alkalischen Erden in der Zinklösung. Se: erteil.

### 319. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

H. Precht in Neu-Stassfurt bei Stassfurt. Neuerungen in dem Verfahren zur Trennung des Chlornatriums und Chlormagnesiums vom Kaliummagnesiumsulfat im Kainit. (Zusatz-Patent zu No. 10637 vom 5. August 1879, vgl. diese Ber. XIII, S. 1891.) D. P. 13521 vom 25. Mai 1880. Die Trennung des Chlornatriums vom Kaliummagnesiumsulfat bei der Zersetzung des Kainits unter Dampfdruck kann während oder nach der Zersetzung vorgenommen werden. Im ersten Falle wird der Kainit in einem Siebe aus Kupferblech mit 0.75 mm weiten Oeffnungen, welches in einem geschlossenen Kessel drehbar ist, mit einer für Chlornatrium gesättigten Lösung von Kaliummagnesiumsulfat unter Dampfdruck behandelt. Das Sieb befindet sich im oberen Theile des Kessels, so dass im unteren Theile Raum für das abgeseibte Kaliummagnesiumsulfat vorhanden ist. Der Unterkessel kann in horizontaler oder vertikaler Lage mit dem oberen Theile verbunden sein. Die Entleerung des Unterkessels erfolgt mit Hilfe einer Schnecke.

Wird die Trennung des Kaliummagnesiumsulfats von dem Chlornatrium erst nach der Zersetzung des Kainits vorgenommen, so kann der Zersetzungsapparat aus einem geschlossenen Kessel mit Rührwerk oder aus einem rotirenden Kessel bestehen. Durch Bewegung der Salzmasse wird die Zersetzung des Kainits wesentlich befördert.

Nachdem die Zersetzung des Kainits unter Dampfdruck beendigt ist, kann die Trennung des Kaliummagnesiumsulfats von den grösseren Steinsalzstücken durch ein Trommelsieb bewirkt werden.

Dasselbe rotirt in einem Kasten, der mit einer für Chlornatrium gesättigten Salzlösung gefüllt ist.

L. Wuestenhagen in Hecklingen. Verfahren und Apparate zur Verdampfung der Mutterlauge in der Kalifabrikation. (D. P. 14015 vom 1. Mai 1881.) Die Lauge werden erst in Pfannen vorgewärmt, kommen dann in Dampfkessel und werden schliesslich in Vacuumapparaten bis zur Krystallisation eingedampft. Die aus den Dampfkesseln sich entwickelnden Dämpfe werden überhitzt und in die Heizkammern der Vacuumapparate geleitet. Die in dieser ent-

stehenden Brühdämpfe werden durch eine Luftpumpe abgezogen und dienen zur Erwärmung der Wärmefannen.

Société anonyme des Produits chimiques du Sud-Ouest in Paris. Neuerungen an Apparaten bei der Fabrikation von Ammoniaksoda. (D. P. 14186 vom 31. August 1880.) Nachdem aus der Salmiaklauge das kohlen saure Ammoniak abdestillirt ist, wird dieselbe eingedampft und der Salmiak mit Kalkstein oder Dolomit unter schliesslichem Zusatz von Kalkmilch zersetzt. Ammoniakgas und Kohlensäure werden in 3 bis 4 m langen, viereckigen Blechkästen absorbirt, in denen Scheidewände in die Absorptionsflüssigkeit — Wasser — tauchen, so dass das Gas in häufige Berührung mit derselben kommen muss. In dieselben Kästen wird Kohlensäure von der Calcination des Natriumbicarbonat geleitet. Vermittelt eines durch Stopfbuchsen geführten Rechens wird das gefällte Ammonium-Bicarbonat in einen sackartigen Behälter, der an den Absorptionskästen angebracht ist, gezogen. (Es ist aus der Patentschrift nicht ersichtlich, weshalb Ammoniak und Kohlensäure nicht gleich in Chlornatriumlösung geleitet werden.)

Graf Charles de Montblanc und Lucien Goulard in Paris. Neuerungen an Apparaten zur Bereitung von Ammoniaksoda. (D. P. 14193 vom 2. October 1880; Zusatz zu D. P. 8498 vom 20. Mai 1879, vgl. diese Berichte XIII, S. 583.) Die Neuerungen betreffen wesentlich die Umhüllung der Fällungsapparate mit Kühlcylindern.

Friedr. Lauterborn in Langenbrücken, Baden. Verfahren zur Darstellung von Aluminium durch Reduktion von Schwefelaluminium durch Eisen. (D. P. 14495 vom 14. August 1880.) Der Erfinder meint, Kryolith lasse sich durch Kochen mit Wasser zersetzen. Das von der Fluornatriumlösung getrennte Fluoraluminium soll durch Glühen mit Schwefelcalcium (durch Reduktion von Gyps oder Glühen von Kalk, Schwefel und Kohle gewonnen) in Schwefelaluminium umgewandelt werden, und dieses wird nach wohlbekannter Reaktion mit metallischem Eisen im Tiegel zersetzt. Beim Kochen des Kryoliths prüft der Erfinder die Flüssigkeit darauf, ob sie noch Fluornatrium enthält, indem er sieht, ob ein Zusatz von Chlorcalcium einen Niederschlag von Fluorcalcium hervorbringt. Dies hindert ihn aber nicht, ein anderes Verfahren zur Darstellung von künstlichem Fluoraluminium zu beschreiben, nach welchem eine Chloraluminiumlösung mit einer wässrigen Lösung von Fluorcalcium (1 Theil auf 30 Theile Wasser!) gefällt werden soll.

Farnham Maxwell Lyte in London. Verfahren zur Gewinnung von Blei und Silber aus gemischten Erzen. (D. P. 13792 vom 9. September 1880.) Das Verfahren betrifft die Verarbeitung gemischter Erze, welche wegen ihres annähernd gleichen

specifischen Gewichtes sich nur schwierig trennen lassen, wie Bleiglanz, silberhaltige Bleisulfide, Bleiglanz mit Galmei oder Zinksilicaten, Kupfer- oder Eisenkies mit Blende oder Bleiglanz, sämtliche oder einzeln vermengt mit Schwerspath.

Ein gemischtes Erz z. B., welches Blende mit silberhaltigem Bleiglanz und Kupferkies enthält, wird geröstet, wodurch der grösste Theil des Schwefels entfernt wird, sodann fein pulverisirt und mit heisser Salzsäure von 15—17 pCt. behandelt.

Es wird dadurch Zink und Kupfer zum grössten Theil gelöst, während Blei und Silber grösstentheils ungelöst mit der Gangart zurückbleiben. Der in der Chlorzinklösung gelöste Theil der Chloride von Blei und Silber scheidet sich beim Abkühlen des abgelassenen Bades ab.

Durch Zusatz einer ferneren Menge von Salzsäure zu dem ungelösten Rückstand wird beinahe sämtliches Blei und Silber gelöst (Salzsäure und Rückstand werden wohl noch Zinkchlorid enthalten). Diese Lösung lässt man in ein zweites Gefäss ablaufen, in welchem sich ein frisches Quantum calcinirten Erzes befindet. Dieselbe wird dabei durch Aufnahme von Zink und Kupfer theilweise neutralisirt, und die gelösten Chloride von Blei und Silber schlagen sich nieder.

Die Lösung von Zink und Kupfer und der übrigen löslichen Körper wird mittelst Kreide neutralisirt, wodurch Eisenhydroxyd und Thonerde niedergeschlagen werden. Aus der Lösung gewinnt man das Kupfer, sowie die darin enthaltenen Spuren von Silber durch Eintauchen von Zink. Das in Lösung gegangene Zink wird durch Kalkmilch als Zinkoxyd gefällt.

Durch Wiederholung des Verfahrens, nämlich Behandlung frischen gerösteten Erzes mit Salzsäure, welche Chlorsilber, und Chlorblei (und wohl noch andere Chloride) in Lösung enthält, wird die von dem in Lösung gegangenen Zink und Kupfer befreite Gangart allmählig an Chlorsilber und Chlorblei angereichert. Aus dem Gemenge werden diese Chloride mittelst einer starken heissen Kochsalzlösung extrahirt. Nach dem Ablassen derselben schlägt sich beim Abkühlen ein grosser Theil des Bleis als Chlorblei nieder, während alles Silber in Lösung bleibt, wenn letzteres nicht mehr als  $\frac{1}{8}$  des Bleis ausmacht, oder wenn wenigstens 56 g Silber auf 40 l Salzlösung kommen. Die Lösung enthält dann etwa 1.2 Th. Chlorsilber und bis zu 10.8 Th. Chlorblei auf 1000 Th. der Salzlösung. Durch Eintauchen von Zink oder Einbringen von Zinkstaub wird das Blei schwammförmig ausgeschieden, ebenso das Silber, welches sich in dem Schwammblei ansammelt. Dieses Schwammblei wird mit frischer chlorsilberhaltiger Kochsalzlösung in Berührung gebracht, bis dasselbe etwa 2—4 pCt. Silber enthält. Dann kann das silberhaltige Blei ohne weiteres abgetrieben werden.

Clemens Winkler in Freiberg, Königreich Sachsen. Nutzbarmachung von Metalllösungen, welche durch Ueberführung der in sauren Gasen und Dämpfen enthaltenen schwefligen Säure in hydroschweflige oder unterschweflige Metallsalze entstanden sind. (D. P. 14425 vom 14. October 1880.) Die Lösungen der genannten Salze werden je nach den zu erzielenden Produkten auf verschiedene Weise behandelt. Mit einer Eisenlösung kann folgendermaassen verfahren werden:

A) Die Lösung wird zur Trockne abgedampft und der Rückstand für sich oder unter Zusatz von einem Schwefelmetall, z. B. Schwefelkies, bei angemessenem Luftzutritt der Calcination bezw. Abrostung unterworfen. Hierbei entstehen:

- a) wiederum schwefligsaures Gas in einer zur Verarbeitung desselben auf Schwefelsäure geeigneten Concentration;
- b) Eisenoxyd, welches als solches abgesetzt oder zu metallischen Eisen reducirt wird und in dieser Gestalt dem früheren Zweck auf das Neue zu dienen vermag.

B) Die Lösung wird in einem mit Abzugsrohr und Heizvorrichtung, z. B. Dampfschlange, versehenen Gefäss mit einer zur Ueberführung des darin enthaltenen Eisens in Sulfat eben ausreichenden Menge Schwefelsäure oder der zur Umwandlung dieses Eisens in Chlorür erforderlichen Menge Salzsäure versetzt und hierauf erwärmt. Man erhält drei Produkte:

- a) schweflige Säure in reiner Gestalt, welche in die Bleikammer geleitet oder auf schweflige oder unterschweflige Salze verarbeitet wird;
- b) Schwefel als dichten Niederschlag, nach dem Einschmelzen und Vergiessen direkt Handelswaare liefernd;
- c) Eisenvitriol bezw. Eisenchlorürlösung die durch Abdampfen concentrirt und zur Krystallisation gebracht wird.

N. von Lavroff in St. Peterburg. Herstellung von Phosphorbleibronce. (D. P. 14422 vom 23. Januar 1881.) Es wird zunächst eine Phosphorbronce hergestellt, der in geschmolzenem Zustande Blei zugerührt wird. Die Zusammensetzung der Legirung ist folgende:

Kupfer . . . . .	70 bis 90 pCt.
Zinn . . . . .	13 - 4 -
Phosphor . . . . .	1 - 0.5 -
Blei . . . . .	16 - 5.5 -

A. Hirsch & Co. in Cassel. Verfahren, Stäbe aus federhartem Stahl mit einem gegen Säuren, Alkalien, Chlor und Wasserdämpfe schützenden Ueberzug zu versehen. (D. P. 14456 vom 14. Januar 1881.) Die Stahlstäbe werden zuerst mit einem Copal- oder Asphaltlack überzogen und bei hoher Temperatur ge-

trocknet, sodann mit einem in mehreren Lagen aufgetragenen Ueberzug von mit Chromleim imprägnirtem, stark gepressten Papier- oder Stoffüberzug umhüllt und einer sehr starken Pressung unterworfen. Sodann wird auf die Stäbe folgende Masse aufgetragen: 50 Theile Porzellanerde, 10 Theile Schellack, 8 Theile Sandarak, 3 Theile Elemi, 2 Theile Schiessbaumwolle, 0.5 Theile Campher, 5 Theile Spiköl (aus *Lavandula spica*) gelöst in 100 Gewichtstheilen Alkohol. Hierauf werden die Stäbe in halb getrocknetem Zustande einer letzten Pressung unterworfen und, nachdem sie ganz trocken sind, abgeschliffen.

Franz Stroehmer und Theod. Schulz in Dresden. Verfahren und Apparate zur Gewinnung von Ammoniak, Theer und anderen Destillationsprodukten aus den Gasen der Coksöfen. (D. P. 13395 vom 18. Juni 1880.) Um die Gase der Coksöfen vor Zersetzung zu schützen, werden dieselben, sowie sie aus dem Ofen in die Absaugeröhre treten, mit einem feinen Dampfstrahl gemischt. Sie gelangen dann in ein System von Canälen, die durch Ammoniakwasser gekühlt werden.

Hermann Ernst und Albert Fricke in Görlitz. Apparat zur Darstellung von Stickstoff aus der atmosphärischen Luft unter Anwendung Sauerstoff entziehender Stoffe und eines Druckes von mehreren Atmosphären. (D. P. 13913 vom 2. März 1880.) Mittelst einer Druckpumpe wird Luft in das Compressionsgefäss gepresst, bis das auf diesem Gefäss befindliche Manometer etwa vier Atmosphären zeigt. Das Gefäss ist mit leicht oxydirbaren Stoffen gefüllt. Es ruht mittelst Zapfen in den Lagern eines Gestelles und wird, nachdem Ein- und Auslassrohr abgeschraubt sind, in Rotation versetzt. Der Sauerstoff wird dann rasch absorbirt, was durch das Manometer angezeigt wird. Das Auslassrohr wird dann in Verbindung mit einem Gasbehälter gebracht. Dieser ist noch mit einem Rohr versehen, durch welches Luft hineingelangen kann, so dass man eine beliebig stickstoffreiche Luft erzeugen kann.

J. F. Espenschied in Friedrichsfeld, Baden. Verfahren zur Darstellung violetter, blauer und grüner Farbstoffe vermittelst Trichlormethylsulfochlorids und Verwendung des Trichlormethylsulfochlorides zur Oxydation von Leukoverbindungen. (D. P. 14621 vom 28. December 1880.) 1 Theil Methyl-diphenylamin, 1 bis 2 Theile Trichlormethylsulfochlorid ( $\text{CCl}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ ), welches man aus Schwefelkohlenstoff, Braunstein und Salzsäure dargestellt hat, mischt man mit 5 Theilen Kochsalz innig und erhitzt allmählig bis auf  $110^\circ\text{C}$ . Es entsteht eine kupferfarbene Schmelze, welche man nach einander mit Wasser, Alkali und concentrirter Salzsäure behandelt, um die unangegriffenen Produkte zu entfernen. Die unlösliche Farbbase wird mittelst Schwefelsäure in ein in Wasser lösliches Produkt verwandelt und wie gewöhnlich weiter verarbeitet. Der

Farbstoff färbt Wolle und Seide direkt grünlich blau. Das Methyl-diphenylamin kann ersetzt werden durch Aethyl- oder Amyldiphenylamin. Wendet man statt des Methyl-diphenylamins Benzyl-diphenylamin oder Dibenzylphenylamin an, so erhält man grüne Farbstoffe, welche in Alkohol löslich sind. Ersetzt man das Methyl-diphenylamin durch Diphenylamin oder Dimethylanilin, so erhält man violette Farbstoffe. Nur der mittelst Dimethylanilin dargestellte Farbstoff ist direkt in Wasser löslich, während sonst nur die Sulfosäuren des mittelst Diphenylamin dargestellten Farbstoffes wasserlöslich sind. Behufs Oxydation von Leukobasen mit Trichlormethylsulfochlorid mischt man z. B. 1 Theil desselben mit 1 Theil Tetramethyldiamidotriphenylmethan und 5 Theilen Kochsalz und erhitzt langsam bis auf 110°. Die Schmelze wird mit Wasser gekocht und mit Alkalilösung behandelt.

C. Ziegel in Neuwedel. Verfahren zum Gerben thierischer Häute. (D. P. 13920 vom 24. August 1880.) Die in gewöhnlicher Weise mit Thonerdesulfat- und Kochsalzlösung weissger machte Haut lässt man nach dem Herausnehmen aus der Gerbelösung abtropfen und bringt sie dann in ein auf 40° erwärmtes Bad, welches man durch Verdünnen einer Auflösung von 1 Theil Borax in 2 Theilen Glycerin mit Wasser bis zum spec. Gew. 1.175 erhalten hat. Nach 2 bis 3 Tagen wird die Haut gespült und dann in gewöhnlicher Weise zugerichtet.

Jean Ballatschano, Constantin Ballatschano und Heinrich Trenk in Berlin. Verfahren zum Conserviren und Wasserdichtmachen von Häuten. (D. P. 13420 vom 8. Mai 1880.) Es werden zwei Bäder verwendet:

A. 5 g trocknendes Oel (Leinöl) werden mit 1 kg concentrirter Schwefelsäure versetzt, mit Soda neutralisirt und mit Wasser gewaschen. Der erwärmten Masse setzt man eine dicke Lösung von 350 g Leim hinzu, der man, um den Leim unlöslich zu machen, 15 g Oxalsäure oder 50 g Salicylsäure beigegeben hat. Diese Masse wird vor dem Gebrauch mit Fett oder Oel, oder, falls der Geruch nicht störend ist, mit Terpentin oder Theeröl, und, für geringere Dichtigkeit des zu erzeugenden Leders, mit ätherischen Oelen, Alkohol oder Wasser verdünnt.

B. 5 kg Leim oder Gelatine werden in 1000 kg Wasser gelöst, mit 3 kg Oxalsäure bezw. 10 kg Salicylsäure versetzt und mit 50 kg Lösung von essigsaurer Thonerde gemischt.

Das Leder wird auf den Narben mit der Mischung A bestrichen, getrocknet, in B gelegt, getrocknet, wieder mit A auf beiden Seiten eingerieben, dann in dem in Patent No. 11031 bezeichneten Gerbebad (vgl. diese Berichte XIII, S. 2451) gegerbt und getrocknet. Dieses Verfahren kann wiederholt werden. Nach dem Trocknen legt man die Leder in kaltes Wasser, wobei nicht absorbirte Stoffe nach aussen



treten, die dann von der Oberfläche des Leders entfernt werden. In ähnlicher Weise kann man Textilstoffe, Holz, Papier u. s. w. wasserdicht, dauerhafter und geschmeidiger machen.

E. Ernst in Beesenlaublingen. Neuerungen in der Vergasung von Melasseschlempe. (D. P. 13871 vom 6. October 1880.) Auf 40° B. eingedickte Melasseschlempe (100 Theile) wird mit zerkleinertem trockenem Torf (25 Theile) gemischt. Der Mischung setzt man gemahlene Aetzkalk (3 Theile) und fette Oele (6 Theile) hinzu. Diese Mischung wird vergast. Man benutzt hierzu liegende Retorten, in die ein mit der Masse gefülltes Blechbecken eingeschoben wird. Dieses ist äusserlich mit Langschienen versehen, so dass es etwas von den inneren Retortenwandungen absteht. Der Torf in der Masse erleichtert die Vergasung und macht den Rückstand poröser, der Kalk macht Ammoniak frei, und die Zersetzungsprodukte des Oeles reichern das Gas an Kohlenwasserstoffen an.

Oswald Oehler in Merano, Sachsen. Verfahren zur Herstellung eines Fussboden-Glanzwachses. (D. P. 14584 vom 22. September 1880.) 1 kg Paraffin wird geschmolzen und mit 25 g gelbem Palmöl und 5 g Nitrobenzol versetzt und in Formen gegossen.

Bessy G. Benedict und Frank Lee Benedict in Viareggio. Herstellung einer für Schiffe, submarine Bauwerke u. s. w. geeigneten Anstrichmasse. (D. P. 14428 vom 19. December 1880.) Aus Kupfervitriol wird durch Traubenzucker und Pottasche Kupferhydroxydul reducirt. Der Niederschlag wird mit Carbonsäure versetzt, gelinde erwärmt und mit Leinöl vermischt. Dann werden noch Mineralfarben zugesetzt. Das angeblich entstandene carbolsaure Kupferoxydul soll besonders giftig auf thierische und pflanzliche Stoffe wirken.

F. Engel in Hamburg. Verfahren, Formen vor dem Vulcanisiren mit Hartgummitheig zu füllen. (D. P. 14419 vom 11. Januar 1881.) Damit beim Füllen der Formen mit Hartgummitheig keine Luft in der Form zurückbleibe, wird diese mit einer Flüssigkeit gefüllt, welche, wie Leinöl z. B., von dem Hartgummitheig absorbirt wird. Die Masse wird so in die Form hineingepresst, dass nur geringe Mengen Flüssigkeiten haften bleiben.

Grünzweig und Hartmann in Ludwigshafen a. R. Herstellung von künstlichen Steinen mit Hilfe von Kork. (D. P. 13107 vom 23. April 1881.) Zerkleinertes Korkholz wird mit Thon, Kalk, Wasserglaslösung und Haaren gemischt und geformt. Die Steine werden getrocknet. Thon und Kalk lassen sich durch Cement, Infusorienerde und andere Mineralstoffe ersetzen.

A. Reinecke in Königsutter. Verfahren in den durch schweflige Säure entfärbten Zuckersäften durch nach-

herige Ueberhitzung mit Kalk einen unlöslichen Niederschlag hervorzurufen. (D. P. 14024 vom 4. September 1880.) In dem durch schweflige Säure in bekannter Weise entfärbten Zuckersaft werden durch Erhitzen mit Kalk bei 120° C. im geschlossenen Gefäss die Farbstoffe an diesen gebunden, so dass der Niederschlag mit demselben durch eine Filterpresse getrennt werden kann.

Wilhelm Gminder in Reutlingen. Verfahren aus dem Posidonienschiefer unter Herstellung von keramischen Produkten Brenngase, Leuchtgase und Mineralöle zu gewinnen. (D. P. 13559 vom 13. Juli 1880.) Der bei Reutlingen vorkommende Posidonienschiefer des schwarzen Jura wird gepulvert und durch Trockenpressen geformt. Die geformten Gegenstände kann man infolge ihres reichen Gehaltes an organischen Stoffen zur Dampfkesselheizung benutzen, oder in besonderen Oefen verbrennen, in welchem Falle die entweichenden Gase und Oele gewonnen werden können. Die Gegenstände brennen sich dabei selbst fest. Noch vortheilhafter ist es, den Schiefer mit Opalithon aus dem braunen Jura bei Reutlingen oder mit Thon zu mischen und dann zu verziegeln oder anderweitig zu formen.

Johann Christ. Fellner in Frankfurt a. M. Apparat zum Abtreiben von Gasen aus Flüssigkeiten mit continuirlichem Betrieb. (D. P. 14204 vom 21. Oktober 1880.) Der Apparat besteht aus drei Kesseln, von denen jeder ein Schlangenrohr und eine unten mit Ausströmungslöchern versehene Eintauchröhre enthält. Die Kessel sind durch Röhren mit einander verbunden. Die in einem Kessel durch diese Feuerung entwickelten Gase gehen durch das Einströmungsrohr in den Inhalt des zweiten, sättigen diesen und gehen dann durch das Schlangenrohr des dritten. Was hier condensirt wird, fließt in ein Sammelgefäss. Später wird der zweite Kessel direkt erhitzt und die entwickelten Gase gehen in den dritten und von da in das Schlangenrohr des mittlerweile frisch beschickten ersten Kessels u. s. w.

Louis Perrier in Paris. Dampfmanometer zum Analysiren von Flüssigkeiten und zum Prüfen der Druckkraft. (D. P. 13221 vom 21. August 1880.) Der Apparat dient zur Angabe des Alkoholgehalts der in einem Destillationskessel enthaltenen Dämpfe, auch zur Bestimmung des Concentrationsgrades von Flüssigkeiten. Auf einer Kochflasche, welche die zu untersuchende Flüssigkeit enthält, sitzt in einem Korke die Manometerröhre. Dieselbe endigt unten in eine enge Spitze. Unten ist ein kleines Gefäss angeschmolzen, in welchem sich Quecksilber und über diesem eine Flüssigkeit von bekanntem Spannungsvermögen befindet. Die Spitze taucht in das Quecksilber. An dem Kochgefäss befindet sich noch ein Kühlapparat,

der am Ende der Operation ausser Thätigkeit gesetzt wird, damit die Dampftemperatur im Kochgefäss constant bleibt. Sobald das Manometergefäss die Dampftemperatur angenommen hat, liest man die Höhe der durch die Flüssigkeit in die Steigröhre gedrückten Quecksilbersäule ab und berechnet danach die Spannung und den Alkoholgehalt der Dämpfe.

Nächste Sitzung: Montag, 25. Juli 1881 im Saale der  
Bauakademie am Schinkelplatz.

1

2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10

11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20

## Sitzung vom 25. Juli 1881.

Vorsitzender: Hr. H. Landolt, Vice-Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende macht die Mittheilung, dass Frankreich einen seiner berühmtesten Chemiker verloren habe, den Herrn H. Sainte-Claire Deville, welcher am 1. Juli in einem Alter von 67 Jahren in Boulogne gestorben sei. Die Verdienste dieses hervorragenden, fleissigen Forschers seien weltbekannt und zu zahlreich, um an dieser Stelle auch nur annähernd besprochen werden zu können. Die ausgedehnten, geologisch- und mineralogisch-chemischen Arbeiten, die fabrikmässige Darstellung des Aluminiums, das Schmelzen des Platins im Grossen, die Diffusion von Gasen durch Metalle bei hoher Temperatur, die Aufstellung der Lehre von der Dissociation seien allein Punkte, welche Deville's Namen ein ruhmvolles Andenken sichern, und es müsse der dringende Wunsch ausgesprochen werden, dass die von ihm eingeschlagene Richtung durch jüngere Chemiker weiter geführt werde.

Die Versammlung erhebt sich zu Ehren des Verstorbenen von den Sitzen.

Hr. Tiemann zeigt hierauf eine Reihe schöner Platindoppelsalze vor, welche Hr. Heraeus in Hanau zur Ausstellung in der Gesellschafts-Sitzung übersandt hat.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Jakob Heckmann,	} Würzburg;
Karl Klemm,	
Siegmund Metzger,	
Martin Herzberg, Berlin;	

Eduard Rennard, St. Petersburg;  
 Karl Riemerschmidt, München;  
 Dr. A. Bornträger, Friedrichsfeld in Baden;  
 Fr. Schauff, Marburg;  
 Apotheker Jung, Kirchhain, Hessen-Nassau.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Gregor Lurié, Karlsruhe (durch K. Birnbaum und W. Kelbe);  
 Dr. Ludwig Arendt, Berlin (durch S. Gabriel und O. Doebner);  
 Herbert C. Torrey, Columbia, School of Mines, New-York, City (durch S. Gabriel und E. J. Hallock);  
 Alexander Bliesner, Charkow, Russland (durch C. Liebermann und H. Römer).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

26. v. Fehling. Neues Handwörterbuch der Chemie. Band II, Lfrg. 13. (Vom Herausgeber.)  
 366. Beilstein, F. Handbuch der organischen Chemie. Lieferungen 4 und 5. Leipzig 1881. (Verf.)  
 1185. Egger, Edmund. Analyse der Adelheidsquelle zu Heilbrunn. München 1881. (Verf.)  
 1186. Hess, Christian. Ueber Amidotoluolmercaptane. Inaug.-Diss. Berlin 1881. (Verfasser.)  
 1187. Lorenz, Carl. Beiträge zur Kenntniss der Reactionen der Aldehyde, speciell derjenigen des Piperonals. Inaug.-Diss. Berlin 1881. (Verf.)  
 85. „Nature“, 1881, No. 7. (Vom Herausgeber.)  
 1188. Cech, C. O. Ueber den Ursprung der Hopfenkultur. München 1881. Sep.-Abdr. (Verf.)

Der Schriftführer  
 A. Pinner.

Der Vorsitzende  
 H. Landolt.

## Mittheilungen.

### 320. Adolf Baeyer: Ueber die Verbindungen der Indigogruppe.

(Erste Abhandlung.)

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissensch. in München.]

[Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.]

Das weitere<sup>1)</sup> Studium der Orthonitrophenylpropionsäure hat zu einer grossen Reihe von neuen Substanzen geführt, welche in ihrem Zusammenhange eine befriedigende Erklärung der bei der Farbstoffbildung stattfindenden Vorgänge gewähren. Das thatsächliche Material ist dadurch aber so angewachsen, dass eine genauere Beschreibung aller Derivate nicht in den Rahmen der Berichte hineinpasst. Ich werde daher an dieser Stelle nur einen kurzen Abriss derjenigen Reaktionen geben, deren Studium schon zu einem gewissen Abschluss gelangt ist, und beabsichtige in einem der nächsten Hefte eine Fortsetzung folgen zu lassen. In Bezug auf eine ausführlichere Schilderung verweise ich auf eine demnächst in den Annalen erscheinende Abhandlung.

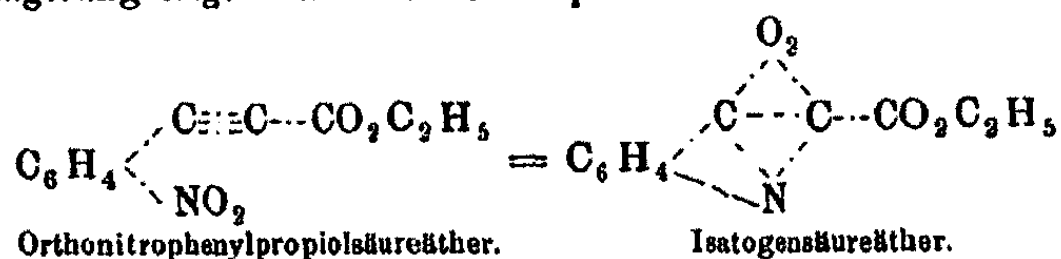
Die leichte Bildung von Indigo aus Orthonitrophenylpropionsäure hat etwas Befremdliches, weil die dazu erforderliche grosse Umwälzung in der Atomgruppierung durch so wenig energisch wirkende Mittel wie Traubenzucker in alkalischer Lösung oder Schwefelalkalien mit einem Schläge zu Stande gebracht werden kann. Die folgenden Untersuchungen werden das Wunderbare dieser Erscheinungen zwar nicht aufheben, indessen durch die Feststellung einer grossen Reihe von Zwischenstufen den Vorgang verständlich machen. Schon in der ersten Mittheilung ist hervorgehoben, dass die Einwirkung der Nitrogruppe auf die Kohlenstoffatome der Seitenkette einen wesentlichen Theil der bei der Indigobildung stattfindenden Reaktionen ausmacht. Die Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure gestattet nun zunächst, diesen Vorgang in seiner ganzen Reinheit zu studiren, da die Orthonitrophenylpropionsäure dabei durch einfache Umlagerung in eine Substanz übergeführt wird, welche schon die dem Indigoblau eigenthümliche Atomverkettung enthält und leicht in den Farbstoff verwandelt werden kann.

#### Isatogensäure.

Concentrirte Schwefelsäure verwandelt Orthonitrophenylpropionsäureäther schon in der Kälte in den isomeren Isatogensäureäther. Derselbe krystallisirt in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 115°. Wegen der grossen Unbeständigkeit der Isatogensäure ist es bisher nicht gelungen aus dem Aether die Säure darzustellen. Ebenso wenig

<sup>1)</sup> Vgl. diese Berichte XIII, 2254.

war dies durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf die freie Säure erreichbar, obgleich dieselbe dabei offenbar in Isatogensäure übergeführt wird, da die letztere bei allen Versuchen sie zu isoliren in mannigfacher Weise zersetzt wird. Giesst man z. B. die Lösung in Wasser, so finden sich nach einiger Zeit reichliche Mengen von Isatin darin vor. Das Verhalten des Isatogensäureäthers macht es wahrscheinlich, dass die bei der Bildung desselben stattfindende Umlagerung folgenden Formeln entspricht:



#### Indoin.

Versetzt man die Lösung von Propionsäure in Schwefelsäure mit einem Reduktionsmittel, z. B. mit Eisenvitriol, so färbt sich die Masse unter Entwicklung von Kohlensäure blau; mit Wasser zusammengebracht, scheidet sich eine reichliche Menge von dunkelblauen, indigoähnlichen Flocken aus, welche aus einem neuen Farbstoff, dem Indoin, bestehen. Nach der Reinigung durch Auskochen mit Alkohol und Chloroform liefert das Indoin Zahlen, welche am besten auf die Formel  $\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_5$  stimmen. Das Indoin ist dem Indigblau sehr ähnlich, unterscheidet sich aber durch folgende Merkmale: es löst sich in concentrirter Schwefelsäure in der Kälte mit blauer Farbe und liefert beim Erhitzen nur schwierig eine Sulfosäure. Ebenso ist es in kaltem Anilin und in wässriger schwefliger Säure, mit der es eine Verbindung eingeht, mit blauer Farbe löslich. Beim trocknen Erhitzen bildet sich etwas gewöhnliches Indigblau. Mit alkalischen Reduktionsmitteln behandelt, liefert es eine Küpe.

#### Indoxylverbindungen.

##### 1) Indoxylsäureäther.

Isatogensäureäther geht durch Reduktionsmittel in Indoxylsäureäther über, andererseits wird der Propionsäureäther durch Schwefelammonium direkt in Indoxylsäureäther übergeführt. Derselbe krystallisirt in farblosen, dicken Prismen vom Schmelzpunkt  $120-121^\circ$  und besitzt die Zusammensetzung  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_3$ . Der Aether enthält ein vertretbares saures Wasserstoffatom und besitzt phenolartige Eigenschaften. Er löst sich unverändert in Alkalien und wird durch Kohlensäure wieder ausgefällt. Essigsäureanhydrid erzeugt eine bei  $138^\circ$  schmelzende, in weissen Nadeln krystallisirende Acetylverbindung. Beim Behandeln des Kalium- oder Natriumsalzes mit Jodäthyl entsteht der Aethyläther,  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NO}_3$ , welcher grosse, farblose Kry-



stalle vom Schmelzpunkt  $98^{\circ}$  bildet. Durch saure Oxydationsmittel entsteht aus dem Indoxylsäureäther eine Substanz von der Zusammensetzung  $C_{22}H_{20}N_2O_6$ , welche ein isatydähnliches Condensationsprodukt zu sein scheint. Der Indoxylsäureäther giebt bei schnellem Erhitzen etwas Indigblau; im Wasserbade mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, geht er quantitativ in Indigosulfosäure über.

### 2) Indoxylsäure.

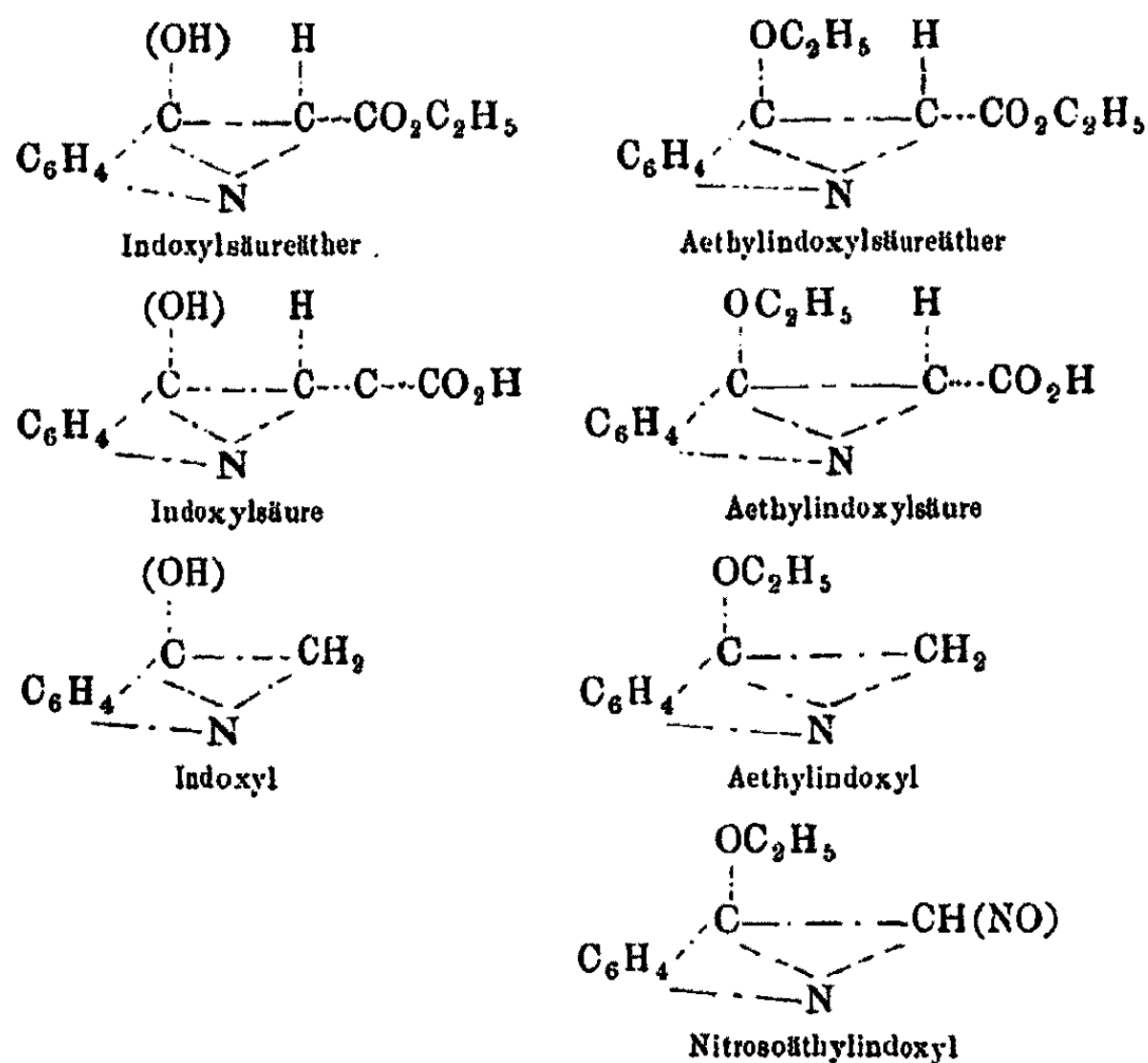
Der Indoxylsäureäther wird am zweckmässigsten so verseift, dass man ihn in geschmolzenes Aetznatron von circa  $180^{\circ}$  einträgt. Säuren scheiden aus dem so erhaltenen, gelben Salz die Indoxylsäure in Form eines krystallinischen, fast weissen, in Wasser schwer löslichen Niederschlages ab. In trockenem Zustande ist dieselbe ziemlich beständig und färbt sich nur allmählig blau. Sie besitzt die Zusammensetzung  $C_9H_7NO_3$  und schmilzt bei  $122-123^{\circ}$  unter starker Gasentwicklung. In verdünnter alkalischer Lösung mit Luft zusammengebracht, oder bei Einwirkung saurer Oxydationsmittel liefert sie glatt Indigblau.

### 3) Aethylindoxylsäure.

Diese Säure wird durch Kochen des Aethylindoxylsäureäthers mit alkoholischem Baryt und darauf folgendes Ansäuern in weissen, krystallinischen Flocken erhalten, welche aus Alkohol in glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt  $160^{\circ}$  krystallisiren. Der Körper ist isomer mit Indoxylsäureäther und besitzt die Zusammensetzung  $C_{11}H_{11}NO_3$ , ist aber eine starke Säure. In alkalischer Lösung oxydirt sich die Substanz nicht zu Indigblau, dagegen leicht durch gelindes Erwärmen einer Lösung von Eisenchlorid und Salzsäure, indem durch letztere zunächst die Aethylgruppe abgespalten wird.

### 4) Nitrosoäthylindoxylsäure.

Die Aethylindoxylsäure verhält sich gegen salpetrige Säure genau wie Oxindol und liefert damit ein in gelben Nadeln krystallisirendes Nitrosoderivat, welches durch Umkrystallisiren aus Alkohol in Form grosser, platter, goldgelber Nadeln erhalten werden kann. Es besitzt die Zusammensetzung  $C_{11}H_{10}(NO)NO_3$  und zersetzt sich gegen  $200^{\circ}$ . Bekanntlich geht das Nitrosooxindol in ein Amidooxindol über, welches bei der Oxydation mit Eisenchlorid und Salzsäure quantitativ Isatin liefert. Genau ebenso verhält sich nun auch die Nitrosoäthylindoxylsäure, woraus hervorgeht, dass die Indoxylsäure ein am Kohlenstoff befindliches Wasserstoffatom, von ähnlichen Eigenschaften wie das entsprechende Oxindolwasserstoffatom, enthält, und dass demnach das Stickstoffatom nicht mit Wasserstoff verbunden ist. Hieraus, so wie aus dem phenolartigen Charakter des Indoxylsäureäthers ergeben sich folgende Formeln für die hier besprochenen Substanzen:



## 5) Indoxyl.

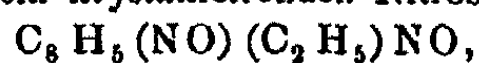
Erhitzt man Indoxylsäure bis zu ihrem Schmelzpunkt, so tritt eine stürmische Kohlensäureentwicklung ein, und es hinterbleibt ein braunes Oel, welches etwas in heissem Wasser mit gelblich grüner Fluorescenz löslich, mit Wasserdämpfen aber nicht flüchtig ist. Dieselbe Reaktion findet noch glatter beim Kochen von Indoxylsäure mit Wasser statt. Wenn auch die Substanz wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit noch nicht analysirt werden konnte, so geht doch aus ihrer Entstehung hervor, dass sie Indoxylsäure minus Kohlensäure ist, also die Zusammensetzung  $\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}$  besitzt. Die Verbindung zeigt sowohl schwach saure wie schwach basische Eigenschaften. Die alkalischen Lösungen verhalten sich in Berührung mit Luft ebenso wie die der Indoxylsäure, indem sich daraus schnell und reichlich Indigblau abscheidet. Dasselbe findet bei der Einwirkung von Eisenchlorid und Salzsäure statt, während Eisenchlorid allein einen weissen, amorphen Körper bildet, welcher sich in Berührung mit Salzsäure sofort in Indigblau umwandelt. In concentrirter Schwefelsäure ist das Indoxyl verhältnissmässig beständig, und man erhält daher bei kurzem Erhitzen einer Lösung von Indoxylsäure in diesem Reagens Indoxyl; ebenso verhält sich concentrirte Salzsäure. Erwärmt man

dagegen mit verdünnter Salzsäure, so bildet sich unter Entwicklung eines unangenehmen Geruchs ein amorpher, rother Körper.

Eine Lösung von Indoxyl oder Indoxylsäure in concentrirter Schwefelsäure giebt, mit Orthonitrophenylpropionsäure zusammengebracht, sofort schon in der Kälte Indoin. Eine Lösung von Indoxyl oder Indoxylsäure in kohlensaurem Natron liefert auf Zusatz von Orthonitrophenylpropionsäure beim Erwärmen Indigblau. Besonders hervorzuheben ist die Einwirkung des Isatins auf Indoxyl, welche die Bildung von Indirubin zur Folge hat. Dieselbe findet am glattesten statt, wenn man eine Lösung von Indoxyl und Isatin in Alkohol mit kohlensaurem Natron versetzt. Das Indirubin scheidet sich dabei in braunrothen, metallglänzenden Nadeln ab. Führt man den Versuch mit Bromisatin aus, so erhält man einen dem Indirubin vollständig gleichenden, bromhaltigen Körper, welcher aus Alkohol in langen Nadeln krystallisirt und die Zusammensetzung  $C_{16}H_9BrN_3O_3$  besitzt. Hierdurch ist also nachgewiesen, dass das Indirubin nicht durch eine Oxydation des Indoxyls, sondern durch eine Vereinigung je eines Moleküls Indoxyl und Isatin entsteht.

#### 6) Aethylindoxyl.

Erhitzt man Aethylindoxylsäure bis zum Schmelzen, so findet eine lebhafte Kohlensäureentwicklung statt und es hinterbleibt ein farbloses Oel, das mit Wasserdämpfen flüchtig ist, einen indolartigen Geruch besitzt und einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan braunroth färbt. Es besitzt die Zusammensetzung  $C_8H_6(C_2H_5)NO$ , wie aus der Analyse einer in braunen Nadeln krystallisirenden Pikrinsäureverbindung  $C_8H_6(C_2H_5)NO + C_6H_2(NO_2)_3OH$ , sowie aus einem in gelben Nadeln krystallisirenden Nitrosoderivat,



hervorgeht. Der einfache Zusammenhang zwischen Aethylindoxylsäure und Aethylindoxyl ergibt sich daraus, dass beide Substanzen unter denselben Bedingungen Isatin und Indigblau liefern.

#### 7) Indoxylschwefelsäure.

Behandelt man nach Baumann's Methode eine concentrirte Lösung von Indoxyl in Kali mit pyroschwefelsaurem Kali, so erhält man nach Entfernung des aus unangegriffenem Indoxyl gebildeten Indigo eine farblose Lösung, welche alle Eigenschaften des indoxylschwefelsauren Kali von Baumann und Brieger<sup>1)</sup> besitzt. Die hierdurch wahrscheinlich gemachte Vermuthung, dass das indoxylschwefelsaure Kali im Harn eine Schwefelsäureverbindung des synthetisch erhaltenen Indoxyls ist, fand ihre Bestätigung, indem es

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. III, 254.

gelang aus dem Harnindican freies Indoxyl mit allen Eigenschaften des synthetischen darzustellen. Hr. Prof. v. Voit hatte die Güte einen Hund mit Indol füttern zu lassen und mir den Harn zur Verfügung zu stellen. Das nach Baumann und Brieger's Vorschrift daraus dargestellte indoxylschwefelsaure Kali wurde mit concentrirter Salzsäure erwärmt, wobei es sich roth färbte. Die verdünnte Lösung zeigte alle Reaktionen des Indoxyls, indem sich daraus auf Zusatz von Eisenchlorid schon in der Kälte Indigblau abscheidet. Dasselbe findet statt, wenn man die Flüssigkeit mit Ammoniak alkalisch macht, während auf Zusatz von Isatin und Soda Indirubin entsteht. Das Oel, welches Baumann und Brieger l. c., sowie Baumann und Tiemann<sup>1)</sup> bei der Behandlung von indoxylschwefelsaurem Kali mit Säuren sich abscheiden sahen, ist in der That freies Indoxyl gewesen, wobei ich noch bemerken möchte, dass dieser Körper zwar sehr veränderlich ist, aber doch nicht in so hohem Grade, dass es nicht leicht gelänge, sich durch Behandlung des indoxylschwefelsauren Kalis mit concentrirten Säuren fast reine Lösungen dieser Substanz herzustellen, welche durch die Ammoniak- und Isatinreaktion mit Sicherheit nachgewiesen werden kann.

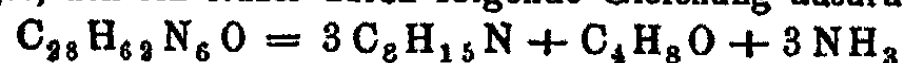
Eine Fortsetzung dieser Abhandlung wird, wie oben bemerkt, in einem der nächsten Hefte erscheinen, und ich möchte mir eine eingehendere Discussion der so eben mitgetheilten Thatsachen bis zu diesem Zeitpunkte vorbehalten.

Hrn. Dr. P. Friedländer, welcher mich bei dieser Untersuchung auf das eifrigste und erfolgreichste unterstützt hat, sage ich meinen herzlichsten Dank.

### 321. A. Lipp: Ueber ein Hydramid der Fettreihe (Triisobutylidendiamin).

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

Vor einiger Zeit<sup>2)</sup> machte ich die Mittheilung, dass bei der trocknen Destillation der Ammoniakverbindung des Isobutylaldehyds neben Ammoniak und Isobutylaldehyd eine Flüssigkeit von der Zusammensetzung  $C_8H_{15}N$  entsteht. Ein genaueres Studium dieses Vorganges, den ich früher durch folgende Gleichung ausdrückte:

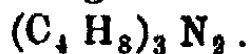


hat nun ergeben, dass er in zwei Phasen verläuft. Wenn man die

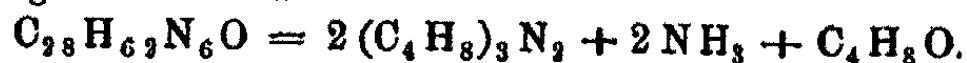
<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 1098, 1192; XIII, 408.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIII, 905 und Ann. Chem. Pharm. 205, 1.

Kristalle des Oxyheptaisobutylidenamins einer raschen Destillation unterwirft, so entweicht Ammoniak und es destillirt Isobutylaldehyd über, indem die Temperatur rasch auf 150° steigt und als Rückstand bleibt eine farblose, ölige Flüssigkeit von der Zusammensetzung



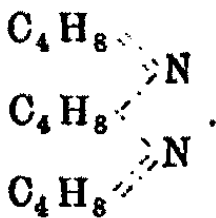
Die hierbei stattfindende Zersetzung lässt sich durch folgende Gleichung versinnlichen:



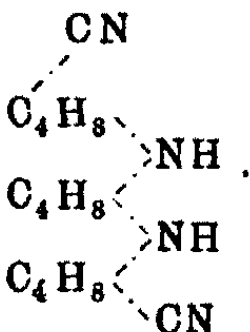
Die Verbindung  $(C_4H_8)_3N_2$  ist in Wasser fast unlöslich, ertheilt demselben aber schwach alkalische Reaktion; in Alkohol und Aether löst sie sich leicht. Rasch erhitzt, destillirt sie fast ohne Zersetzung, bei langsamem Erhitzen findet Ammoniakabspaltung statt. Von Alkalilauge wird sie selbst beim Kochen nicht verändert; Säuren lösen sie unter sofortiger Zersetzung in Isobutylaldehyd und das betreffende Ammoniak Salz, z. B.



Diese Zersetzung verläuft quantitativ, so dass keinerlei Nebenprodukte entstehen. In der Art der Zusammensetzung und im chemischen Verhalten stellt sich diese neue Verbindung dem Hydrobenzamid an die Seite; sie dürfte das erste Beispiel eines wahren Hydramids der Fettreihe sein<sup>1)</sup> und es kommt ihr wohl auch eine entsprechende Constitution zu, wie den Hydramiden der aromatischen Reihe, nämlich



Es ist mir auch gelungen, durch Addition von 2 Molekülen Cyanwasserstoff ein ähnliches Diimidodinitril darzustellen, wie dies zuerst Erlenmeyer und Schüffelen<sup>2)</sup> aus dem Anishydramid und neuerdings Plöchl<sup>3)</sup> aus dem Hydrobenzamid erhielten, dessen Zusammensetzung durch folgende Formel auszudrücken ist:

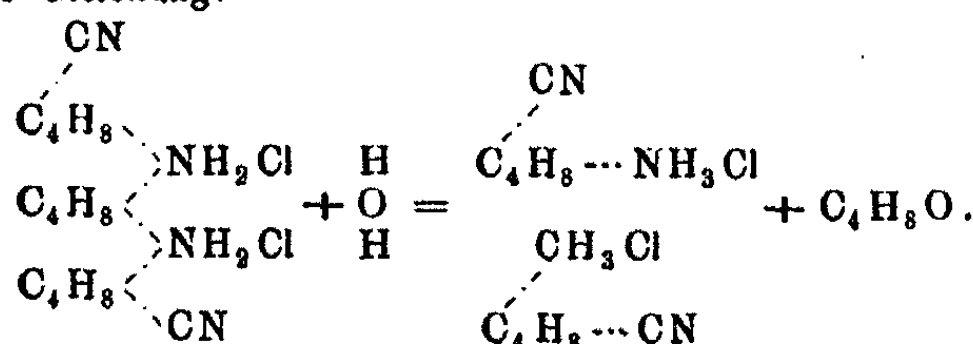


<sup>1)</sup> Das Hexamethylenamin ist zwar ebenfalls durch vollständige Anhydrisirung von Ammoniak und Aldehyd entstanden, aber nach seinen chemischen Eigenschaften kann es nicht in die Klasse der Hydramide gestellt werden.

<sup>2)</sup> Sitzungsberichte der Akad. der Wissenschaften zu München 1877, Heft 2 und diese Berichte XI, 149.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XIII, 2118.

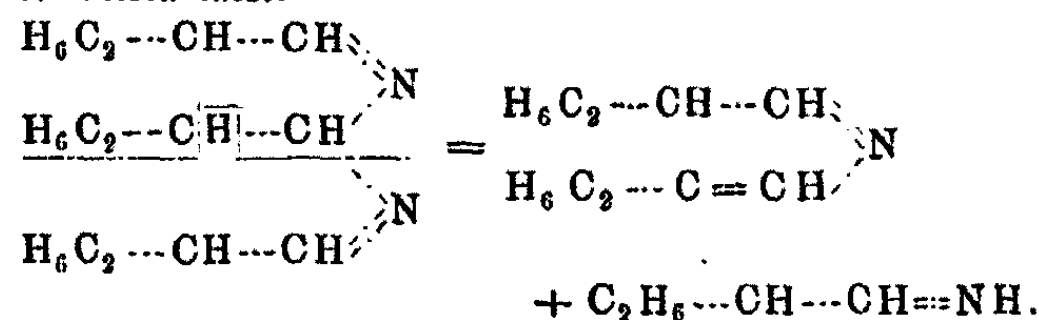
Zwar ist, seiner leichten Zersetzbarkeit wegen, das freie Diimidodinitril schwer rein zu erhalten, dagegen lässt sich ohne Mühe sein salzsaures Salz gewinnen. Löst man nämlich das Hydramid in trockenem Aether und setzt die berechnete Menge absoluter Blausäure hinzu, so findet geringe Erwärmung statt; kühlt man hierauf mit Eiswasser und leitet trocknes Salzsäuregas ein, so fällt eine weisse, kristallinische Verbindung aus, die das reine, zweifach salzsaure Diimidodinitril darstellt. In Aether ist es unlöslich, löst sich aber leicht in absolutem Alkohol. Von Wasser wird es in der Kälte schon in salzsaures Amidoisovaleronitril und Isobutylaldehyd zersetzt, entsprechend folgender Gleichung:



Das Hydrobenzamid und seine Homologen gehen bekanntlich beim Erhitzen für sich durch eine eigenthümliche, noch nicht aufgeklärte Umlagerung in isomere Basen über. Anders verhält sich hierin das Triisobutylidendiamin. Wird dasselbe am aufsteigenden Kühler längere Zeit auf 140—145° erhitzt, so entweicht Ammoniak und nach etwa zweistündigem Kochen geht beim Destilliren der grösste Theil bei 145—147° über.

Das Destillat hat die Zusammensetzung  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}$  und ist die Verbindung, welche ich zuerst als Zersetzungsprodukt des Oxyheptaisobutylidenamins erhielt.

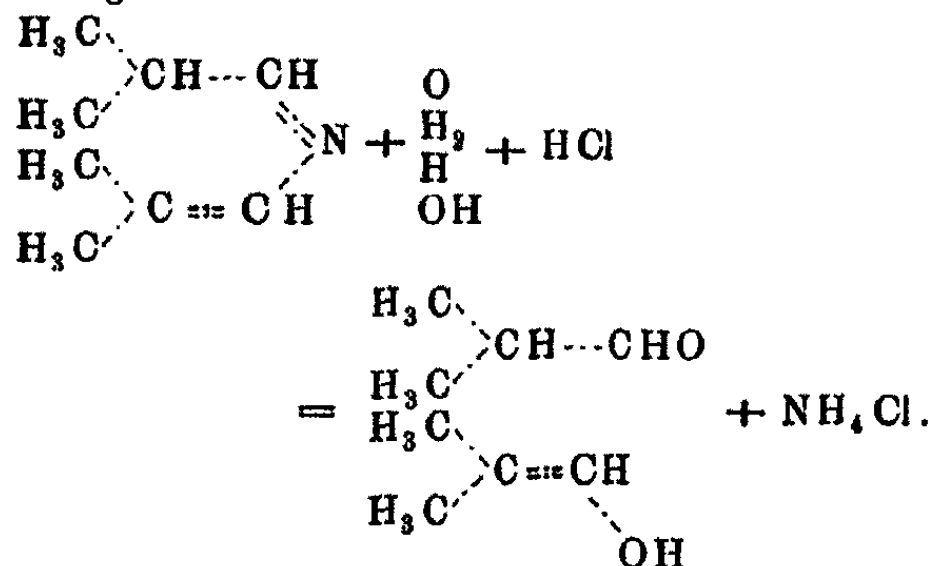
Es findet dabei ein Prozess statt, der sich wohl in folgender Weise ausdrücken lässt:



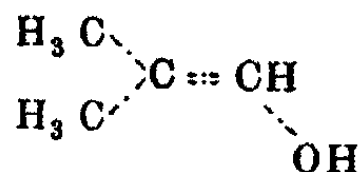
Letztere Verbindung erleidet dann unter Bildung einer dickflüssigen, bis jetzt nicht genauer untersuchten Masse weitere Zersetzung.

Es ist hiernach verständlich, warum das Oxyheptaisobutylidenamin bei langsamer Destillation fast nur  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}$  und sehr wenig Hydramid bildet.

Die Verbindung  $C_8H_{15}N$ , welche eine entsprechende, empirische Zusammensetzung wie Lubavins<sup>1)</sup> Valeridin besitzt, ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche bei  $145 - 147^\circ$  siedet. In Wasser ist sie fast unlöslich, ertheilt demselben aber alkalische Reaktion; in Alkohol und Aether löst sie sich sehr leicht. Beim Kochen mit Kalilauge ist keine Veränderung zu bemerken; beim Behandeln mit Säuren löst sie sich sehr leicht, wird aber dabei fast ebenso rasch wie das Hydramid in Isobutylaldehyd und das betreffende Ammoniak Salz zersetzt. Wahrscheinlich findet diese Zersetzung in folgender Weise statt:



Die Verbindung



ist aber nicht beständig und lagert sich wie Vinylalkohol in den betreffenden Aldehyd um, indem sich das Wasserstoffatom des Hydroxyls vom Sauerstoffatom losreißt und zum nächsten Kohlenstoffatom wandert.

Nach diesen Auseinandersetzungen würde in der Verbindung  $C_8H_{15}N$  eine doppelte Bindung zwischen 2 Kohlenstoffatomen vorhanden sein und es müsste sich daher Brom direkt damit vereinigen lassen. Löst man die Verbindung in trockenem Schwefelkohlenstoff, kühlt mit Eiswasser und lässt Brom zufließen, so wird dieses begierig verschluckt, bis auf 1 Molekulargewicht  $C_8H_{15}N$  1 Molekulargewicht Brom zugesetzt ist. Lässt man hierauf die von einer geringen, gelatinösen Abscheidung getrennte Lösung im Paraffinexsiccator verdunsten, so erhält man prismatische Krystalle, die aber ungeheuer empfindlich gegen Feuchtigkeit sind, so dass es kaum möglich ist, sie ganz rein darzustellen. Einige Brombestimmungen gaben aber Resultate, welche auf die Formel  $C_8H_{15}Br_2N$  stimmen; es hat also jedenfalls Addition stattgefunden. Durch Wasser zersetzt sich das Bromür in Brom-

<sup>1)</sup> Diese Berichte IV, 976.

ammonium und ein braungefärbtes, schweres, bromhaltiges Oel, welches ungemein stechend riecht.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass sowohl die Verbindung  $C_8H_{15}N$ , als auch das Hydramid bei 10—15stündigem Erhitzen auf 250—270° neben grossen Mengen eines braunen Harzes ein schwach gelbgefärbtes, alkalisch reagirendes Oel von eigenthümlichem Geruch liefert. Nebenbei bildet sich ein ammoniakalisch riechendes Gas, das beim Oeffnen der Einschmelzröhre entweicht und mit leuchtender Flamme brennt. Wird die ölige Basis in trockenem Aether gelöst und trocknes Salzsäuregas eingeleitet, so fällt ein weisses Salz aus, das perlglänzende Blättchen darstellt, aber an der Luft rasch zerfliesst. Eine genauere Untersuchung dieser Basis ist wegen der geringen Menge, in welcher sie selbst bei lang fortgesetztem Erhitzen entsteht, sehr erschwert.

München, Erlenmeyer's Laboratorium, den 22. Juli 1881.

### 322. Ludwig Roser: Synthese von Ketonsäuren. Ueber die Paratoluylocarbonsäure.

(Eingegangen am 24. Juli; vorlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit brachte ich eine Mittheilung über eine neue Synthese von Ketonsäuren.<sup>1)</sup> Von den dort angeführten Säuren, die durch Einwirkung von Chloroxalsäureamyläther auf aromatische Kohlenwasserstoffe oder deren Derivate bei Gegenwart von Aluminiumchlorid oder Chlorzink dargestellt wurden, und von denen ich damals nur ganz geringe Mengen erhalten konnte, habe ich nun die aus Toluol und dem Chlorid erhaltene Toluylocarbonsäure in grösserer Menge darstellen können und untersucht.

Zu der Darstellung<sup>2)</sup> des Chloroxalsäureamyläthers habe ich noch zu bemerken, dass durch Durchleiten eines trocknen Kohlensäurestromes während der Destillation das Phosphoroxychlorid völlig entfernt werden konnte.

Zu einem Gemische von 50 g des Chloroxalsäureamyläthers und 60 g reinen Toluols wurden in einem Zeitraume von  $\frac{1}{2}$  Stunde 35 g Aluminiumchlorid gegeben, dann noch 5 Minuten lang auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Salzsäureentwicklung nur noch schwach war. Nach dem Eingiessen der dicken Flüssigkeit in gut gekühltes Wasser wurde das aufschwimmende Oel abgehoben, einigemal mit salzsaurem Wasser ausgeschüttelt und dann gleich destillirt. Nachdem etwas

<sup>1)</sup> L. Roser, diese Berichte XIV, 940.

<sup>2)</sup> Ebendasselbst.



Wasser und Toluol übergegangen war, stieg das Thermometer rasch auf  $260^{\circ}$ , dann langsam bis über  $360^{\circ}$ . Die ganze Fraktion, die den Amyläther der Toluylcarbonsäure enthielt, verseifte sich beim Eingiessen in heisses alkoholisches Kali. Nach dem Verdampfen des Alkohols, Aufnehmen mit Wasser, Filtriren, Reinigen durch Ausschütteln mit Aether schieden sich beim Ansäuern mit Salzsäure 15 g der gelbgefärbten Säure als Oel ab, das nach dem Trocknen mit Chlorcalcium zum grössten Theil erstarrte. Dasselbe löste sich in Ligroin nach längerem Kochen, beim Erkalten krystallisirten aus der Lösung grosse, flache Nadeln, die nach öfterem Umkrystallisiren farblos wurden. Ihr Schmelzpunkt war nicht scharf, die Substanz wurde von  $80^{\circ}$  an weich und war bei  $99^{\circ}$  völlig geschmolzen. Die Säure löste sich leicht in Wasser, Alkohol, Aether. Beim Stehen im luftleer gemachten Exsiccator zur Entfernung des noch anhaftenden Ligroins oder an der Luft wurden die Krystalle bald klebrig, nach 4—5 Tagen waren sie zum Theil in Oeltröpfchen verwandelt, die sich später mit weissen Krystallflocken überzogen; letztere zeigten einen beträchtlich höheren Schmelzpunkt von  $140^{\circ}$ , beim Schmelzen zersetzten sie sich. Diese Unbeständigkeit der Toluylcarbonsäure liess ihre Elementaranalyse ungenau ausfallen, die Verbrennung ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_8O_3$
C	67.23	65.85 pCt.
H	5.21	4.88 -

Das Baryumsalz der Säure fiel aus seiner concentrirten, wässrigen Lösung auf Zusatz von Alkohol in sehr feinen, perlmutterglänzenden Nadeln aus.

Gefunden in der bei  $100^{\circ}$  getrockneten Substanz Ba = 29.40 pCt., berechnet für  $C_{13}H_{14}O_6Ba$  = 29.59 pCt.

Das Silbersalz, durch Kochen der Säure in wässriger Lösung mit Silberoxyd erhalten, war in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem leicht löslich und konnte durch Umkrystallisiren in schönen, langen, farblosen Nadeln erhalten werden.

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_7O_3Ag$
Ag	39.63	39.85 pCt.

Zur Bestimmung der Stellung, in welche die Gruppe  $---CO---COOH$  zur Methylgruppe getreten war, oxydirte ich die Säure mit übermangansaurem Kalium, indem ich von der Chamäleonlösung so lange zu der erhitzten, wässrigen Lösung der Säure hinzufliessen liess, bis keine Entfärbung mehr eintrat. Nach dem Abfiltriren krystallisirten weisse Nadeln aus, die den Schmelzpunkt der Paratoluylsäure  $178^{\circ}$  zeigten und über dieser Temperatur leicht sublimirten. Zum Beweise der Identität mit der Paratoluylsäure wurde das für dieselbe charakteristische Calciumsalz dargestellt, dasselbe stimmte in Löslichkeit in Wasser und Krystallform mit dem des paratoluylsauren Calciums überein.

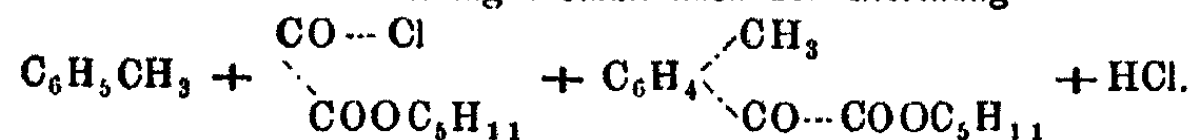
Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{14}O_4Ca, 8H_2O$
$H_2O$	14.74	14.83 pCt.
Ca	12.91	12.90 -

Die erhaltene Ketonensäure ist also die Paratoluylocarbonsäure,



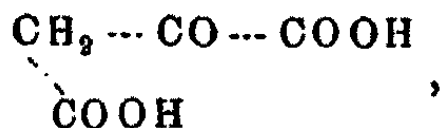
die Reaktion ihrer Darstellung verläuft nach der Gleichung:



Baeyer veröffentlichte<sup>1)</sup> zuerst die eigenthümliche Farbenreaktion die das Isatin, das Anhydrid der Orthoamidbenzoylcarbonsäure oder die Orthoamidophenylglyoxyssäure mit concentrirter Schwefelsäure und Benzol zeigte.

Kurz darauf bemerkte Claisen<sup>2)</sup>, dass diese Reaktion eine allgemeine sei für Derivate der Phenylglyoxyssäure. Aehnliche Reaktion zeigt auch die Paratoluylocarbonsäure: in concentrirter Schwefelsäure gelöst und mit Benzol versetzt, wird die Flüssigkeit tiefroth, dann blauviolett; beim Verdünnen mit Wasser nach dem freiwilligen Verdunsten des überschüssigen Benzols fällt ein rothes Pulver aus, das in Alkohol und Aether leicht löslich ist und Seide rosa färbt.

Der Chloroxalsäureamyläther mit Aluminiumchlorid wirkt auch auf Fettsäureäther ein. Versucht wurde die Einwirkung auf Essigäther. Es gelang eine ölige Säure zu eliminiren, die nicht zum Krystallisiren zu bringen war; sie wurde durch Auflösen in Ligroin und Verdunsten des Lösungsmittels gereinigt. Wenn die Reaktion in der gewünschten Weise verlief, so ist die erhaltene Säure eine der Brenztraubensäure ähnliche Ketonensäure von der Formel



sie würde dann mit nascirendem Wasserstoff leicht in Aepfelsäure übergehen.

Mit der Untersuchung dieser Säure bin ich gegenwärtig beschäftigt.

Stuttgart, chemisches Laboratorium des Polytechnikums, den 22. Juli 1881.

<sup>1)</sup> Baeyer, diese Berichte XII, 1311.

<sup>2)</sup> Claisen, diese Berichte XII, 1505.

323. K. Birnbaum und Gregor Lurie: Ueber einen Phenylen-Kohlensäureäther.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium des Polytechnikums zu Karlsruhe.]

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

Bei der Fortsetzung der Untersuchung über die Einwirkung von Resorcin auf Harnstoff, resp. Cyanursäure, über die wir im vorigen Jahre<sup>1)</sup> berichteten, versuchten wir die Reaktion zwischen Resorcin und Cyanursäure durch Zufügung einer wasserentziehenden Substanz zu erleichtern und wählten als solche Chlorzink. Ein Gemisch von Resorcin, Cyanursäure und festem Chlorzink wurde in einem Kölbchen im Oelbade auf 200° erwärmt, bis die Masse ruhig floss, keine Gasentwicklung mehr zu bemerken war. Der Inhalt des Kolbens erschien nach dem Erkalten dem äusseren Aussehen nach übereinstimmend mit dem Produkt von der Einwirkung von Resorcin auf Cyanursäure ohne gleichzeitige Anwesenheit von Chlorzink, indessen zeigte sich bei näherer Untersuchung, dass ein ganz anderes Produkt sich gebildet hatte. Die Schmelze löste sich zum grössten Theile leicht in absolutem Alkohol auf und die erhaltene rothe Lösung lieferte mit Wasser einen amorphen Niederschlag. Dieser in Wasser nicht lösliche Körper löste sich leicht in ätzenden Alkalien zu einer prachtvoll grün fluorescirenden Flüssigkeit. Auf Zusatz von Säuren bis zur Uebersättigung des Alkalis verschwand die Fluorescenz. Der in Wasser nicht lösliche Körper löste sich auch leicht in Eisessig auf und schied sich aus dieser Lösung auf Wasserzusatz unverändert wieder ab. Nach der Reinigung durch wiederholte Lösung in Alkohol und Fällung mit Wasser lieferte der bei 100° getrocknete Körper bei der Analyse Zahlen, welche der Formel  $C_7H_4O_3$  entsprechen. Durch Erwärmen der Lösung dieser Substanz in Eisessig mit überschüssigem Brom und Füllen mit Wasser erhielten wir eine hellrothe Flocken bildende Bromverbindung, deren Zusammensetzung durch die Formel  $C_7Br_4O_3$  ausgedrückt wird. Diese Bromverbindung löste sich leicht in Aether, aber auch diese Lösung hinterliess beim Verdampfen einen amorphen, gummiartigen Rückstand, es ist uns nicht gelungen, eine der erwähnten Substanzen krystallisirt zu erhalten. In concentrirter Salpetersäure löste sich der zuerst erwähnte Körper beim Erwärmen leicht auf, durch Wasser wurde aus dieser Lösung eine Nitroverbindung gefällt.

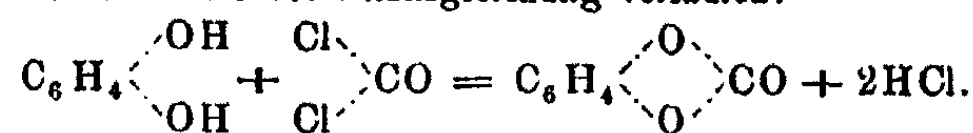
Erhitzt man die Verbindung  $C_7H_4O_3$  mit festem Aetzkali, so wird Resorcin und Kaliumcarbonat gebildet. Dieses Verhalten führte uns auf die Vermuthung, es möchte ein Phenylen-Kohlensäureäther

$C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup O \\ \diagdown O \end{array} \rightarrow CO$  vorliegen.

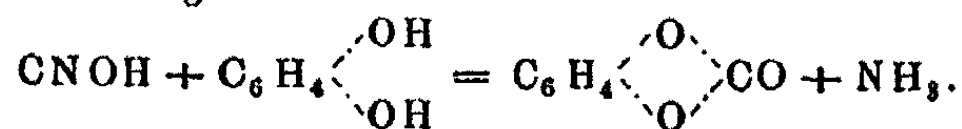
<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 1618.

Eine solche Verbindung musste sich leicht gewinnen lassen durch Einwirkung von Resorcin auf Phosgen. In der That ist es uns gelungen, einen Körper von genau den geschilderten Eigenschaften durch Eintragen von Resorcin in flüssiges Phosgen zu erhalten. Als in das in einer Kältemischung befindliche Phosgen Resorcin gebracht wurde, färbte sich das Gemisch sofort roth. Schon bei gewöhnlicher Temperatur entwich viel Salzsäure, reichlicher noch trat dieselbe beim Erwärmen des Gemenges auf. Dem Verdampfungsrückstande des erhaltenen Produktes wurde das überschüssig angewandte Resorcin durch Wasser entzogen. Der in Wasser nicht lösliche Theil löste sich leicht in absolutem Alkohol und durch Wasserzusatz wurde aus dieser Lösung ein rother, amorpher Körper gefällt, der vollständig identisch war mit dem oben beschriebenen. Auch diese Substanz zeigte, bei 100° getrocknet, eine Zusammensetzung, welche der Formel  $C_7H_4O_3$  entsprach, auch sie lieferte, in Eisessig gelöst, mit Brom erwärmt und mit Wasser gefällt, die Bromverbindung  $C_7Br_4O_3$ .

Offenbar ist also bei der Einwirkung von Resorcin auf Phosgen der Process nach der Reaktionsgleichung verlaufen:



Die Bildung dieses Kohlensäureäthers bei der Einwirkung von Resorcin auf Cyanursäure kann man sich in der Weise erklären, dass man annimmt, die Cyanursäure zerfällt bei der geschilderten Behandlung in Cyansäure und die Cyansäure wirkt dann auf Resorcin ein nach der Gleichung:



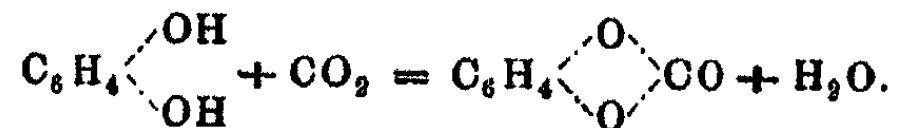
Bei dem Erhitzen des Gemisches von Resorcin, Cyanursäure und Chlorzink war eine Ammoniakentwicklung deutlich zu beobachten, der grösste Theil des Ammoniaks aber verband sich mit dem Chlorzink zu Chlorzinkammoniak, welches bekanntlich bei Rothgluth ohne Zersetzung geschmolzen werden kann. Im wässrigen Auszuge des Reaktionsproduktes konnten Chlorzink und Ammoniak leicht nachgewiesen werden.

Die angewandte Cyanursäure war krystallisirt, enthielt Krystallwasser, und auch das benutzte Chlorzink war nicht vollständig wasserfrei, es ist also denkbar, dass dieses Wasser auf die Reaktion seinen Einfluss ausübte. Es ist möglich, dass die Cyanursäure durch Erhitzen mit dem Wasser in Ammoniak und Kohlensäure gespalten wurde:



und dass nun, während das Ammoniak an das Chlorzink trat, das

Kohlendioxyd im Entstehungsmomente auf Resorcin nach der Reaktionsgleichung einwirkte:



Nähere Mittheilungen über die hier beschriebenen Verbindungen werden an anderer Stelle veröffentlicht werden.

Karlsruhe, 23. Juli 1881.

#### 324. G. Lunge: Zur Reinigung des Naphtalins.

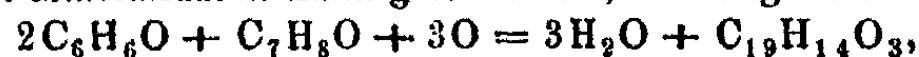
(Eingegangen am 25. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

So einfach auch der im Folgenden zu beschreibende Kunstgriff sein mag, so scheint es mir doch nicht unnütz denselben zu veröffentlichen, da ich aus Erfahrung weiss, dass die Darstellung von bleibend weissem Naphtalin noch als Fabrikgeheimniss betrachtet wird und nicht allen Fabrikanten bekannt ist. Ich bin meinerseits zu einer solchen Mittheilung berechtigt, da ich das Verfahren durchaus selbstständig durch eigenes Nachdenken gefunden habe und in der That durchaus nicht weiss, ob dasselbe oder ein ähnliches wirklich fabrikmässig irgendwo ausgeübt wird.

Bekanntlich röthet sich selbst sehr rein weisses Naphtalin nach kürzerer oder längerer Zeit an der Luft, und erst mehrfache Krystallisationen, Auswaschungen, Destillationen u. s. w. vermögen die Tendenz dazu zu beseitigen. Nun verlangen aber die Fabrikanten von Naphtol ein Naphtalin, welches dem Zustande chemischer Reinheit so nahe wie möglich kommt, und als erstes Kriterium dafür erscheint gerade dessen bleibend weisse Farbe. Auf der anderen Seite kommt, nach als Geheimniss behandeltem Verfahren dargestellt, so billiges Rein-Naphtalin in den Handel, dass dafür jedenfalls kein complicirter, sondern ein einfacher und billiger Reinigungsprocess angewendet worden sein muss. Diese Lücke fiel mir bei der Bearbeitung eines (jetzt im Drucke befindlichen) Werkes über Steinkohlentheer in die Augen und veranlasste mich zu Versuchen, welche in der That sehr bald mit Erfolg gekrönt wurden.

Ich ging davon aus, dass die Röthung des Naphtalins derjenigen des Phenols sehr analog, und die Annahme gestattet scheint, es rühre die erstere davon her, dass das Naphtalin sehr schwer von den letzten Spuren von Phenol zu befreien ist. Nun ist es wohl ziemlich allgemeine Ansicht, dass die Röthung des Phenols auf einem Oxydationsprocesse beruht. Das allerreinste Phenol röthet sich nicht, bei Gegenwart auch nur von Spuren höherer Homologen dagegen tritt die

Röthung nach kürzerer oder längerer Zeit ein, und es scheint dabei die Gegenwart von Spuren von Mineralsäuren und von Sauerstoff ebenfalls eine unerlässliche Bedingung. Ob wirklich unter dem Einflusse der Mineralsäuren Aurin gebildet wird, nach folgender Gleichung:



oder ob eine andere rothe Verbindung entsteht, hat für die Praxis keinen Einfluss. Jedenfalls kann man hoffen, durch vorgängige Oxydation diejenigen Körper sofort zu bilden, welche sonst allmählig das Phenol oder Naphtalin röthen würden und sie als nicht flüchtige durch Destillation zurückzuhalten, so dass jetzt Produkte übergehen, denen die Fähigkeit sich zu röthen abgeht.

Von diesem Gedanken ausgehend, setzte ich bei der, sonst wie gewöhnlich durch starke Säuren und Alkalien ausgeführten, Reinigung des Naphtalins ein Oxydationsmittel zu und fand, dass man dann durch ganz einfache Operationen zum Ziele kommt. Das Roh-Naphtalin wird meist aus den Oelen gewonnen, welche nach der Behandlung des „Mittelöls“ mit Natronlauge (zur Gewinnung von Phenol) zurückbleiben, und es scheint daher angezeigt, gleich mit der Einwirkung von Säure zu beginnen; hätte man dagegen direkt aus den Theerölen auskrystallisirtes Naphtalin vor sich, so wäre eine vorgängige Behandlung mit Alkalien am Platze. Man schmilzt das Rohnaphtalin und setzt eine gewisse Menge Schwefelsäure zu, wobei man nicht einmal nothwendigerweise die stärkste, sondern auch 60grädige Säure anwenden kann. Im Grossen wird dazu jedenfalls 5—10 pCt. 66grädige Säure vom Gewichte des Naphtalins ausreichen; von 60grädiger Säure wird natürlich etwas mehr gebraucht. Wenn das flüssige Naphtalin und die Säure gut mit einander verrührt sind, setzt man allmählig 5 pCt. vom Gewichte des Naphtalins fein geriebenen Braunstein oder noch besser regenerirtes Mangandioxyd (getrockneten Weldon-Schlamm) zu und erhitzt auf dem Wasserbade, bis keine weitere Einwirkung mehr eintritt, was im Ganzen 15—20 Minuten dauert. Man lässt nun erkalten, schmilzt den Naphtalinkuchen mehrmals mit Wasser, zuletzt mit Zusatz von etwas Natronlauge und wieder mit reinem Wasser. Im Grossen brauchte man nicht das Erstarren des Naphtalins abzuwarten, sondern könnte die Säuren und Waschwässer immer durch Ablassen mit Hähnen von dem flüssigen Naphtalin trennen und gleich weiterarbeiten. Eine wiederholte Behandlung mit Säure oder eine solche mit starker Natronlauge erwies sich als völlig unnöthig. Dass man statt Braunstein andere Oxydationsmittel wird anwenden können, ist ganz selbstredend; weitere Versuche hierüber erschienen unnöthig, da ein billigeres Reagens kaum aufgefunden werden wird; selbst ein Luftstrom dürfte nicht billiger, dabei aber weniger wirksam sein und würde jedenfalls viel Naphtalin mit fortführen.

Der schliesslich gewonnene Kuchen wird nun destillirt, wobei weitaus die Hauptmasse ganz constant innerhalb 1—2 Temperaturgraden übergeht und als Rein-Naphtalin aufgefangen wird. Im Kleinen nimmt man dafür einen Kolben mit hohem Hals oder Fraktionirungsaufsatz; im Grossen jedenfalls am besten einen Dephlegmirungsaufsatz auf der Retorte.

Das von mir nach obigem einfachen und billigen Verfahren gewonnene Naphtalin hat sich seit 8—9 Monaten völlig weiss gehalten, während das daneben in demselben Schrank aufbewahrte „chemisch reine“ Naphtalin einiger der renommirtesten deutschen Fabriken schon längst Rosafarbe angenommen hat.

Die Versuche wurden unter meinen Augen von Hrn. Rud. Schoch ausgeführt, dem ich für den geleisteten Beistand hiermit meinen besten Dank sage.

Zürich, technisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

### 325. J. Brössler: Zur Darstellung des selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffgases.

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

1) Im Jahre 1826 glaubte J. Dumas<sup>1)</sup> auf Grund vorgenommener Versuche sagen zu dürfen, dass H. Davy im Unrechte war, als er behauptete, Zink, mit granulirtem Phosphor der Wirkung von verdünnter Schwefelsäure ausgesetzt, lasse selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas entstehen! In seinem ausführlichen Memoire heisst es ferner, dass auf die angegebene Weise nur reines Wasserstoffgas entstehe, und wenn man die Säure erhitzte, so werde dem Wasserstoffgase nur Phosphordampf beigemischt.

Es war mir darum zu thun einen passenden Schulversuch für die Darstellung des selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffgases zu finden, und dabei kam ich zu anderen Resultaten als Dumas. Wenn man in einer gewöhnlichen Glasschale granulirtes Zink mit verdünnter Schwefelsäure zusammenbringt, die Wasserstoffentwicklung nicht allzu heftig werden lässt und nun einige Stückchen gewöhnlichen Phosphors hineinwirft, so findet nach kurzer Zeit eine regelmässige Entwicklung von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgas statt. Die an die Oberfläche gelangenden Blasen dieses Gases verbrennen mit glänzendem Lichte unter Bildung eines schweren, weissen Rauches und unter gleichzeitigem Auftreten einer schwachen Detonation.

<sup>1)</sup> Mémoire sur les combinaisons du Phosphore et particulièrement sur celles de ce corps avec l'hydrogène par M. J. Dumas, 9. janvier 1826; Annales de Chimie et de Phys. I. s. t. 81, p. 135.

Auf diese Weise kann die Darstellung dieses Gases auf dem Experimentirtische in der Schule schnell und gänzlich gefahrlos durchgeführt werden. Arbeitet man mit einer verdünnten Schwefelsäure, welche die gewöhnliche Zimmertemperatur besitzt, so empfiehlt es sich, um die Entwicklung zu beschleunigen, dass man die Glasschale (das Reaktionsgemisch enthaltend) auf einem Wasserbade auf 40—50° C. erwärmt. Eben so gut kann man zu Wasser und granulirtem Zink concentrirte Säure setzen und zwar so, dass man eine Temperaturerhöhung bis 40—50° C. erzielt.

Als Dumas Wasser, Schwefelsäure, Zink und Phosphor auf einander wirken liess, machte er die Beobachtung, dass zugleich mit dem Wasserstoff Gasblasen aufstiegen, die im Dunkeln leuchteten, sich auch an der Luft entzündeten, mit grünem Lichte verbrannten, aber, im Eudiometerrohr gesammelt und mit einer Lösung von Kupfersulfat zusammengebracht, von demselben gar nicht absorbiert wurden! Ferner hob er hervor, dass das Experiment nur dann gelänge, wenn die angewandte Flüssigkeit auf 100° C. oder auf eine nur wenig davon verschiedene Temperatur erwärmt würde!

Dem gegenüber machte ich die Wahrnehmung, dass schon bei 40° C. selbstentzündliche Gasblasen auftreten, dass die Entwicklung bei 50° C. regelmässig und zwischen 65—70° C. stürmisch wird. Hat ferner die Entwicklung einmal begonnen, so wird dieselbe auch nicht behindert durch ein Sinken der Temperatur selbst bis auf 20° C.

Beim Beginn des nächsten Schuljahres werde ich in der Lage sein die Temperaturgrenze, bei welcher das Entstehen des selbstentzündlichen Gases aufhört, anzugeben, sowie ich überhaupt diesen Gegenstand weiter und eingehender zu verfolgen gedenke.

Um die Absorption des auftretenden Gases durch Kupfersulfatlösung nachzuweisen, brachte ich granulirtes Zink und verdünnte Schwefelsäure in eine zweihalsige Flasche und überzeugte mich vor Allem von der Reinheit des entwickelten Wasserstoffgases, insbesondere ob es frei von Schwefelwasserstoffgas, salpetriger Säure und Phosphorwasserstoffgas war. Nachdem ich diese Ueberzeugung gewonnen hatte, brachte ich einige Stückchen gewöhnlichen Phosphors in die Flasche und verband die Entwicklungsröhre der Flasche mit einem eigens zusammengestellten Apparat zur Gasanalyse, den ich in einer folgenden Mittheilung ausführlich beschreiben und dessen Handhabung erläutern werde. Mit Hilfe dieses Apparates konnte ich eine nicht unbedeutende Absorption des in der Gasmessröhre enthaltenen Gasgemisches durch die Kupfersulfatlösung constatiren.

Ueber die Mengen des absorbierten Gases werde ich in der Folge berichten können, da ich bis jetzt eine bedeutende Reihe von Versuchen nicht anstellen konnte.



2) Eben so einfach und für Schulzwecke sehr brauchbar ist noch eine andere Darstellungsweise des selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffgases.

Bringt man in einer gewöhnlichen Glasschale eine concentrirte Lösung von Aetzkali mit granulirtem Zink und einigen Stückchen gewöhnlichen Phosphors zusammen, so erfolgt erst nach geraumer Zeit eine langsame Entwicklung von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgase; erwärmt man aber auf dem Wasserbade etwa bis auf 60° C., so beginnt alsbald ein sehr regelmässiges Aufsteigen von sich selbst entzündenden Gasblasen. Will man das Erwärmen der Schale auf dem Experimentirtische in der Schule nicht vornehmen, vielleicht um Zeit zu ersparen, so benutze man einfach eine auf 60° C. vorgewärmte Kalilauge. Auch in diesem Falle geht die Entwicklung des selbstentzündlichen Gases ruhig weiter, wenn die Temperatur der Flüssigkeit selbst unter 20° C. sinkt.

3) Der Wasserstoff, wie er aus Zinn und Salzsäure entbunden wird eignet sich nicht zur Darstellung des selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffgases, wohl aber entsteht gewöhnliches Phosphorwasserstoffgas, wenn man in einer Glasschale Zinn, concentrirte Salzsäure und gewöhnlichen Phosphor zusammenbringt.

Sowie man aber zu dem Reaktionsgemische in der Schale einige Tropfen concentrirter Salpetersäure bringt, so beginnt sofort eine Entwicklung von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgase. Auch dieser Versuch eignet sich gut zur Vorführung in der Schule.

Dabei kann ich es nicht unterlassen darauf hinzuweisen, was Thénard über die Bildung des selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffgases gesagt hat: Bei allen Bildungsweisen des Phosphorwasserstoffgases, wo zugleich flüssiger Phosphorwasserstoff gebildet wird, ohne sofort zersetzt zu werden, entsteht selbstentzündliches Gas! Da nun, wie oben erwähnt wurde, das selbstentzündliche Gas aus Zinn, concentrirter Salzsäure und Phosphor unter Zugabe einiger Tropfen Salpetersäure entsteht, und da ferner der flüssige Phosphorwasserstoff auch schon durch eine geringe Menge von Salzsäure zerstört wird,<sup>1)</sup> so ist die Darstellung des selbstentzündlichen Gases auf die beschriebene Weise als eine Ausnahme von der Regel Thénard's zu betrachten.

In meiner nächsten Mittheilung werde ich auch über das Verhalten des amorphen Phosphors unter den geschilderten Verhältnissen berichten.

Wien, im Juli 1881.

<sup>1)</sup> Graham, Otto (Michaelis), 2. Abth. erste Hälfte, S. 321.

**326. O. Hecht und Fr. Iwig: Ueber die Produkte der Oxydation des Mannits mit übermangansaurem Kalium in alkalischer Lösung.**

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

In den Comptes rendus vom vorigen Jahre 91, 728 (Auszug, diese Berichte XIII, 2425) findet sich eine aus dem Wurtz'schen Laboratorium hervorgegangene Abhandlung von J. A. Pabst „Sur l'oxydation de la mannite“, als deren hauptsächlichster Inhalt die überraschende Mittheilung erscheint, dass bei der Oxydation von Mannit mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung eine dreibasische Säure,  $C_6H_8O_9$ , vom Verfasser Dioxyisocitronensäure genannt, gebildet werde.

Pabst schliesst hieraus, dass der Mannit fernerhin nicht mehr als Derivat des normalen Hexans betrachtet werden dürfe, sondern sich wahrscheinlich vom Aethylisobutyl ableite, dass ihm sonach die Formel



zukomme, während die Constitution der neuen Säure durch die analoge Formel



auszudrücken sei. Da die Resultate der Pabst'schen Arbeit in unlösbarem Widerspruch stehen zu der gegenwärtig allgemein verbreiteten Ansicht über die Constitution des Mannits, insbesondere auch unvereinbar sind mit früheren Untersuchungen des einen von uns über das  $\beta$ -Hexyljodür und seine Derivate, so haben wir die Versuche des genannten Forschers mit einigen später zu erwähnenden Abänderungen wiederholt. Die Ergebnisse unserer Arbeit bestätigten völlig die von vornherein gehegten Zweifel an der Richtigkeit von Pabst's Entdeckung. In Anbetracht der misslichen Lage, worin sich derjenige stets befindet, welcher genöthigt ist, so bestimmt gehaltenen Angaben widersprechen zu müssen, bitten wir um die Erlaubniss, der chemischen Gesellschaft einen etwas ausführlicheren, mit den erforderlichen analytischen Belegen versehenen Bericht über unsere Untersuchung vorlegen zu dürfen, damit Jeder in Stand gesetzt wird, sich selbst ein Urtheil über den Grad von Zuverlässigkeit der entgegenstehenden Behauptungen zu bilden.

Genau nach Pabst's Vorschrift wurden 40 g Mannit und 100 g saures kohlen-saures Natrium in 1 L Wasser gelöst und in diese Flüssigkeit langsam unter Abkühlung eine Lösung von 120 g Kaliumpermanganat in 3 L Wasser gegossen. Die Reaktion trat augenblicklich ein; indessen war wegen der beträchtlichen Verdünnung die Temperaturerhöhung nur gering, so dass wir uns damit begnügen konnten, das Gefäss von aussen mit kaltem Wasser abzukühlen. Die

filtrirte manganfreie Lösung wurde mit Essigsäure angesäuert und mit essigsaurem Kalk gefällt. Während aber Pabst berichtet: „j'ajoute quelques centimètres cubes d'acétate de chaux; je précipite ainsi une petite quantité d'acides oxalique et tartrique, qui s'est formée. Je siphonne le liquide et je le précipite complètement par l'acétate de chaux en excès. J'obtiens ainsi de 15 g à 25 g d'un sel blanc, insoluble dans l'eau, la potasse caustique et l'acide acétique . . .“, welche letztere Fällung aus dem Calciumsalz der neuen dreibasischen Säure bestehen soll, hielten wir eine fraktionirte Fällung für zweckmäßiger, um uns zunächst darüber zu unterrichten, ob nicht vielleicht der zweite Niederschlag ebensowohl aus oxalsaurem und weinsaurem Kalk bestehen möge, wie der erste, durch einige Kubikcentimeter der Lösung von essigsaurem Kalk hervorgebracht.

Zur fraktionirten Fällung verwandten wir etwa  $\frac{5}{7}$  der völlig wasserhellen, schwach sauer reagirenden Flüssigkeit;  $\frac{1}{7}$  wurde zu einer Controllbestimmung zurückgestellt. Als Reagens diente eine Lösung, welche 10 g Calciumacetat in 200 ccm enthielt, und wurden davon stets 40 ccm mit einem Gehalt von 2 g Kalksalz auf einmal zugesetzt. Die Trennung der Flüssigkeit von dem Niederschlag geschah immer erst am Tage nach der Fällung, als der Niederschlag sich klar abgesetzt hatte und der grösste Theil der Flüssigkeit abgehoben werden konnte. Bei der siebenten Fällung entstand auch nach 24stündigem Stehen nur noch eine schwache, nicht mehr analysirbare Trübung. Die sämtlichen Niederschläge wurden lufttrocken gewogen und in Proben derselben, welche bei 110° bis zu constantem Gewicht getrocknet waren, der Calciumgehalt durch Abrauchen mit Schwefelsäure bestimmt. In folgender Tabelle steht unter g das Gewicht der einzelnen Niederschläge, unter g<sub>1</sub> dasjenige der analysirten Proben, unter CaSO<sub>4</sub> das erhaltene Calciumsulfat und unter Ca pCt. der Procentgehalt an Calcium.

No.	g	g <sub>1</sub>	CaSO <sub>4</sub>	Ca pCt.
1	1.79 g	0.3612 g	0.3315 g	27.0
2	1.71 -	0.2547 -	0.2370 -	27.4
3	1.78 -	0.3244 -	0.3026 -	27.4
4	1.82 -	0.6142 -	0.5490 -	26.3
5	0.70 -	0.6169 -	0.5485 -	26.2
6	0.99 -	0.2680 -	0.2405 -	26.4
C	1.30 -	0.4505 -	0.4173 -	27.2

Summe 10.09 g

Der mit C bezeichnete Niederschlag wurde durch Fällung des zur Controllbestimmung zurückgestellten Theiles der Flüssigkeit mit überschüssigem, essigsauren Kalk erhalten und giebt somit den mittleren Calciumgehalt an. Aus den angewandten 40 g Mannit wurden also etwa 10 g Kalkniederschläge gewonnen, welche nach Calciumgehalt und Reaktionen sämmtlich vorwiegend aus oxalsaurem Kalk bestanden, dem etwas Kalksalz einer kohlenstoffreichern Säure beigemischt war. Oxalsaurer Kalk,  $\text{CaC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$  verlangt 27.4 pCt Calcium, womit die Zusammensetzung des 2. und 3. Niederschlages völlig übereinstimmt, während die spätern, sowie der direkt bestimmte Mittelwerth 27.2 nur wenig davon abweichen. Weinsaurer Kalk,  $\text{CaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$ , enthält 15.4 pCt Calcium, konnte demnach nur in sehr geringer Menge vorhanden sein. Zur qualitativen Prüfung auf Oxalsäure erwärmten wir Proben der Niederschläge mit Schwefelsäure, es trat lebhaftere Entwicklung farblosen Gases ein, das nach dem Durchleiten durch Kalilauge mit der bekannten blauen Kohlenoxydflamme brannte. In den an Calcium ärmeren Niederschlägen wiesen wir die Weinsäure nach, indem wir dieselben mit kalter Kalilauge behandelten, das Filtrat zum Sieden erhitzten, den dabei entstehenden Niederschlag heiss durch Glaswolle abfiltrirten und sammt dieser mit Silbernitrat und Ammoniak erwärmten: Es trat deutliche Reduktion und Abscheidung von Silber ein. Eine andere Probe der Kalkniederschläge wurde durch Kochen mit Potaschelösung zersetzt und durch Ansäuern des Filtrates mit Essigsäure eine allerdings nur geringe Ausscheidung von saurem weinsauren Kalium erhalten. Wir stimmen demnach mit Pabst darin überein, dass bei der Oxydation des Mannits Oxalsäure und Weinsäure gebildet werden, konnten jedoch von der dreibasischen Dioxyisocitronensäure, deren Kalksalz nach Pabst's Analysen 29.5 pCt. Kalk (oder 21.1 pCt. Calcium) enthalten soll, keine Spur auffinden.

Eine zweite Oxydation, welche mit den nämlichen Mengen von Mannit, Kaliumpermanganat und Wasser vorgenommen wurde und sich von der ersten nur dadurch unterschied, dass nach Pabst's Vorgang statt 100 g Natriumbicarbonat ebensoviel Potasche zur Verwendung kam, führten wir zu dem Zweck aus, etwa entstandene flüchtige Säuren nachzuweisen. Zwar giebt Pabst an „Je n'ai pu isoler aucun corps volatil“; allein nach den gemachten Erfahrungen hielten wir es nicht für überflüssig, auch diese Angabe zu prüfen. 200 ccm der vom Manganhyperoxyd abfiltrirten Lösung wurden mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und unter Erneuerung des verdampften Wassers so lange destillirt, bis das Destillat nur noch schwach sauer reagirte. Dasselbe wurde mit Soda neutralisirt, bis nahe zur Trockne verdampft, in einem Theil desselben mittelst

Silbernitrat, Quecksilberoxydulnitrat und Quecksilberchlorid Ameisensäure ganz unzweifelhaft nachgewiesen. Aus einer anderen Probe auf die nämliche Weise ebenfalls aus 200 ccm der Lösung bereiteten Natriumsalzes machten wir durch abermalige Destillation mit verdünnter Schwefelsäure die Ameisensäure wieder frei und führten sie durch Digestion mit Bleioxyd in basisches Bleisalz über, welches in weissen, perlmutterglänzenden Schüppchen krystallisirte und 79.9 pCt. Blei enthielt, während die Formel  $Pb_2O(CHO_2)_2$  79.6 pCt. Blei verlangt. Eine dritte Probe endlich diente zur Prüfung auf Essigsäure. Die freie Säure wurde mit kohlenurem Silber bis zu neutraler Reaction digerirt, heiss filtrirt und das Filtrat auf dem Wasserbad eingedampft. Das ameisensaure Silber zersetzte sich allmählich unter Bildung von Silberspiegeln; von Zeit zu Zeit wurde von ausgeschiedenem Silber abfiltrirt, ausgewaschen und weiter eingedampft, bis zuletzt nichts mehr zurückblieb. Essigsäure war demnach nicht gebildet worden.

Durch vorstehende Versuche ist nun freilich noch nicht streng bewiesen, dass die aufgefundenen Ameisensäure wirklich bei der Oxydation entstanden ist, sondern es könnte vermuthet werden, dass sie sich erst bei der Destillation mit verdünnter Schwefelsäure aus dem bis jetzt noch nicht erwähnten, bei der Oxydation gleichfalls entstandenen Zucker gebildet habe. Wenn auch mancherlei Umstände gegen eine solche Vermuthung sprechen, so hielten wir es doch nicht für zwecklos, derartige Bedenken durch einen besonderen Versuch zu beseitigen. Eine weitere Portion von 200 ccm. der Lösung wurde nämlich mit Schwefelsäure übersättigt und 25 mal mit Aether ausgeschüttelt. Die nach dem Abdestilliren des Aethers zurückgebliebene saure Flüssigkeit neutralisirten wir mit Soda, dampften zur Trockne ein und destillirten nun mit verdünnter Schwefelsäure. Mit diesem Destillat liessen sich sämtliche Reactionen auf Ameisensäure mit Sicherheit ausführen, wenn diese Säure auch nicht in so grosser Menge vorhanden war, als sie durch Destillation mit Schwefelsäure erhalten wurde, was ja wohl in der geringen Neigung der Ameisensäure, aus wässeriger Lösung in ätherische überzugehen, seinen Grund haben wird. Hiermit glauben wir also die Entstehung von Ameisensäure bei der Oxydation des Mannits mit übermangansaurem Kalium in alkalischer Lösung den Angaben von Pabst entgegen mit Bestimmtheit nachgewiesen zu haben.

Zur Abscheidung bei der Oxydation gebildeter Nebenprodukte versetzte Pabst die mit überschüssigem, essigsäurem Calcium völlig ausgefällte Flüssigkeit mit Bleizucker und bekam einen Niederschlag von 67.81 pCt. Bleigehalt; das Filtrat hiervon wurde noch durch basisch-essigsäures Blei gefällt. Auch diese Angaben können wir nicht bestätigen; denn wir waren nicht im Stande selbst aus der durch

Eindampfen concentrirten Lösung durch neutrales Bleiacetat die geringste Fällung zu erhalten, während basisches erst nach längerer Zeit eine schwache Trübung bewirkte, die übrigens recht wohl durch Kohlensäure aus der Luft verursacht sein konnte. Dagegen vermochten wir die Reduktion Fehling'scher Flüssigkeit, welche Pabst mit dem durch essigsaures Blei niedergeschlagenen Körper nach Entfernung des Bleies erhalten hatte, mit grösster Leichtigkeit schon bei gewöhnlicher Temperatur in der concentrirten Lösung selbst zu constatiren. Beim Eindampfen färbte sich die Lösung bräunlich und nahm die Consistenz eines Syrups an, der nach einigen Tagen krystallisirte; es dürfte sonach kaum zweifelhaft sein, dass bei der Oxydation des Mannits ein Zucker (Glykose, Mannitose?) gebildet wird. Wir sind mit Versuchen zur Reindarstellung desselben beschäftigt und hoffen später darüber berichten zu können.

Bei der Oxydation von Mannit mit übermangansaurem Kalium in alkalischer Lösung werden also nach unserer bisherigen Untersuchung gebildet:

1. Ameisensäure;
2. Oxalsäure, wenig Weinsäure;
3. Ein Fehling'sche Lösung leicht reducirender Zucker. Eine dreibasische Säure konnten wir nicht erhalten.

Zum Schlusse sei es uns gestattet, die theoretischen Erwägungen, von denen Pabst bei seiner Untersuchung geleitet wurde, mit einigen Worten zu erwähnen. Dieser Forscher sagt im Eingang seiner Abhandlung, dass man dem  $\beta$ -Hexylalkohol von Erlenmeyer und Wanklyn bisher die Formel  $\text{CH}_3 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}(\text{OH}) \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_3$  beigelegt, dass aber die Synthese dieses Alkoholes durch Oechsner, dessen völlige Verschiedenheit von dem  $\beta$ -Hexylalkohol gezeigt habe. Uns ist nicht bekannt, dass der  $\beta$ -Hexylalkohol jemals für Aethylpropylcarbinol gehalten worden sei; man hat ihn im Gegentheil stets als Methylnormalbutylcarbinol betrachtet, welche Anschauung durch eine schon im Jahre 1872 von dem einen von uns ausgeführte Untersuchung<sup>1)</sup> zur Gewissheit erhoben wurde. Dass damit Aethylpropylcarbinol (1875 zuerst von Völker<sup>2)</sup> und im folgenden Jahre von Oechsner<sup>3)</sup> synthetisch dargestellt) nicht identisch ist, konnte daher Niemand überraschen.

Wenn Pabst ferner anführt, dass Bouchardat<sup>4)</sup> durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf Mannit ein bei 58—62° siedendes Hexan erhalten habe, so übersieht er dabei, dass dieser Kohlenwasser-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 166, 146.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VIII, 1019.

<sup>3)</sup> Jahresbericht für Chemie 1876, 850.

<sup>4)</sup> Annales de chim. et de phys. [6] 6, 124.

stoff durch Erhitzen von  $\beta$ -Hexyljodür mit bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure auf 270—280° dargestellt wurde, während Schorlemmer<sup>1)</sup> schon im Jahre 1872 durch Behandlung des nämlichen Jodürs mit Zink und Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur normales Hexan von dem Siedepunkt 71.5° bekam. Nach Schorlemmer's Methode hat der eine von uns schon vor längerer Zeit die Darstellung des Hexans wiederholt und dasselbe als farblose, optisch inaktive, bei circa 69.5° siedende Flüssigkeit erhalten. Die Richtigkeit von Bouchardat's Angaben vorausgesetzt, wäre dadurch doch nur nachgewiesen, dass aus dem Mannit unter verschiedenen Umständen zwei isomere Hexane entstehen, wovon das eine mit Sicherheit als normales, das andere möglicherweise als Aethylisobutyl anzusprechen ist. Wenn wir nun auch gar keine weiteren Beweise für die normale Struktur des Mannits hätten, so würde nach bekannten Analogien die Umlagerung, welche bei einer der beiden obigen Reaktionen stattfinden muss, bei derjenigen voraussetzen sein, welche erst bei hoher Temperatur vor sich geht und zur Bildung einer Isoverbindung führt, nicht aber bei der Reaktion, welche bei gewöhnlicher Temperatur verläuft und ein normal constituirtes Produkt giebt. Laufen doch alle bekannten sogenannten Umlagerungen stets auf eine Vermehrung, niemals auf eine Verminderung der Methylgruppen hinaus. Wir kommen also zu dem Schlusse, dass keinerlei Nöthigung besteht, von der allgemein angenommenen Ansicht über die Constitution des Mannits abzugehen.

Würzburg, den 24. Juli 1881.

### 327. Dr. J. Schorm: Beitrag zur Kenntniss des Coniins und seiner Verbindungen.

(Eingegangen am 18. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch die in den letzten Jahren gesteigerten Nachfragen über Coniin war es nothwendig, diesem Alkaloïd eine grössere Aufmerksamkeit zu widmen, um sowohl eine grössere Ausbeute als auch ein reineres Präparat zu erzielen, da nämlich durch die gewöhnliche bekannte Methode ein Coniin erhalten wird, welches an der Luft und am Licht sich dunkel färbt und nur schwer haltbare und gut krystallisierende Salze liefert.

Im Folgenden soll das von mir angewendete Verfahren zur Darstellung des Coniins und einiger seiner Salze beschrieben werden.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 161, 276.

Die eine Methode der Darstellung von Coniin besteht darin, dass der Schirlingsamen vorerst mit heissem Wasser benetzt und nach dem Aufquellen mit etwas kohlensaurem Natron behandelt wird. Man kann das letztere zwar gleich dem heissen Wasser zusetzen, aber es hat sich herausgestellt, dass es besser ist, den Samen zuerst für sich mit Wasser zu benetzen. Aetzende Alkalien sind auszuschliessen. Man verwendet 4 kg kohlensaures Natron, in dem entsprechenden Wasserquantum gelöst, auf 100 kg Samen.

Der aufgequollene Same wird mit Schaufeln gleichförmig durchgearbeitet und in einen Apparat gefüllt, ähnlich demjenigen, welcher zur Gewinnung ätherischer Oele dient. Derselbe fasst ca. 400 kg und wird mit direktem Dampf von ca. 3 Atmosphären gespeist. Die Destillation setzt man solange, nach einmaligem Umleeren fort, als das ablaufende Condensationswasser alkalisch reagirt. Das mit den Wasserdämpfen überdestillirende rohe Coniin scheidet sich zum Theil ölförmig ab, zum Theil bleibt es in dem condensirten Wasser gelöst. Es soll hier bemerkt sein, dass aus reifem Samen das rohe Alkaloïd sich bei der Destillation zum grössten Theil ölarartig ausscheidet, während bei Verwendung unreifen, grünen Samens, trotz der grösseren Gesamtausbeute, weniger ölarartig ausgeschieden wird und eine längere Destillation erforderlich ist.

Die auf diese Art erhaltenen Destillate werden mit Salzsäure neutralisirt und zur schwachen Syrupconsistenz abgedampft. Die erkaltete Lauge scheidet öfters, besonders in kalter Jahreszeit, Krystalle von Salmiak aus; sie wird mit zwei Volumtheilen starken Alkohols geschüttelt und vom ausgeschiedenen Salmiak abfiltrirt. Von dem nun resultirenden salzsauren Coniin wird der Alkohol im Wasserbade abdestillirt, eine berechnete Menge Natronlauge zugesetzt und das Coniin durch Aether ausgeschüttelt; die rückständige Natronlauge entwickelt, namentlich im Sommer, bei längerem Stehen Trimethylamin.

Die ätherische Lösung des rohen Coniins scheidet beim starken Abkühlen zolllange Nadeln von Conhydrin aus, welches in Aether ziemlich schwer löslich ist; auch geht es mit den Aetherdämpfen beim Destilliren des Aethers über und kann in der Vorlage gesammelt werden.

Die zweite Fabrikationsmethode besteht darin, dass man die gemahlene Samen im Vacuumextracteur mit essigsäurehaltigem Wasser extrahirt und im Vacuum zur Syrupconsistenz eindampft. Der erhaltene Syrup wird mit Magnesia behandelt und das Coniin mit Aether ausgeschüttelt.

Diese Procedur giebt eine zwar geringere Ausbeute, aber ein entschieden reineres, zu Verbindungen tauglicheres Präparat.

Das nach dem Abdestilliren des Aethers im Wasserbade in der Retorte gebliebene Coniin wird mit trockenem, kohlensauren Kali



entwässert und aus dem Luftbade destillirt. Es ergeben sich dann drei Fraktionen, die erste von 110—168° C. macht ungefähr 10 pCt. des Rohconiins aus, die zweite Fraktion, das reine Coniin, von 168 bis 169° C. 60 pCt., die dritte von 169—180° C. 20 pCt. Der dunkle, dickflüssige Rückstand dient zur Gewinnung von Conhydrin.

Das auf diese Art dargestellte Coniin ist eine farblose, öltartige Flüssigkeit, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig ist und ein specifisches Gewicht von 0.886 hat; es nimmt bis 25 pCt. Wasser auf, welches sich beim Erhitzen wieder abscheidet: es löst sich in 90 Theilen Wasser; dem Licht ausgesetzt, hält es sich ganz unverändert.

Die bis jetzt daraus dargestellten Salze sind nicht zerfliesslich und lichtbeständig, und war bis vor einiger Zeit nur die Salzsäureverbindung näher bekannt, und wurde zuletzt die Bromwasserstoffverbindung beschrieben<sup>1)</sup>. Ich habe diese letztere und einige andere reinen Salze dargestellt, und wurden dieselben durch die besondere Güte des Hrn. Prof. Lieben im chemischen Universitätslaboratorium von Hrn. Fosseck auf ihre Reinheit und von Hrn. Oberberggrath von Zepharovich auf ihre krystallographischen Verhältnisse geprüft.

#### 1) Bromwasserstoffsäures Coniin $C_8H_{15}NHBr$ .

Wässrige Bromwasserstoffsäure, mit Coniin genau neutralisirt, scheidet in concentrirter Lösung sofort nadelförmige Krystalle ab. Aus verdünnten Lösungen krystallisirt das Salz in grossen, durchsichtigen, glasglänzenden Krystallen, die sich an der Luft und am Lichte nicht verändern.

Krystallsystem rhombisch

$$a : b : c = 0.8876 : 1 : 0.4218$$

Beobachtete Flächen

$$(010) = \infty P \infty, (101) = P \infty, (110) = \infty P.$$

Vollkommen spaltbar nach (110), isomorph mit dem früher<sup>2)</sup> schon untersuchten  $C_8H_5NHCl$ , ausgezeichnet durch gekrenzte Axenebenen für verschiedene Farben.

#### 2) Jodwasserstoffsäures Coniin $C_8H_{15}NHJ$ .

Das dazu nothwendige Jod ist im Wasserbade zu resublimiren, da es öfters geringe Spuren Eisen enthält, welche höchst störend wirken. Das auf diese Art gereinigte Jod wird in bekannter Weise in Jodwasserstoffsäure übergeführt und dieselbe durch Coniin gesättigt; beim langsamen Verdunsten krystallisirt das Salz in grossen, flachen

<sup>1)</sup> A. Petit, Pharm. J. Frans. (8) 8, 649.

<sup>2)</sup> v. Zepharovich, Wien. Acad. d. Wiss. 47. Bd., I. Abth., 1863.

Säulen, welche wasserfrei sind und an der Luft und am Lichte sich nicht verändern. Beim langsamen Erhitzen im Vacuum sublimirt die Verbindung ähnlich dem Salmiak.

Krystalssystem monosymmetrisch (monoklin)

$$a : b : c = 1.2112 : 1 : 1.1532.$$

$$a c . (\beta) = 61^{\circ} 11'$$

Beobachtete Flächen.

$$(100) = \infty P \infty, (001) = 0P, (\bar{1}01) = P \infty, (110) = \infty P, (\bar{1}10) = P.$$

Zwillinge nach  $(\bar{1}01)$ , vollkommen spaltbar nach  $(001)$ , optisch normal symmetrisch.

Bei der Analyse wurde gefunden:

	Gefunden			Berechnet für $C_8H_{15}NHJ$
C	37.18	37.31		37.94 pCt.
H	7.14	7.16		6.32 -
N				5.53 -
J	50.62	50.44	50.50	50.19 - .

### 3) Saures weinsaures Coniin $C_8H_{15}NC_4H_6O_6 + 2H_2O$ .

Durch Sättigung der entsprechenden molekularen Mengen von Coniin und Weinsäure und langsames Verdunsten wird diese Verbindung in grossen, prachtvollen Krystallen erhalten.

Krystalssystem rhombisch

$$a : b : c = 0.7766 : 1 : 0.5859.$$

Beobachtete Flächen.

$$(100) = \infty P \infty, (010) = \infty P \infty, (011) P \infty, (110) = \infty P, (122) = P \checkmark.$$

Vollkommen spaltbar nach  $(100)$ , Ebene der optischen Axen parallel  $(100)$  Bissectrix C.

	Gefunden		Berechnet für $C_8H_{15}NC_4H_6O_6 + 2H_2O$
C	46.07	46.02	46.30 pCt.
H	8.44	8.38	8.03 -
$H_2O$	17.78	—	11.60 -
Weinsäure	47.42	48.40	49.2 -

### 4) Neutrales oxalsaures Coniin $(C_8H_{15}N)_2C_2H_2O_4$ .

Durch Sättigung von Coniin mit sublimirter Oxalsäure erhalten; es krystallisirt in warzenförmigen, nicht messbaren Krystallen.

Von Hrn. Fossek wurden bei der Analyse gefunden:

	Gefunden		Berechnet für $(C_8H_{15}N)_2C_2H_2O_4$
Oxalsäure	26.30	26.93	26.47 pCt.

Weiter wurden noch ein borsaures, kohlsaures und pikrinsaures Coniin erhalten, auch Doppelverbindungen von Coniin mit Alu-

miniumsulfat und Chlorzink wurden dargestellt, bisher jedoch noch nicht analysirt.

Zum Schlusse ist es mir eine angenehme Pflicht, dem Hrn. Prof. Ad. Lieben, dem Hrn. Oberbergrath von Zepharovich und dem Hrn. Fossek für ihre freundliche Mühe meinen verbindlichsten Dank auszudrücken.

Wien, im Juli 1881.

**328. Jul. Donath: Beiträge zu den physiologischen Wirkungen und den chemischen Reaktionen des Chinolins.**

(Eingegangen am 20. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit habe ich in diesen Berichten (XIV, 178) die anti-pyretischen und antiseptischen Wirkungen des Chinolins bekannt gemacht. Es wurde unter Anderem gezeigt, dass es die Bluttemperatur herabsetzt, die Fäulniss leicht zersetzlicher Substanzen (Harn, Blut, Leim) verhindert, die Gerinnung des Blutes hintanhaltet, die der Milch stark verzögern kann.

Welch' energisches Bakteriengift das Chinolin ist, davon überzeugte ich mich seither auch direkt mit der Buchholz'schen Nährflüssigkeit (enthält 10 Theile Candiszucker, 1 Theil weinsaures Ammon und 0.5 Theile phosphorsaures Kalium in 100 Theilen Wasser und reagirt alkalisch).

2 Bechergläser wurden mit je 100 g dieser Bakteriennährflüssigkeit, das eine ausserdem noch mit 0.20 g salzsaurem Chinolin beschickt und unbedeckt hingestellt. Der Zusatz einer jauchigen Flüssigkeit zur Entwicklung der Bakterien ist nicht nothwendig; letztere erfolgt nach etwa 8 Tagen von selbst durch die aus der Luft hineinfallenden Keime.

Nach 12 Tagen war die Controllflüssigkeit trübe; auf der Oberfläche schwammen graue, braune Pilzsollen bis Haselnussgrösse, in der Flüssigkeit und auf dem Boden durchscheinende, weissliche Pilzkugeln.

46 Tage nach Beginn des Versuches war die Controllflüssigkeit bräunlich gelb, bedeckt theils mit bräunlichen Häuten, theils mit grünlichen, dicken Schimmelballen, zeigte unter dem Mikroskop ein dichtes Gewirr von fadenähnlichen Gebilden und gelblichen, körnigen Schollen und roch nach Hefe. Dagegen war die Chinolinflüssigkeit vollkommen klar geblieben und hatte den Geruch nach Chinolin nicht verloren.

Bei dieser Gelegenheit möge auch erwähnt werden, dass die wohlverkorkte Stammflasche, welche zur Hälfte mit unaufgekochter

Buchholz'scher Nährflüssigkeit gefüllt war, auch nach 4 Monaten keine Bakterien zur Entwicklung brachte. Es genügt also schon die Verhinderung neuen Luftzutrittes, um die Bakterienentwicklung zu hemmen, was ja mit der Erfahrung über die Bedingungen zur Fäulniss in vollkommenem Einklange steht.

In der angeführten Abhandlung wurde auch der gährungswidrigen Eigenschaft des Chinolins Erwähnung gethan. Es wurde gezeigt, dass es schon in 0.2 procentiger Lösung die Milchsäuregäbrung hemmt. Diese antizymotische Wirkung bezieht sich aber durchaus nicht auf die alkoholische Gährung, vielmehr zeigt sich das Chinolin gegen Hefezellen auffallend unwirksam. Hier schien ein bemerkenswerther Unterschied zwischen der Wirkung des Chinolins und der des Chinins vorzuliegen, denn Liebig sagt<sup>1)</sup>:

„Meine Versuche über die Wirkung des Chinins auf die Gährung bestätigen die Resultate, welche von Kerner und Anderen bereits erhalten worden sind; die Gährung wird durch kleine Mengen Chinins verzögert, durch grössere ganz unterdrückt. Bei einem Zusatz von 0.2 schwefelsaurem Chinin enthielt die Gährmischung (5.0 Zucker mit 5.0 Bierhefe in 95.0 Wasser) nach 48 Stunden noch 4.75 Zucker. In der Controllmischung hingegen waren die darin enthaltenen 5.0 Zucker völlig zersetzt.“

Die folgenden Versuche zeigen jedoch, dass auch das Verhalten gegen die alkoholische Gährung keinen wesentlichen Unterschied bildet.

#### Versuch 1.

3 Bechergläser wurden mit je 2.5 g Traubenzucker, 2.5 g Presshefe und 50 ccm Wasser beschickt, das eine noch ausserdem mit 1.0 g salzsaurem Chinolin, das zweite mit 0.2 g salzsaurem Chinin.

Alle 3 Gemische geriethen in lebhaftes Gährung, und es wurden nach 5 Tagen mit Fehling'scher Kupferlösung nachgewiesen im

Chinolingemisch	0.30 g	Traubenzucker
Chinigungemisch	0.25 -	-
Controllgemisch	0.07 -	-

#### Versuch 2.

3 Bechergläser wurden mit je 5.0 g Traubenzucker, 5.0 Presshefe und 100 ccm Wasser beschickt, das eine noch ausserdem mit 5.0 g salzsaurem Chinolin, das zweite mit 2.0 g salzsaurem Chinin, also dem Zehnfachen der von Liebig angewendeten Menge.

Auch hier geriethen alle 3 schon am nächsten Tage in lebhaftes Gährung, die Chinolinmischung allerdings am stärksten, die Chinin-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 158, 152.

mischung dagegen verhältnissmässig am schwächsten. Nach 3 Tagen war die Gährung zumeist beendet und es enthielt das

Chinolingemisch	0.26 g	Traubenzucker
Chiningemisch	0.71 -	-
Controlgemisch	0.50 -	-

Das Chinolin hemmt demnach auch in 5procentiger Lösung nicht im Allergeringsten die alkoholische Gährung; aber auch das Chinin kann selbst in 2procentiger Lösung dieselbe nicht hintanhaltend.

Die antipyretischen und antiseptischen Eigenschaften des Chinolins finden bereits ärztliche Anwendung<sup>1)</sup>, und es dürfte daher die Mittheilung folgender leicht auszuführenden Reaktionen behufs Prüfung der Reinheit des Präparates oder Nachweises in Excrementen u. s. w. zu Statten kommen:

1) Chinolinsalz in wässriger Lösung wird durch Kalilauge milchig weiss gefällt. Der Niederschlag löst sich schwierig in einem Ueberschuss des Fällungsmittels, leicht in Aether, Benzin, starkem Weingeist, etwas schwieriger in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Amylalkohol.

Kohlensaures Natron fällt ebenfalls Chinolin weiss, unter Entweichen von Kohlensäure, im Ueberschuss unlöslich.

2) Ammoniak fällt weiss, im Ueberschuss aber ziemlich leicht löslich. Aehnlich verhält sich kohlensaures Ammon.

3) Jodjodkalium (7 Theile Jodkalium, 5 Theile Jod in 100 Theilen Wasser) erzeugt einen rothbraunen, in Salzsäure unlöslichen Niederschlag. Reaktionsgrenze 1 : 25000.

4) Phosphormolybdänsäure (10 Theile phosphormolybdänsaures Natron in 100 Theilen Wasser und Zusatz von Salpetersäure bis zur stark sauren Reaktion) giebt mit mit Salpeter- oder Salzsäure versetzter Chinolinsalzlösung einen gelblich weissen, in Ammon leicht und farblos löslichen Niederschlag. Reaktionsgrenze 1 : 25000.

5) Pikrinsäure (1 Theil in 100 Theile Wasser). Gelber, amorpher Niederschlag, löslich in Alkohol, schwieriger in Salzsäure, leicht mit röthlichgelber Farbe in Kalilauge. Reaktionsgrenze 1 : 17000.

6) Quecksilberchlorid (5 Theile in 100 Theilen Wasser). Weiss, flockiger, sich rasch setzender Niederschlag, leicht löslich in

<sup>1)</sup> Die chemische Fabrik Hofmann & Schoetensack in Ludwigshafen am Rhein bringt zu ärztlichen Zwecken das schön krystallisirte Chinolinum tartaricum in den Handel, welches durchaus nicht hygroskopisch ist, schwach nach bitteren Mandeln riecht, und dessen etwas brennender Geschmack leicht vollkommen verdeckt werden kann.

Salzsäure, schwieriger in Essigsäure. Aus verdünnter Lösung entstehen Krystallnadelchen. Reaktionsgrenze 1 : 5000.

7) Kaliumquecksilberjodid (5 Theile Jodkalium, 1.4 Theile Quecksilberchlorid in 100 Theilen Wasser). Gelblich weisser, amorpher Niederschlag, der sich auf Zusatz von Salzsäure in zarte, bernsteingelbe Krystallnadeln verwandelt (charakteristische Reaktion). Reaktionsgrenze 1 : 3500<sup>1)</sup>.

8) Ferrocyankalium färbt Chinolinsalzlösung röthlich. Auf Zusatz einer Mineralsäure, nicht aber Essigsäure, fällt ein röthlich gelber, amorpher, später krystallinisch werdender Niederschlag. Reaktionsgrenze etwa 1 : 1000.

Salzsaures Ferridcyankalium erzeugt in concentrirten Chinolinlösungen schöne Kryställchen.

9) Kaliumbichromat, vorsichtig zugesetzt, bildet zierliche, dendritische Krystalle, löslich in überschüssigem Reagens.

Durch Gerbsäure, Eisenchlorid wird Chinolin nicht gefällt. Concentrirte Salpetersäure, concentrirte Schwefelsäure, letztere sowohl allein als auch auf Zusatz von Oxydationsmitteln, rufen mit dem trockenen Alkaloïdsalz keine Farbenercheinungen hervor.

Zahlreiche Versuche an Gesunden wie am Krankenbette haben dargethan, dass das Chinolin in grösseren Dosen (tagsüber 1—2 g) ohne Schaden genommen werden kann. Damit sind die Bedingungen für die innerliche Anwendung eines Antisepticums gegeben, die Möglichkeit nämlich dasselbe grammweise, ohne Schädigung des Nervensystems oder der damit in Berührung kommenden Schleimhäute zu reichen, welche Bedingungen auch von Chinin und Salicylsäure zu meist erfüllt werden.

Dagegen ist aus eben denselben Gründen die Carbonsäure von der innerlichen Anwendung ausgeschlossen, weil sie in Folge ihres

<sup>1)</sup> Betreffs der Grenzbestimmungen der letzten 5 Reaktionen, der empfindlichsten auf Chinolin, muss im Allgemeinen bemerkt werden, dass nicht nur die Menge des Körpers bekannt sein muss, auf den reagirt wird, sondern auch die des Reagens. Hier wurden stets zu 45 ccm Wasser 5 ccm des betreffenden Reagens gefügt und die verdünnte Chinolinsalzlösung von bekanntem Gehalt tropfenweise hinzutreten gelassen, mit Ausnahme der Phosphormolybdänsäure, wo auf 40 ccm Wasser je 5 ccm Phosphormolybdänsäure und concentrirte reine Salpetersäure kamen.

Von welchem wesentlichen Einfluss der Gehalt der zu prüfenden Flüssigkeit an Reagens auf die Reaktionsgrenze ist, insofern letztere durch einen starken Ueberschuss des Reagens oft hinausgerückt, durch einen geringen dagegen eingeengt wird, erhellt aus folgendem Beispiel: In einem Gemenge von 60 ccm Wasser und 15 ccm 1 procentiger Pikrinsäure erzeugt schon 1 mg salzsaures Chinolin einen bleibenden Niederschlag, was die Reaktionsgrenze 1 : 75000 ergeben würde, während in einem Gemenge von 70 ccm Wasser und 5 ccm obiger Pikrinsäure, also in derselben Flüssigkeitsmenge erst 7 mg salzsaures Chinolin einen deutlichen Niederschlag geben, demnach die Grenze zu ungefähr 1 : 11000 ergeben würde.

eiweissfällenden Vermögens die Schleimhäute stark ätzt und erfahrungsgemäss das Nervensystem heftig angreift. Eiweiss wird selbst durch concentrirte Chinolinlösung nicht gefällt; es wird nur, wie schon bei einer früheren Gelegenheit erwähnt, eine geringe Opalescenz hervorgerufen. Dass Eiweiss durch Chinolin nicht coagulirt wird, geht ja schon daraus hervor, dass es die Gerinnung des Blutes und der Milch verhindert.

Was das Schicksal des Chinolins im Organismus anbetrifft, so ist es eine bemerkenswerthe Thatsache, dass dasselbe nicht mehr als solches im Harn erscheint. Nachdem ich schon früher gelegentlich wahrgenommen hatte, dass man nach Chinolineinnahme mit keinem der obigen Reagentien das Alkaloïd unmittelbar im Harn nachweisen könne, stellte ich in vollkommen verlässlicher Weise folgende 2 Versuche mit einem gesunden Manne an.

In dem einen Versuche wurden Vormittags im Laufe von drei Stunden bei nüchternem Magen 2 Gaben zu je 0.5 g weinsaures Chinolin in Oblaten genommen. Die Versuchsperson hatte weder über Geschmack, Geruch, noch sonst später über irgend eine fremdartige Empfindung zu klagen.

Der Harn wurde durch 24 Stunden gesammelt, unter Zusatz von etwas Salzsäure stark eingedampft, mit Kalilauge genügend alkalisch gemacht, mit Aether tüchtig ausgeschüttelt, der Aether abgehoben, von Schleim abfiltrirt und verdunsten gelassen. Es hinterblieb eine geringe Menge einer hellbraunen, alkalischen Flüssigkeit, welche salzsauer gemacht und filtrirt wurde. Nur Jodjodkalium gab einen rothbraunen Niederschlag, während alle übrigen Reagentien: Pikrinsäure, Kaliumquecksilberjodid, Sublimat, Ferrocyankalium und Salzsäure, Kali, Ammon negative Resultate gaben.

Was den Jodjodkaliumniederschlag anbelangt, so rührt derselbe kaum von Chinolinspuren her, sondern höchst wahrscheinlich von einer anderen Substanz, auf deren Rechnung die auch im normalen Harn zuweilen auftretende Trübung durch Jodjodkalium zu bringen ist.

Im zweiten Versuche wurden im Laufe des Tages 1.5 g weinsaures Chinolin in 3 Gaben genommen, wovon 2 Vormittags nüchtern, die letzte Abends. (Um nicht Coffein in den Harn zu bekommen, welches z. B. durch Jodjodkalium gefällt wird<sup>1)</sup>, wurde in beiden Versuchen 2—3 Tage vorher Kaffee- und Theegenuss gemieden.)

Doch auch in diesem Falle konnte nach der nämlichen Procedur mit keinem der obigen Reagentien, diesmal auch

<sup>1)</sup> Die entgegenstehende Angabe in Hager's trefflichem „Handbuch der pharmaceutischen Praxis“ (Ergänzungsband S. 65) ist demnach zu corrigiren.

mit Jodjodkalium nicht, auch die geringste Spur Chinolin entdeckt werden<sup>1)</sup>).

Da das Chinolin im Harn nicht erscheint, so erlangt meine in der vorigen Abhandlung (S. 183) ausgesprochene Vermuthung, dass das Chinolin als eine Pyridincarbonsäure in den Harn übergehen dürfte, erhöhte Wahrscheinlichkeit. Sowie Chinolin künstlich durch Kaliumpermanganat zu einer Pyridindicarbonsäure oxydirt wird, so kann möglicherweise dasselbe auch in der Blutbahn geschehen, und zwar bei der fieberhaft erhöhten Bluttemperatur noch leichter als beim Gesunden.

Von diesen Pyridincarbonsäuren ist es nun höchst wahrscheinlich, dass auch sie sämmtlich antiseptisch wirken, wenn aus der Uvitoninsäure d. i. Methylpyridindicarbonsäure der Schluss gestattet ist, welche nach C. Böttinger „im hohen Maasse antiseptisch ist und die Salicylsäure sicher verdrängen würde, wenn sie billiger beschafft werden könnte.“<sup>2)</sup>

Die Methylgruppe wie im Allgemeinen die Alkoholradikale dürften die antiseptische Wirksamkeit hier in ähnlicher Weise erhöhen, wie dies für Salicylsäure und Phenol bekannt ist. So ist Methylsalicylsäure stärker antiseptisch als Salicylsäure, desgleichen Thymol und Carvol (d. h. Methylpropylphenole) stärker als Phenol.

### 329. B. Rathke: Ueber Derivate und Constitution des Schwefelharnstoffs.

(Eingegangen am 27. Juli.)

Vor zwei Jahren theilte ich die Beobachtung mit<sup>3)</sup>, dass solche Substanzen, welche die Atomgruppe CS mit dem Anilinrest  $\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  verbunden enthalten, von Kalilauge gelöst werden — so die aromatischen Schwefelharnstoffe und das Phenylthiurethan (Phenylxanthogenamid). Es lag schon damals in meiner Absicht, die hierbei entstehenden Metallverbindungen, sowie diejenigen Substanzen, welche bei Ersetzung des Metalls durch ein Alkoholradikal aus ihnen sich

<sup>1)</sup> Weniger empfindlich und sicher wäre der direkte Nachweis des Chinolins im normalen Harn. Hierbei ist zu bemerken, dass Pikrinsäure, Sublimat, Kaliumquecksilberjodid, salzsaures Ferrocyankalium, meist auch Jodjodkalium ohne Weiteres angewendet werden können, nicht aber Phosphormolybdänsäure, welche im Harn eine reichliche, schmutzig grünlichgelbe Fällung (bedingt durch Kreatinin, Ammonsalze u. s. w.) erzeugt, während die darüber stehende Flüssigkeit durch Reduktion der Molybdänsäure sich grün färbt.

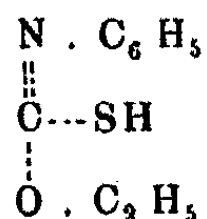
<sup>2)</sup> Diese Berichte XIV, 67.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XII.



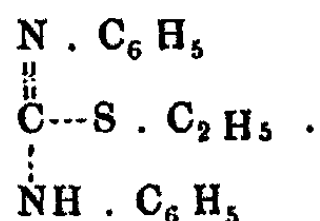
würden ableiten lassen, einer näheren Untersuchung zu unterwerfen. Die Arbeit wurde indess theils durch Mangel an Zeit, theils durch andere persönliche Verhältnisse verzögert. Inzwischen ist für das Phenylthiurethan die Untersuchung von Liebermann <sup>1)</sup> durchgeführt worden, und auch über das Methyl- und Aethylderivat des Diphenylschwefelharnstoffs findet sich in dem letzten Hefte dieser Berichte <sup>2)</sup> bereits eine kurze Mittheilung von W. Will. Trotzdem dürfen meine Beobachtungen über die letzte Verbindung wohl noch einiges Interesse beanspruchen, um so mehr, als sie auch auf bemerkenswerthe Umwandlungsprodukte geführt haben. Die Untersuchung der letzteren, welche noch nicht abgeschlossen ist, wird von Herrn Dr. H. Biedermann fortgeführt werden, dem ich auch einige der hier mitzutheilenden Analysen verdanke.

Wie Liebermann gezeigt hat, vermag das Phenylthiurethan unter Verlust von 1 Atom Wasserstoff 1 Atom eines einwerthigen Metalls aufzunehmen, welches dann weiter durch ein Alkoholradikal ersetzt werden kann. Wie Liebermann nachgewiesen hat, ist letzteres in dem Produkt an den Schwefel gebunden und scheidet mit ihm zusammen als Mercaptan aus, wenn die Verbindung durch Kalilauge zerlegt wird. Entweder nimmt also das eintretende Metall, resp. Radikal, nicht die gleiche Stelle ein, welche das austretende Wasserstoffatom inne hatte; oder man ist zu der Annahme genöthigt, dass das Phenylthiurethan entgegen der bisherigen Vorstellung die Constitution



besitzt; — eine Frage, welche Liebermann in der That offen lässt.

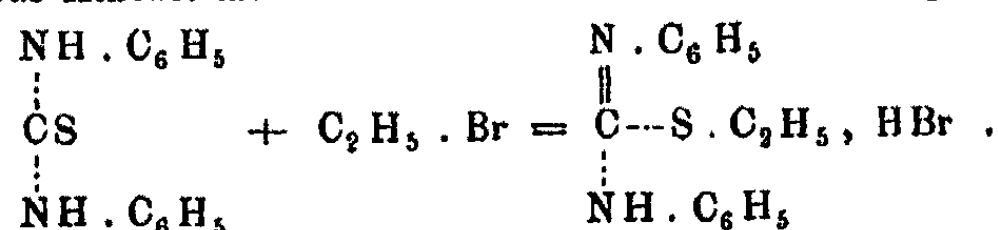
Ganz ähnlich liegt nun die Sache bei den Schwefelharnstoffen. Das Sulfocarbanilid geht durch Austritt von Wasserstoff und Eintritt der Aethylgruppe über in eine Base von der Constitution



<sup>1)</sup> Liebig's Annalen 207, S. 121; diese Berichte XIII. Liebermann hat meine oben citirte Mittheilung offenbar übersehen; nicht nur, meint er, dass die Löslichkeit des Phenylthiurethans in alkalischen Flüssigkeiten bisher unbemerkt geblieben sei, sondern er nimmt auch irrthümlicher Weise an, dass die Schwefelharnstoffe in Alkalien unlöslich seien (S. 166). Ich hebe das deshalb hervor, weil Liebermann hierin ein Argument gegen die Annahme der Schwefelwasserstoffgruppe in den Schwefelharnstoffen erblickt, welches Argument somit hinfällig wird.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIV, 1489.

Entsprechende Metallverbindungen aus der Lösung des Sulfo-carbanilids in Alkalilauge zu isoliren, vermochte ich zwar nicht, ebenso wenig wie es Liebermann bei dem Thiurethan gelang, doch kann ihre Existenz nicht wohl bezweifelt werden. Das Alkalimetall durch ein Schwermetall zu ersetzen, ist hier auch nicht möglich, weil dann sofort eine Zersetzung und Ausscheidung von Schwefelmetall stattfindet. — Zu dem Aethylderivat gelangte ich zuerst, indem ich 1 Molekül des Harnstoffs unter Zusatz von 1 Molekül Jodäthyl in warmem Alkohol löste, und dann die alkoholische Lösung von 1 Molekül Kaliumhydroxyd hinzufügte. Indem zunächst die Kaliumverbindung entsteht, welche dann sogleich mit dem Jodäthyl sich umsetzt, erhält man unter beträchtlicher Erwärmung die oben bereits erwähnte basische Substanz, welche nach Zusatz von Wasser als ein farbloses Oel ausfällt, das nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Auf diese Weise dargestellt, ist sie indess sehr unrein; ein erheblicher Theil wird nämlich sogleich durch das Alkali zersetzt in Mercaptan und Carbanilid, welches dem Produkt sich beimischt nebst einem Antheil des Sulfo-carbanilids, welcher unangegriffen blieb. Sehr glatt gewinnt man dagegen die Substanz in Gestalt ihrer Salze, wenn man Diphenylschwefelharnstoff mit Bromäthyl oder Jodäthyl unter Zusatz von etwas Alkohol mehrere Stunden am Rückflusskühler digerirt:



Man extrahirt mit vielem kochenden Wasser und zersetzt die Lösung mit der erforderlichen Menge von kohlensaurem Natron, indem man einige Zeit kocht, damit nicht von dem Oele eingeschlossenes Salz der Zersetzung entgehe. Ein grösserer Ueberschuss des Carbonats ist zu vermeiden, noch weniger darf man kaustisches Alkali anwenden, weil dadurch sogleich eine Spaltung bewirkt wird, welche sich durch Auftreten eines heftigen Mercaptangeruchs verräth, der ganz überhaupt nicht zu vermeiden ist. — Da das Jodhydrat selbst in heissem Wasser ziemlich schwer löslich ist und überdies durch Licht und Luft leicht unter Bildung eines unlöslichen Polyjodids zersetzt wird, so ist es zweckmässiger, das Bromhydrat darzustellen, indem man vom Bromäthyl ausgeht. Doch ist auch dieses, wie überhaupt alle Salze, beim Erhitzen der wässrigen Lösung nicht ganz beständig, vielmehr spaltet sich ein Theil in freie Säure und die Basis, welche in Oeltröpfchen niederfällt.

Die durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigte Basis krystallisirt in farblosen Nadeln, welche in Wasser unlöslich, dagegen in Alkohol und anderen Lösungsmitteln, sowie in

den meisten Säuren leicht löslich sind. Sie besitzt einen schwachen, etwas unangenehmen Geruch. Der Schmelzpunkt liegt nach meiner Beobachtung bei 73° C. (Will giebt 79° an.) Die Substanz hat die Zusammensetzung  $C_{15}H_{16}N_2S$ .

	Berechnet	Gefunden			
		1.	2.	3.	4.
C	70.33	70.06	—	—	— pCt.
H	6.25	6.02	—	—	—
N	10.94	—	11.12	11.36	—
S	12.50	—	—	—	12.88

Das Chlorhydrat ist in Wasser leicht löslich und wird leicht in ziemlich grossen Krystallen, anscheinend des rhombischen Systems, erhalten, welche wasserfrei sind. (Cl gefunden 11.92, 11.99; berechnet 12.13 pCt.) Schwerer löslich ist das Bromhydrat, noch bedeutend schwerer das Jodhydrat, welches letztere mit 1 Molekül Wasser krystallisirt. (In dem über Schwefelsäure getrockneten, fast weissen Salz wurde gefunden 31.97 pCt. J, berechnet für  $C_{15}H_{16}N_2S$ ,  $HJ + H_2O$  31.59 pCt. J.) In Alkohol ist es sehr leicht löslich. Die Lösungen und auch das feste Salz verändern sich, besonders beim Erwärmen, leicht unter Bildung eines Polyjodids. Letzteres fällt als brauner, krystallinischer Niederschlag, wenn die wässrige Lösung des Jodhydrates mit Jodjodkalium versetzt wird. In Alkohol ist es sehr leicht löslich und schießt daraus in grossen, glänzenden, dunkelgefärbten Krystallen an.

Das salpetersaure Salz ist mässig leicht löslich und krystallisirt gut in dünnen Prismen. Das sehr leicht lösliche schwefelsaure Salz krystallisirt etwas schwierig in kuglig vereinigten Nadelchen.

Versetzt man die Lösung des Chlorhydrates mit Platinchlorid, so scheidet sich ein fast unlösliches Doppelsalz krystallinisch aus, welches unter der Flüssigkeit schmilzt, wenn es mit derselben zum Kochen erhitzt wird. Auch im trockenen Zustande erfährt es schon unter 100° eine Schmelzung oder Sinterung, worauf es dann bei 100—110° nur langsam sein Krystallwasser verliert.

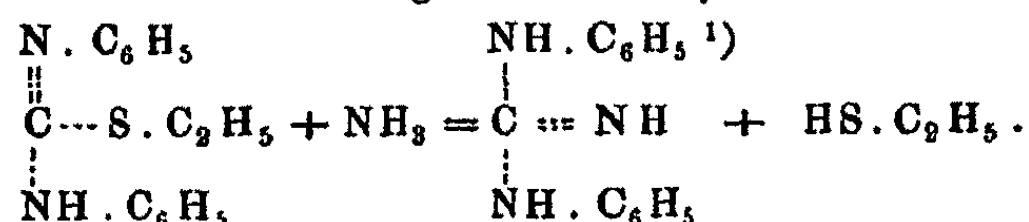
Es hat die Zusammensetzung  $2(C_{15}H_{16}N_2S, HCl) + Pt Cl_4 + 2H_2O$ . In dem über Schwefelsäure getrockneten Salz wurde gefunden:

	Berechnet	Gefunden	
		1.	2.
C	37.62	37.36	—
H	3.76	4.45	—
Pt <sup>1)</sup>	20.32	20.46	20.39
H <sub>2</sub> O	3.77	—	3.76

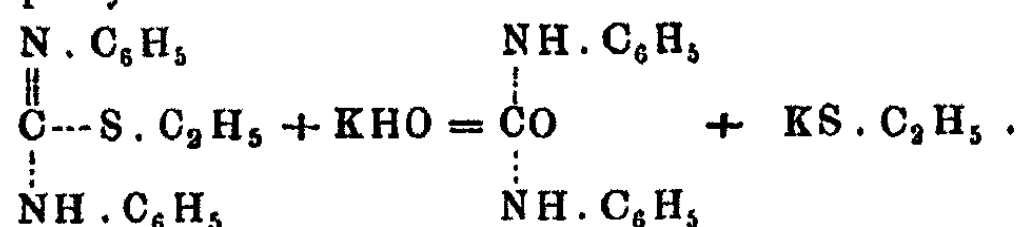
<sup>1)</sup> Pt = 194.46.

Verdünnte Essigsäure muss, um die Base zu lösen, in grossem Ueberschuss angewendet werden. Dadurch, wie durch die theilweise Zersetzung, welche die Salze auch der starken Säuren beim Erwärmen ihrer Lösungen erleiden, wird die Substanz als eine schwache Basis charakterisirt. Immerhin tritt die basische Natur sehr viel bestimmter hervor, als bei den aromatischen Schwefelharnstoffen, welche zwar in concentrirter Salzsäure löslich sind, aber doch keine eigentlichen Salze bilden (bis auf das Platindoppelsalz des Monophenylschwefelharnstoffs).

Die alkoholische Lösung der Base giebt mit salpetersaurem Silber und Ammoniak einen weissen, amorphen Niederschlag, der sich auch beim Kochen nicht schwärzt; mit essigsaurem Blei in der Hitze wie in der Kälte keinen Niederschlag, beim Erwärmen unter Zusatz von Kali nicht schwarzes Schwefelblei, sondern gelbes Bleimercaptid. Beim Kochen mit alkoholischem Ammoniak tritt sogleich etwas Mercaptan auf, das, ausser an dem Geruch, an der Gelbfärbung eines in die Dämpfe gehaltenen Bleipapiers erkannt wurde; doch vollendet sich die Umsetzung nur schwer. Als im geschlossenen Rohr einige Stunden auf 120° erhitzt wurde, ging die Substanz in Diphenylguanidin über, welches aus der Lösung in schönen Krystallen erhalten wurde:



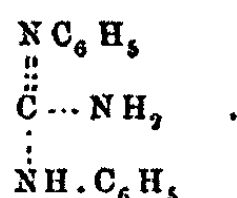
Mit alkoholischem Kali im Wasserbade erwärmt, giebt die Substanz leicht Kaliummercaptid (durch essigsaures Blei nachgewiesen) und Diphenylharnstoff:



Durch nascirenden Wasserstoff (Zink und Salzsäure, Natriumamalgam) wird die Base nicht merklich angegriffen.

Von Interesse ist die Einwirkung der Halogene. Behandelt man die wässrige Lösung des Chlor- oder Bromhydrates mit resp. Chlor

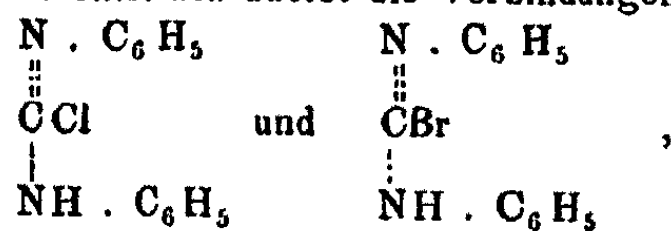
<sup>1)</sup> Oder vielleicht:



Es ist unbekannt, welche der beiden Formeln dem Diphenylguanidin zukommt.

oder Brom, so wird die Atomgruppe  $S \cdot C_6H_5$  in Form von Aethylsulfonsäure herausgenommen, und es fällt ein chlor- oder bromhaltiger Körper aus, welcher, in Wasser unlöslich, aus Alkohol oder Eisessig krystallisirt werden kann.

Wahrscheinlich entstehen zuerst die Verbindungen



doch geht die Einwirkung leicht weiter. Die Untersuchung dieser Produkte ist noch nicht abgeschlossen, und müssen dieselben einer weiteren Mittheilung vorbehalten bleiben. Ebenso die trockene Destillation der Base. Bei solcher spaltet sich die von Will aus Jodmethyl und Diphenylschwefelharnstoff erhaltene Base nach dessen Angabe in Mercaptan und Carbodiphenylimid; bei der Aethylbase beobachtete ich eine andere Zersetzung.

Was nun die in letzter Zeit mehrfach erörterte Constitution des Schwefelharnstoffs betrifft, so mehren sich, wie mir scheint, die Gründe

für Annahme der unsymmetrischen Formel  $\begin{array}{c} \text{NH} \\ \parallel \\ \text{C} \cdots \text{SH} \\ | \\ \text{NH}_2 \end{array}$ . Wenn der Di-

phenylschwefelharnstoff, mit Silbersalz in saurer oder ammoniakalischer Lösung erwärmt, Schwefelsilber abscheidet, während sein oben beschriebenes Aethylderivat das nicht thut, so wird man nach Auffindung seiner Alkaliverbindung die Ursache darin suchen dürfen, dass das Silber ebenso wie das Kalium zunächst durch Vermittelung des Schwefels in die Verbindung aufgenommen wird und die vorübergehend

entstandene Substanz  $\begin{array}{c} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \parallel \\ \text{C} \cdots \text{S} \text{Ag} \\ | \\ \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$  sodann weiter zerfällt, indem das

Silber mit Schwefel verbunden bleibt und das Schwefelsilber abscheidet. Man möchte dann weiter vermuthen, dass die gleiche Constitution auch dem Diphenylschwefelharnstoff selbst bereits zukommt und dass das Aethylderivat eben deshalb der Einwirkung des Silbersalzes unzugänglich ist, weil das Silber den Platz des Wasserstoffs am SH bereits besetzt findet.

Es sei erlaubt, hier noch folgende Beobachtung anzuschliessen, welche in gleichem Sinne spricht. Versetzt man eine wässrige Lösung des gewöhnlichen Schwefelharnstoffs mit Kupferchlorid, so fällt ein

fast unlösliches, farbloses Salz in feinen, verfilzten Nadelchen aus. Wird dasselbe in Wasser suspendirt, mit Schwefelwasserstoff behandelt und von dem ausfallenden Schwefelkupfer filtrirt, so scheidet die stark eingeeengte Lösung grosse, farblose, stark lichtbrechende Krystalle einer Kupferverbindung aus, welche der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs widersteht. Ich bin geneigt, derselben

die Formel  $\begin{array}{c} \text{NH} \\ \parallel \\ \text{C} \cdots \text{S} \cdots \text{Cu} \cdots \text{Cl} \\ \vdots \\ \text{NH}_2 \end{array}$  zu ertheilen, für welche ich die Beweise

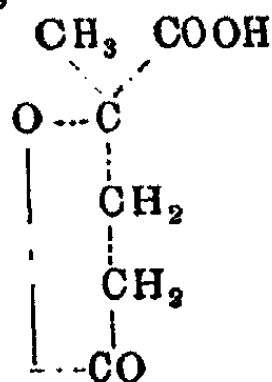
beizubringen freilich für jetzt nicht im Stande bin. Die Lösung dieses Salzes giebt mit Kupferchlorid wieder den ursprünglichen krystallinischen Niederschlag, der somit als eine Doppelverbindung beider anzusehen ist.

### 330. J. Bredt: Einwirkung von Salpetersäure auf Fettsäuren, welche die Isopropylgruppe enthalten.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Strassburg.]

(Eingegangen am 27. Juli.)

In einer kürzlich erschienenen Abhandlung<sup>1)</sup> habe ich gezeigt, dass das Lacton der Isocaprinsäure bei der Oxydation mit Salpetersäure in eine einbasische Säure verwandelt wird, für welche sich folgende Constitutionsformel ergeben hat:



Um womöglich auch die zweite, an dem tertiären Kohlenstoffatom noch übrig gebliebene Methylgruppe zu oxydiren, habe ich diese Lactonsäure drei Tage lang mit rauchender Salpetersäure am Rückflusskühler gekocht — jedoch ohne Erfolg, — die einbasische Säure wurde unverändert wieder erhalten.

Das Lacton der Isocaprinsäure wird nach einer früheren Mittheilung<sup>2)</sup> durch Oxydation der Isocaprinsäure mit übermangansaurem Kali gebildet.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 208, 62.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIII, 748; vgl. Ann. Chem. Pharm. 208, 59.

Man kann also, von der Isocaprone Säure ausgehend, zu obiger Lactonsäure schrittweise gelangen, indem man zunächst mit übermangansaurem Kali und dann mit Salpetersäure oxydirt. Voraussichtlich war dieselbe Säure auch direkt durch Oxydation der Isocaprone Säure mit Salpetersäure zu erhalten.

Diese Annahme hat sich nun vollkommen bestätigt.

#### I. Oxydation der Isocaprone Säure.

Isocaprone Säure vom Schmelzp.  $200^{\circ}$ , aus Gährungsamylalkohol synthetisch dargestellt, wurde mit der dreifachen Gewichtsmenge reiner concentrirter Salpetersäure und einem gleichen Volumen Wasser am Rückflusskühler gekocht. Nach und nach wurde nochmals eine gleiche Menge concentrirter Salpetersäure wie im Anfang hinzugefügt.

Das Kühlrohr war, um Kork- und Kautschukverbindungen zu vermeiden, am Kolben angeschmolzen.

Nach 14 tägigem Kochen (täglich 9 Stunden) schied sich beim Erkalten auf der Oberfläche der Salpetersäure keine unveränderte Isocaprone Säure mehr aus. Die Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade in einer Schale eingedampft und wiederholt Wasser hinzugefügt, um auch die letzten Spuren von Salpetersäure und unveränderter Isocaprone Säure zu verflüchtigen. In der Schale blieb eine beträchtliche Menge einer Säure als dicker, schwach gelb gefärbter Syrup zurück.

Vermittelt des Kalksalzes wurde diese Säure ebenso gereinigt, wie das Rohprodukt, welches bei der Oxydation des Lactons der Isocaprone Säure früher erhalten wurde. Das Kalksalz ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

0.1676 g des lufttrockenen Salzes verloren bei  $170^{\circ}$  0.0641 g  $H_2O$  und gaben 0.0704 g  $CaSO_4$ .

	Berechnet	Gefunden
für $C_6H_8O_5Ca + 7H_2O$		
Ca	12.27	12.35 pCt.
$7H_2O$	38.65	38.31 -

Die freie Säure, welche aus dem Kalksalz nach den früheren Angaben dargestellt wurde, zeigt alle Eigenschaften der dort beschriebenen Säure. Die syrupförmige Masse, welche auch hier zunächst erhalten wurde, begann unter dem Exsiccator zu krystallisiren, sobald ein Krystall der aus dem Lacton erhaltenen Säure hinzugefügt wurde. Der Schmelzpunkt der Krystalle wurde gleichfalls bei  $68^{\circ}$  gefunden.

Wie a. a. O. mitgetheilt wurde, bildet diese Säure zwei Reihen von Salzen, je nachdem man mit kohlen-sauren Alkalien in der Wärme oder in der Kälte neutralisirt. Es ist mir nunmehr gelungen auch das einbasische, in Wasser leicht lösliche Silbersalz der Lactonsäure in reinem Zustande zu erhalten. Da die Säure durch kohlen-saures Silber in der Kälte nicht vollständig neutralisirt wird, so wurde das

Silbersalz nach dem Eintrocknen unter der Luftpumpe wiederholt mit wasserfreiem Aether geschüttelt, um die unveränderte Säure daraus zu entfernen.

Die Silberbestimmung des so gereinigten Salzes ergab folgende Zahlen:

0.1801 g des lufttrockenen Salzes gaben 0.0772 g Ag.

Berechnet für $C_6H_7O_4Ag$		Gefunden
Ag	43	42.87 pCt.

Es blieb nun die weitere Frage zu entscheiden, ob auch andere Fettsäuren, welche die Isopropylgruppe enthalten, in analoger Weise wie die Isocaprinsäure durch Salpetersäure oxydirt werden. Ich habe zunächst die niederen Homologen der Isocaprinsäure untersucht.

Dabei hat sich gezeigt, dass die Isovaleriansäure ebenfalls in die entsprechende zweibasische Oxysäure verwandelt wird, während durch Oxydation der Isobuttersäure keine nachweisbaren Mengen einer derartigen Säure erhalten werden konnten.

## II. Oxydation der Isovaleriansäure.

Die Oxydation der Isovaleriansäure mit Salpetersäure ist schon früher von Dessaignes ausgeführt worden<sup>1)</sup>. Derselbe erhielt eine stickstoffhaltige Säure, welche nach seinen Angaben Nitrovaleriansäure oder Nitroangelikasäure sein kann. Ausserdem werden als Oxydationsprodukte ein stickstoffhaltiger, indifferenten Körper und eine zerfliessliche Säure angeführt; jedoch sind dieselben nicht näher untersucht worden.

Ich habe bei der Oxydation der Isovaleriansäure ebenfalls diese drei Produkte erhalten. Bei weitem die Hauptmenge bildet die zerfliessliche Säure, welche keinen Stickstoff enthält und von Dessaignes nicht berücksichtigt wurde. Dieselbe lässt sich mit grosser Leichtigkeit aus dem Gemenge der Oxydationsprodukte isoliren und in reinem Zustand erhalten. Die Analyse dieser Säure ergab die Zusammensetzung einer Methyloxybernsteinsäure. Sie steht zu der Methyloxyglutarsäure in demselben Verhältniss, wie die  $\beta$ -Oxyisovaleriansäure zur  $\gamma$ -Oxyisocaprinsäure, und geht nicht in eine einbasische Lactonsäure über, wenn man sie aus ihren Salzen abscheidet.

Isovaleriansäure vom Schmelzp.  $175^{\circ}$  wurde ebenso mit Salpetersäure oxydirt, wie für die Isocaprinsäure angegeben wurde. Nach 14tägigem Kochen wurde der grösste Theil der Flüssigkeit abdestillirt und der Rückstand auf dem Wasserbade weiter eingedampft.

Mit den Wasserdämpfen geht etwas unverändert gebliebene Isovaleriansäure und ein indifferenten Körper über, dessen auch Dessaignes Erwähnung thut. Wird das Destillat mit kohlensaurem

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 79, 374.



Natron neutralisirt und mit Aether ausgeschüttelt, so bleibt nach dem Verdunsten desselben dieser neutrale Körper als krystallinische Masse zurück. Derselbe enthält Stickstoff und verflüchtigt sich beim Stehen an der Luft in kurzer Zeit. Die nähere Untersuchung dieses Körpers, von welchem nur sehr wenig sich bildet, wird erst dann möglich sein, wenn grössere Mengen von Isovaleriansäure oxydirt worden sind.

Der Rückstand, von welchem die flüchtigen Bestandtheile abdestillirt waren, wurde durch Eindampfen auf dem Wasserbade von der Salpetersäure befreit. Es bleibt ein gelber, stark sauer reagirender Syrup zurück, genau ebenso, wie es bei der Oxydation der Isocaprinsäure der Fall war. Zur Reinigung der Säure eignet sich besonders gut das Kalksalz, welches die nämlichen charakteristischen Eigenschaften besitzt, wie der äpfelsaure Kalk und beim Kochen seiner wässrigen Lösung in gleicher Weise als fast unlösliches Salz abgeschieden wird. Man muss daher die Säure mit kohlen-saurem Kalk in der Kälte neutralisiren, auch darf man mit dem Abfiltriren von überschüssig zugesetztem kohlen-sauren Kalk nicht zu lange warten, da sich bei längerem Stehen schon in der Kälte das schwerlösliche Kalksalz zum Theil abscheidet. Sollte das Filtrat noch sauer reagiren, so wird dasselbe durch Hinzufügen von Kalkwasser neutralisirt.

Beim Kochen scheidet sich alsdann das Kalksalz in rein weissem, fein pulverigen Zustand ab. Dasselbe wurde von den gelben Mutterlaugen abfiltrirt und nach dem Auswaschen zur Analyse verwandt.

I. 0.1369 g des lufttrockenen Salzes verloren bei 170° 0.0182 g H<sub>2</sub>O und gaben 0.0878 g CaSO<sub>4</sub>;

II. 0.1449 g verloren bei 170° 0.0193 g H<sub>2</sub>O und gaben 0.0936 g CaSO<sub>4</sub>.

	Berechnet für C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O <sub>5</sub> Ca + 1½aq	Gefunden	
		I	II
Ca	18.77	18.84	18.99 pCt.
1½H <sub>2</sub> O	12.70	13.29	13.31 -

Bei 100° bis zum constanten Gewicht getrocknet, verliert das Salz 1 Molekül Wasser.

I. verlor bei 100° 0.0123 g H<sub>2</sub>O,

II. - - 100° 0.0127 g H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für 1 Mol. H <sub>2</sub> O	Gefunden	
		I	II
H <sub>2</sub> O	8.8	8.9	8.76 pCt.

Zur Darstellung der freien Säure wurde das Kalksalz mit Salzsäure zersetzt und die Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Aethers blieb eine syrupförmige Masse zurück, welche unter dem Exsiccator nach kurzer Zeit krystallisirte.

Den Schmelzpunkt der Säure habe ich zu 106° gefunden.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

0.2123 g Substanz, bei 100° bis zum constanten Gewicht getrocknet, gaben 0.3151 g CO<sub>2</sub> und 0.1064 g H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>5</sub>	Gefunden
C	40.54	40.46 pCt.
H	5.40	5.55 -
O	54.06	— -

Soweit man aus der Art der Entstehung dieser Säure einen Schluss ziehen kann, ist dieselbe identisch mit der von Demarcay<sup>1)</sup> aus Acetylessigäther und Blausäure dargestellten Methyloxybernsteinsäure, welche von Morris<sup>2)</sup> genauer untersucht wurde. Ein näherer Vergleich der auf beiderlei Art dargestellten Säuren und ihrer Salze muss darüber entscheiden.

Wie bereits angegeben wurde, entsteht noch ein dritter Körper bei der Oxydation der Isovaleriansäure. Es ist dies die von Dessaignes näher untersuchte stickstoffhaltige Säure, welche er für Nitrovaleriansäure oder Nitroangelikasäure hält. Ich habe bisher nur kleine Mengen dieser Säure erhalten. Das Kalksalz derselben war in den gelben Mutterlaugen enthalten, aus denen der methyloxybernsteinsäure Kalk sich durch Kochen abgeschieden hatte. Die freie Säure und das Silbersalz zeigten die von Dessaignes angegebenen Eigenschaften. Das Silbersalz ergab bei der Analyse folgende Zahlen: 0.1732 g des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0.0735 g Ag.

	Berechnet für C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> NO <sub>4</sub> Ag	Gefunden
Ag	42.5	42.44 pCt.

Ich hoffe auch diese Säure in hinreichender Menge zu erhalten, um eine genauere Untersuchung derselben ausführen zu können.

### III. Oxydation der Isobuttersäure.

Würde die Isobuttersäure bei der Oxydation mit Salpetersäure sich ebenso verhalten, wie die ihr homologen Säuren, so müsste man dadurch zu der von Schmöger<sup>3)</sup> entdeckten und neuerdings von Böttinger<sup>4)</sup> aus der Brenztraubensäure dargestellten Isoäpfelsäure gelangen. Dieses ist jedoch nicht der Fall.

40 g Isobuttersäure wurden in gleicher Weise wie die Isocapronsäure und Isovaleriansäure oxydirt. Nach dem Verdunsten der Salpetersäure blieb nur ein äusserst geringer Rückstand, welcher zur näheren Untersuchung nicht hinreichte. Bei Anwendung von stark verdünnter und höchst concentrirter Salpetersäure wurden gleichfalls negative Resultate erhalten.

<sup>1)</sup> Compt. rend. 82, 1337.

<sup>2)</sup> Chem. Soc. J. 1880, S. 6.

<sup>3)</sup> Journ. pr. Chem. 14, 77; 19, 168.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XIV, 148.

Ich habe bei der Oxydation der Isocapronsäure schon erwähnt, dass nur eine der beiden Methylgruppen, welche an dem tertiären Kohlenstoffatom des Isopropylrestes stehen, in Carboxyl verwandelt werden konnte; die zweite aber selbst bei längerem Kochen mit rauchender Salpetersäure nicht in gleicher Weise oxydirt wurde. Für die Isobuttersäure tritt nun der Fall ein, dass an dem tertiären Kohlenstoffatom eine Carboxylgruppe schon vorhanden ist.

Es scheint demnach, dass solche Säuren, welche zwei Carboxylgruppen an demselben Kohlenstoffatom enthalten, durch direkte Oxydation vermittelt Salpetersäure nicht gebildet werden, oder diesem Oxydationsmittel gegenüber so unbeständig sind, dass sie sich nach ihrer Entstehung augenblicklich weiter zersetzen.

Die normal constituirten Fettsäuren, welche mit den vorerwähnten isomer sind, zeigen sich in ihrem Verhalten zu Salpetersäure von diesen vollständig verschieden. Nach den Angaben von Erlenmeyer, Sigel und Belli<sup>1)</sup> wird die Gährungsacpronsäure in Essigsäure und Bernsteinsäure gespalten. Die gleichen Produkte entstehen aus der normalen Buttersäure. Die normale Valeriansäure ist in dieser Richtung noch nicht erforscht worden.

Bei Oxydation der von mir untersuchten Säuren bildet sich keine Spur von Bernsteinsäure; unter den nicht flüchtigen Produkten konnten nur solche zweibasische Säuren nachgewiesen werden, welche eine gleiche Anzahl von Kohlenstoffatomen enthalten, wie die ursprünglichen Fettsäuren.

Ich bin damit beschäftigt, die nächst höheren Homologe der Isocapronsäure, welche ich aus Amyljodid und Natriumacetylessigäther dargestellt habe, mit oxydirenden Agentien zu behandeln; auch werde ich versuchen andere Körper, welche Isopropyl und homologe Gruppen enthalten, durch Salpetersäure in die entsprechenden Oxysäuren zu verwandeln.

Strassburg, 26. Juli 1881.

**331. E. Schulze und J. Barbieri: Ueber das Vorkommen von Phenylamidopropionsäure unter den Zersetzungsprodukten der Eiweissstoffe.**

(Eingegangen am 28. Juli.)

In einer früheren Mittheilung<sup>2)</sup> haben wir erwähnt, dass in den etiolirten Keimlingen von *Lupinus lutens*, welche bekanntlich ausserordentlich reich an Asparagin sind, neben dem letzteren in geringer

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 180, 207.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XII, S. 1924. Wir haben dort die jetzt als Phenylamidopropionsäure bezeichnete Substanz schon flüchtig erwähnt, hatten aber damals nur ein noch unreines Präparat derselben unter Händen.

Menge auch Leucin und ähnliche Amidosäuren vorkommen. Unter denselben fand sich ein Körper vor, der als Phenylamidopropionsäure zu bezeichnen ist.

Die Darstellung desselben geschah in folgender Weise: Die getrockneten Keimlinge<sup>1)</sup> wurden zerrieben und mit Weingeist (von ca. 90 Volumen pCt.) ausgekocht, der Extrakt eingedunstet, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, die Lösung mit Bleiessig versetzt, das vom Bleiniederschlage ablaufende Filtrat mittelst Schwefelwasserstoff vom Blei befreit und auf ein geringes Volumen eingedunstet. Nach einigem Stehen schied sich in krümligen Massen eine Substanz aus, welche in ihrem Aeusseren dem unreinen Leucin glich, gemengt mit etwas Asparagin. Dieselbe wurde in ammoniakhaltigem Weingeist aufgelöst (wobei Asparagin zurückbleibt), die Lösung verdunstet, der Rückstand noch ein- oder zweimal aus dem eben genannten Lösungsmittel umkrystallisirt. Das so gewonnene Produkt bildete eine weisse, krystallinische Masse, welche ein Gemenge verschiedener Amidosäuren ist.

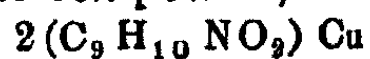
Die wässerige Lösung dieser Substanz wurde in der Hitze mit Kupferoxydhydrat gesättigt. Es erfolgte schon in der Wärme eine Ausscheidung, welche im Wesentlichen aus der Kupferverbindung der oben genannten Amidosäure bestand. Dieselbe wurde abfiltrirt, mit heissem Wasser gewaschen und sodann mittelst Schwefelwasserstoff zerlegt, die Lösung zur Reinigung der Amidosäure wieder mit Kupferoxydhydrat gesättigt, das niederfallende Kupfersalz abfiltrirt, wieder mit Schwefelwasserstoff zerlegt, die Lösung zur Krystallisation eingedunstet, das Produkt durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt.

Die so erhaltene Amidosäure schied sich aus concentrirten, noch warmen, wässerigen Lösungen in glänzenden, durchsichtigen Blättern aus, welche kein Krystallwasser enthalten. Aus weniger concentrirten Lösungen krystallisirt sie in der Regel mit Krystallwasser in sehr feinen, weissen, zu Gruppen vereinigten Nadeln. In kaltem Wasser lösen sich die Krystalle ziemlich schwer, leichter in heissem Wasser, wenig in Weingeist (in unreinem Zustande lösen sie sich aber in dem zuletzt genannten Lösungsmittel weit reichlicher auf). Mit Millon'schem Reagens giebt die Lösung keine Färbung. Die Elementaranalyse ergab Zahlen, welche der Formel  $C_9H_{11}NO_2$  entsprechen:

Gefunden im Mittel:		Die Formel $C_9H_{11}NO_2$ verlangt:
C	65.00	65.45 pCt.
H	7.06	6.67 -
N	8.66	8.45 -
O	—	19.43 -

<sup>1)</sup> Dieselben waren in Flusssand bei Lichtabschluss erzogen. Am besten ist es, die Cotyledonen zu entfernen und nur die übrigen Theile für die Darstellung zu verwenden, da diese letzteren am reichsten an den Amidosäuren sind.

Wenn man die heisse wässrige Lösung der Amidosäure mit Kupferoxydhydrat sättigt, so scheidet sich schon in der Wärme in blauschwarzen Krystallschuppen eine Kupferverbindung aus, welche selbst durch kochendes Wasser nicht wieder in Lösung zu bringen ist; eine gleiche Ausscheidung erfolgt, wenn man zur heissen Lösung Kupferacetat zusetzt. Die Analyse der in letzterer Weise dargestellten Verbindung ergab 16.6 pCt. Cu, während die Formel

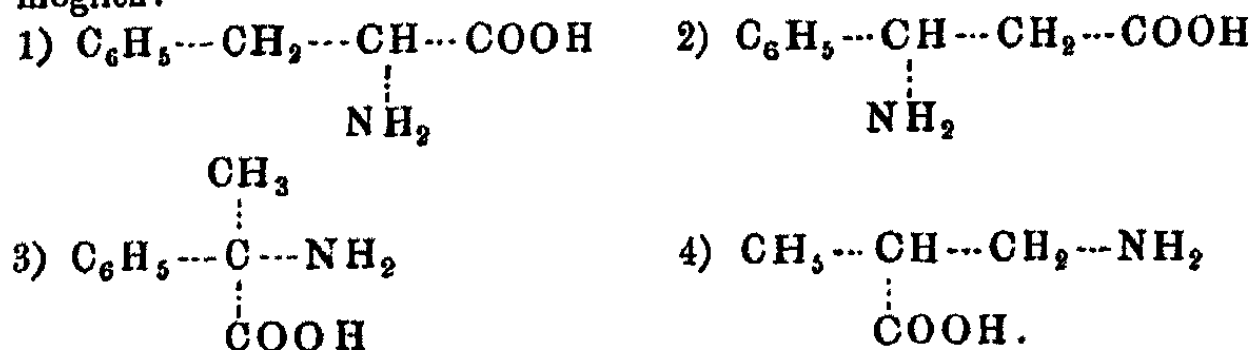


16.2 pCt. Cu verlangt. Mit Salzsäure giebt unsere Säure eine in luftbeständigen Prismen krystallisierende Verbindung, deren Salzsäuregehalt der Formel  $C_9H_{11}NO_2, HCl$  entspricht:

	Versuch	Theorie
HCl	18.2	18.1 pCt.

Die für die Elementarzusammensetzung der im Vorigen beschriebenen Amidosäure gefundenen Zahlen liessen vermuthen, dass dieselbe einen aromatischen Kern enthalten müsse; die Richtigkeit dieser Vermuthung war leicht zu erweisen. Als wir die Säure der Oxydation mittelst Kaliumbichromat und Schwefelsäure unterwarfen, erhielten wir eine in Blättern und Nadeln krystallisierende, sublimirbare, auch mit den Wasserdämpfen flüchtige Substanz, welche in ihrem Aussehen, ihren Löslichkeitsverhältnissen, ihrem Schmelzpunkt ( $121^\circ$ ), sowie im Geruch der Dämpfe mit Benzoesäure übereinstimmte.

Unsere Amidosäure ist demnach als eine Phenylamidopropionsäure anzusehen, und es sind für dieselbe die folgenden Formeln möglich:



Mit der von E. Posen<sup>1)</sup> aus Bromhydrozimmtsäure und Ammoniak dargestellten Phenylamidopropionsäure (Amidohydrozimmtsäure), für welche der Entdecker die durch Formel 1 angedeutete Constitution annimmt, ist unsere Säure offenbar nicht identisch (denn die erstere ist nach Posen's Angaben leicht in Alkohol löslich und schmilzt bei  $120-121^\circ$ ), auch nicht mit der von Fittig und Wurster<sup>2)</sup> dargestellten Amidohydratropasäure (Schmelzpt.  $169.5^\circ$ ).

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 195, 148.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 195, 158.

Sie zeigt Aehnlichkeit mit der von F. Tiemann <sup>1)</sup> aus Benzaldehyd-cyanhydrin und Ammoniak erhaltenen Phenylamidoessigsäure und könnte demnach recht wohl ein Homologes dieser letzteren sein.

Ueber das Verhalten unserer Amidosäure ist noch folgendes zu bemerken: Im engen Glasröhrchen erhitzt <sup>2)</sup> schmilzt sie bei ca. 250° unter Zersetzung und liefert, unter Abspaltung von Kohlensäure und Wasser, folgende Produkte: a) einen leicht flüchtigen Körper von eigenthümlichem Geruch, welcher im oberen Theile des Röhrchens in öligen, beim Erkalten krystallinisch erstarrenden, Tropfen sich absetzt; b) einen gelben Rückstand, welcher beim Erkalten krystallinisch wird, bei starker Steigerung der Temperatur anscheinend unzersetzt sublimirt.

Die unter a) aufgeführte Substanz erwies sich bei näherer Untersuchung als das Carbonat einer Base, welche die Zusammensetzung  $C_8H_{11}N$  besitzt. In Salzsäure löste sich diese Substanz unter Aufbrausen; beim Verdunsten der Flüssigkeit blieb das salzsaure Salz in schönen Krystallblättern zurück. Die Lösung desselben gab mit Platinchlorid einen hellgelben Niederschlag, welcher in viel heissem Wasser sich löste und beim Erkalten in Blättchen krystallisirte. Die bei der Analyse dieses Platindoppelsalzes erhaltenen Zahlen entsprechen der Formel  $2(C_8H_{11}N, HCl), PtCl_4$ :

	Versuch	Theorie
C	29.30	29.47 pCt.
H	3.84	3.68 -
N	4.01	4.30 -
Pt	29.80 (Mittel)	29.86 -
Cl	—	32.69 -

Bei der Oxydation mittelst Schwefelsäure und Kaliumbichromat lieferte diese Base Benzoësäure. Sie muss demnach entweder  $C_6H_5---CH_2---CH_2---NH_2$  (also ein Homologes des Benzylamins) oder  $C_6H_5---CH(NH_2)---CH_3$  sein. A. Bernthsen ) hat vor einigen Jahren durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Cyanbenzyl ein Amin dargestellt, welchem er die erstere Formel und den Namen Phenyläthylamin beilegt; dieser Körper besitzt nach den vom Entdecker gemachten Angaben so ziemlich die gleichen Eigenschaften, wie unsere Base; nur soll sein Platindoppelsalz sich in Weingeist leichter lösen als in Wasser, während für das Platindoppelsalz unserer Säure das Entgegengesetzte gilt.

Bei der Destillation mit Kalk lieferte unsere Amidosäure ein öliges Produkt, welches ein krystallinisches salzsaures Salz und ein

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, S. 381.

<sup>2)</sup> Erhitzt man vorsichtig in einem weiten Röhrchen, so scheint ein geringer Theil der Säure unzersetzt zu sublimiren.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 184, 290.

Platindoppelsalz mit 30.0 pCt. Pt lieferte; bei der Oxydation mit Schwefelsäure und Kaliumchromat gab es Benzoësäure. Es ist sehr wahrscheinlich, dass dieses Produkt identisch mit der flüchtigen Base ist, deren Carbonat als krystallinisches Destillationsprodukt erhalten wird, wenn man unsere Amidosäure ohne Zusatz bis zur Zersetzung erhitzt.

Der Rückstand, welcher in letzterem Falle bleibt, ist fast unlöslich in Wasser und in Kalilauge; dagegen löst er sich, wenn auch nur schwierig, in kochendem Weingeist. Beim Erkalten scheiden sich aus dieser Lösung dünne Nadeln aus, welche nach dem Abfiltriren und Trocknen eine weisse, verfilzte Masse bilden. Sie schmelzen und sublimiren bei Steigerung der Temperatur anscheinend unzersetzt. Ueber ihre Zusammensetzung werden wir später Mittheilung machen.

Aus den ungekeimten Lupinensamen vermochten wir, bei Verarbeitung von fast 1 kg lufttrockner Samen, keine Phenylamidopropionsäure zu gewinnen; dieser Körper bildet sich also, ebenso wie das Asparagin, erst während der Keimung. Ueber die Art seiner Entstehung lässt sich zwar etwas absolut Sicheres nicht aussagen, es ist aber das Wahrscheinlichste, dass er beim Zerfall von Eiweiss entsteht. Denn wir wissen, dass während der bei Lichtabschluss stattfindenden Keimung ein beträchtlicher Theil von den Eiweissstoffen der Samen zersetzt wird; das Asparagin, welches in Lupinenkeimlingen in so bedeutender Quantität auftritt, kann nur aus Eiweissstoffen entstanden sein; denn nicht eiweissartige Stickstoffverbindungen finden sich in den ungekeimten Lupinensamen nur in so geringer Menge vor, dass sie nicht entfernt hinreichen, um die im Asparagin sich vorfindende Stickstoffmenge zu liefern<sup>1)</sup>; die Annahme, dass auch die neben Asparagin sich vorfindenden Amidosäuren dem Zerfall von Eiweiss entstammen, dürfte also wohl eine sehr wahrscheinliche sein.

Das Vorkommen von Phenylamidopropionsäure in Pflanzentheilen, welche reich an Eiweisszeretzungsprodukten sind, erhöht die Wahrscheinlichkeit der von Tiemann<sup>2)</sup> ausgesprochenen Vermuthung, dass in dem Amidosäurengemenge, welches man bei Zersetzung von Eiweissstoffen durch Säuren oder Alkalien erhält, auch Monosubstitutionsprodukte des Benzols vorkommen. Wir können einige Thatsachen mittheilen, welche wohl als direkte Beweise für die Richtigkeit dieser Vermuthung anzusehen sind. Als wir die aus

<sup>1)</sup> Man vergl. in Betreff dieses Punktes unsere Mittheilungen in den landw. Jahrb. (herausgegeben von Thiel und Nathasius) 1880, S. 689—748.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIII, S. 385.

Kürbissamen abgeschiedene globulinartige Eiweisssubstanz nach der Methode von Hlasiwetz und Habermann mit Salzsäure und Zinnchlorür zersetzten und das dabei erhaltene Amidosäuregemenge durch fraktionirte Krystallisation u. s. w. so gut wie möglich in seine Bestandtheile zu zerlegen suchten, erhielten wir neben Asparaginsäure, Glutaminsäure, Tyrosin und Leucin in geringer Menge ein Produkt, welches äusserlich zwar dem Leucin so ziemlich gleich, aber in seinem Verhalten eine gewisse Aehnlichkeit mit unserer Phenylamidopropionsäure zeigte; beim Erhitzen im Glasröhrchen bildete sich im oberen Theile des Röhrchens ein Anflug von öligen Tropfen; es blieb ein gelber, geschmolzener Rückstand, der bei starker Steigerung der Temperatur grösstentheils sublimirte; im mittleren Theile des Röhrchens aber setzte sich ein weisses, wolliges Sublimat an, welches darauf hindeutete, dass auch Leucin beigemischt war.

Als wir diese Substanz der Oxydation mit Schwefelsäure und Kaliumbichromat unterwarfen, krystallisirte aus der Zersetzungsflüssigkeit ein Produkt aus, welches durch sein Aussehen, seinen Schmelzpunkt ( $121^{\circ}$ ) und sein sonstiges Verhalten sich als Benzoesäure zu erkennen gab. Das Auftreten dieser Säure muss aber als ein Beweis dafür angesehen werden, dass in dem Amidosäuregemenge auch Monosubstitutionsprodukte des Benzols enthalten waren.

Als wir eine Probe des besprochenen Produktes der Elementaranalyse unterwarfen, erhielten wir folgende Zahlen:

C	58.4 pCt.
H	8.3 -

Der Kohlenstoffgehalt war also höher, der Wasserstoffgehalt niedriger, als beim Leucin. Dieses Resultat würde in Uebereinstimmung mit der Annahme stehen, dass hier ein Gemenge von Leucin mit Amidophenylpropionsäure oder Homologen derselben vorlag<sup>1)</sup>. Die Quantität, in der wir das fragliche Produkt zur Verfügung hatten, war zu gering, als dass wir versuchen konnten, aus demselben durch fraktionirte Krystallisation oder dergl. reine Substanzen zu gewinnen; wir hoffen aber nach Beschaffung grösserer Materialmengen dieses Ziel erreichen zu können.

Unsere Beobachtungen stehen im Einklang mit der schon vor langer Zeit von Guckelberger<sup>2)</sup> nachgewiesenen Thatsache, dass bei der Oxydation der Eiweissstoffe neben anderen Produkten auch Benzoesäure erhalten wird. Ferner finden sich Beziehungen zwischen unseren Beobachtungen und einigen von Schützenberger

<sup>1)</sup> Es würde z. B. ein Gemenge von 40 Th. Phenylamidopropionsäure und 60 Th. Leucin 59.2 pCt. C und 8.6 pCt. H enthalten, also in der Elementarzusammensetzung mit dem analysirten Produkt fast übereinstimmen.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 64, 89.



gemachten Angaben. Unter den Zersetzungsprodukten des Albumins fand der genannte Forscher <sup>1)</sup> eine Substanz auf, welcher er den Namen Tyroleucin und die Formel  $C_7H_{11}NO_2$  gegeben hat. Dieselbe liefert nach seinen Versuchen beim Erhitzen auf ca.  $250^\circ$  unter Abspaltung von Wasser und Kohlensäure einen gelben, geschmolzenen Rückstand, ein weisses aus Amidovaleriansäure bestehendes Sublimat und das Carbonat einer flüchtigen Base, welche nach der Formel  $C_8H_{11}N$  zusammengesetzt ist und ein krystallinisches Platindoppelsalz liefert. Diese Produkte stimmen, mit Ausschluss der Amidovaleriansäure, mit denjenigen überein, welche unsere Phenylamidopropionsäure lieferte. Schützenberger <sup>2)</sup> hat nun die Vermuthung ausgesprochen, dass sein Tyroleucin eine Verbindung von Amidovaleriansäure mit einem nach der Formel  $C_9H_{11}NO_2$  zusammengesetzten Körper sei; dass diese Vermuthung richtig <sup>3)</sup> und dass der zuletzt genannte Körper mit unserer Phenylamidopropionsäure identisch ist, muss wohl als sehr wahrscheinlich bezeichnet werden. Daraus würde aber folgen, dass die genannte Amidosäure sich auch unter den Produkten findet, welche man bei der Zersetzung von Albumin mittelst Barytwasser erhält.

Zürich, den 25. Juli 1881.

Agrikulturchem. Laboratorium des Polytechnikums.

**332. P. Jacobson: Beitrag zur Kenntniss der Constitution des  $\beta$ -Naphthochinons.**

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

In einer, in diesen Berichten (XIV, 803) mitgetheilten Untersuchung hatte ich versucht, vom  $\beta$ -Acetnaphthalid <sup>4)</sup> auf demselben Wege zum  $\beta$ -Naphthochinon zu gelangen, den Liebermann und

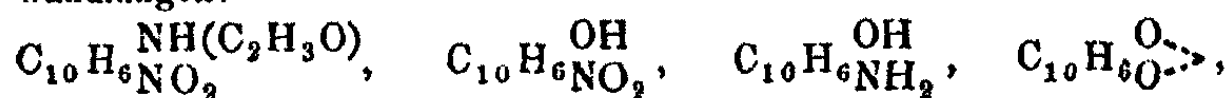
<sup>1)</sup> Compt. rend. Bd. 84, S. 124 (im Auszug Chem. Centralbl. 1877, S. 181 und diese Berichte X, S. 285), ferner auch Ann. de Chim. et de Phys. 1879, Bd. 16, S. 348 bis 348.

<sup>2)</sup> Ann. de Chim. et de Phys. Bd. 16, S. 347.

<sup>3)</sup> Doch ist es vielleicht eine discutirbare Frage, ob nicht etwa das Tyroleucin, statt einer Verbindung, nur ein Gemenge der oben genannten Körper ist.

<sup>4)</sup> Bei der Darstellung des  $\beta$ -Acetnaphthalid durch 12stündiges Kochen von 2 Theilen Naphtylamin mit 3 Theilen Eisessig wurde stets in nicht unbeträchtlicher Menge (ca. 10 pCt. des angewandten Naphtylamins) ein Nebenprodukt erhalten, welches sich durch seine Schwerlöslichkeit in Alkohol von dem Acetnaphthalid leicht trennen liess. Dasselbe stimmte in seinen Löslichkeitsverhältnissen, dem Aussehen und dem Schmelzpunkt ( $170-171^\circ$ ) vollkommen mit der Beschreibung überein, die Merz und Weith (diese Berichte XIV, 1801) von dem  $\beta$ -Dinaphtylamin geben; als solches erwies es sich auch bei der Stickstoffbestimmung, die 4.99 pCt. ergab (ber. 5.20 pCt.). Das Auftreten des Dinaphtylamins ist nicht einem Gehalt des angewandten Naphtylamins an secundärer Base zuzuschreiben, da sich dasselbe, einer

Dittler <sup>1)</sup> in der  $\alpha$ -Reihe zu gleichem Zwecke benutzt hatten. Das Nitro- $\beta$ -Acetnaphtalid, Nitro- $\beta$ -Naphtol <sup>2)</sup>, Amido- $\beta$ -Naphtol habe ich dort bereits beschrieben; die weitere Untersuchung des aus dem Amido- $\beta$ -Naphtol erhaltenen Oxydationsproduktes hat mich, wie bereits Hr. Prof. Liebermann <sup>3)</sup> mitgetheilt hat, zur Identificirung des Oxydationsproduktes mit dem  $\beta$ -Naphtochinon geführt. Es konnte nun der ursprüngliche Vorsatz zur Ausführung gelangen, die Stellung der Sauerstoffatome im  $\beta$ -Naphtochinon in derselben Weise, wie sie Liebermann und Dittler für das  $\alpha$ -Naphtochinon erforscht haben, zu ermitteln. Nach den durch folgende Formeln ausgedrückten Umwandlungen:

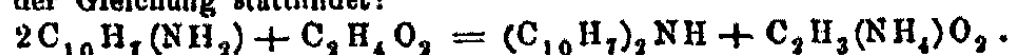


muss ein Sauerstoffatom im  $\beta$ -Naphtochinon an derselben Stelle, wie die Amidgruppe im Nitro- $\beta$ -Acetnaphtalid also an einer  $\beta$ -Stelle stehen, was ja auch durch die übrigen Bildungsweisen des  $\beta$ -Naphtochinons bewiesen wird; das zweite Sauerstoffatom muss dieselbe Stellung, wie die Nitrogruppe im Nitro- $\beta$ -Acetnaphtalid, haben. Diese ist auf dem folgenden Wege ermittelt worden.

Nitro- $\beta$ -Naphtylamin,  $C_{10}H_7 \begin{matrix} NH_2 \\ NO_2 \end{matrix}$ . Fügt man zu einer Lösung von 4 Theilen Nitro- $\beta$ -Acetnaphtalid in Alkohol eine alkoholische Lösung von 1 Theil Kali, so färbt sich die vorher rothgelbe Lösung sofort intensiv braun. Man erhält 20—30 Minuten im Sieden und fügt dann etwa das doppelte Volum heissen Wassers zu. Beim Erkalten krystallisirt das Nitronaphtylamin in langen, orangegelben, glänzenden Nadeln aus, die noch einmal aus Alkohol umkrystallisirt werden:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	64.03	—	63.82 pCt.
H	4.82	—	4.35 -
N	14.53	14.94	14.89 -

fractionirten Krystallisation aus Alkohol unterworfen, als völlig einheitlich erwies, während aus einem Gemisch von 90 pCt. Naphtylamin und 10 pCt. Dinaphtylamin bei gleicher Behandlung Letzteres in den ersten Krystallanschlüssen fast quantitativ erhalten wurde; man muss daher annehmen, dass neben der Acetylirung des Naphtylamins noch eine zweite Einwirkung des Eisessigs auf das  $\beta$ -Naphtylamin im Sinne der Gleichung stattfindet:



<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 183, 228.

<sup>2)</sup> Für das aus Nitroso- $\beta$ -Naphtol dargestellte Nitro- $\beta$ -Naphtol geben Stenhouse und Groves (Ann. Chem. Pharm. 189, 158) den Schmelzpunkt  $96^\circ$  an; bei der Wiederholung ihrer Arbeit fand ich denselben nach einmaligem Umkrystallisiren allerdings ebenso, durch weiteres Umkrystallisiren wurde derselbe indess auf  $102$ — $103^\circ$  erhöht und stimmte somit mit dem Schmelzpunkt des aus Nitro- $\beta$ -Acetnaphtalid erhaltenen Nitronaphtols vollkommen überein.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XIV, 1810.

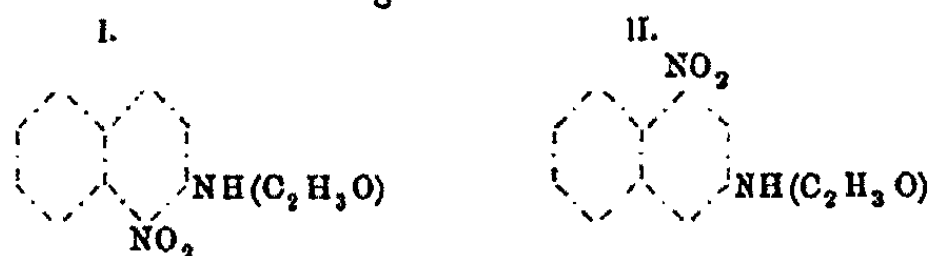
Das Nitronaphtylamin ist in Alkohol leicht, in heissem Wasser ziemlich, in kaltem kaum löslich. Es schmilzt bei 126—127° und scheidet sich aus seinen Lösungen in heissen, verdünnten Säuren beim Erkalten unverändert ab. Die Ausbeute betrug 85—90 pCt. der theoretischen.

**Diazotirung des Nitro- $\beta$ -Naphtylamins.** 1 Theil feingepulvertes Nitronaphtylamin wurde mit 10 Theilen concentrirter Schwefelsäure allmählich gut verrieben. Nachdem möglichst vollständige Lösung eingetreten war, wurden unter Abkühlung 2.5 Gewichtstheile Wasser zugefügt, und in den nun entstandenen dicken Brei von weissen Krystallnadeln des schwefelsauren Nitronaphtylamin — ebenfalls unter Abkühlung — salpetrige Säure eingeleitet. Es entstand eine rothe Lösung, welche allmählich in das 3—4fache Volum absoluten Alkohols eingetragen wurde. Die Diazoverbindung scheidet sich dabei in feinen, nach dem Trocknen seideglänzenden Nadeln ab. Beim Erwärmen obiger Mischung löst sie sich wieder; die Lösung wurde 15—20 Minuten gekocht, nach dem Erkalten filtrirt und mit wenig Wasser versetzt. Es schied sich zunächst etwas harzige Substanz ab, nach Entfernung derselben durch Filtration wurden auf weiteren Wasserzusatz schwach röthlich gefärbte Nadeln erhalten, die nach ein- bis zweimaligem Umkrystallisiren fast farblos waren, den Schmelzpunkt 58° und den Siedepunkt 303—304° zeigten.

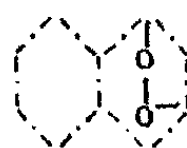
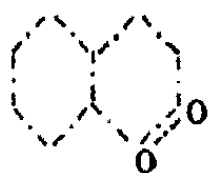
	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_7(NO_2)$
N	7.65	8.09 pCt.

Die erhaltene Substanz ist demnach  $\alpha$ -Nitronaphtalin. Um sie als solches noch besser zu identificiren, wurde sie der Reduction unterworfen. Das Reductionsprodukt gab sich durch seinen Geruch, die Neigung, nach dem Verdunsten seiner ätherischen Lösung längere Zeit flüssig zu bleiben, die violette Reaction mit salpetersäurehaltigem Alkohol und Salzsäure und den Schmelzpunkt 49° als  $\alpha$ -Naphtylamin unzweideutig zu erkennen. Durch Kochen mit Eisessig wurde es in die Acetylverbindung übergeführt, die in weissen, bei 156° schmelzenden Nadeln erhalten wurde. Die Ausbeute an Nitronaphtalin betrug 45 pCt. vom angewandten Nitronaphtylamin.

Die Nitrogruppe im Nitro- $\beta$ -Acetnaphtalid steht somit an einer  $\alpha$ -Stelle. Da nun aus der Oxydation des  $\beta$ -Naphtochinons zu Phtalsäure auch für das Nitro- $\beta$ -Acetnaphtalid die Stellung beider Substituenten in demselben Benzolkern folgt, so sind für dasselbe nur noch die beiden Formeln möglich:

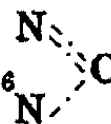


denen zwei für das  $\beta$ -Naphtochinon mögliche Formeln entsprechen:



Nach der ersten Formel wären die Verbindungen Ortho-, nach der zweiten Metasubstitutionsprodukte. Wir wissen nun, dass, wenn in einem Benzolkern eine Nitrogruppe und eine durch ein Säureradical substituirte Amidgruppe sich in der Orthostellung zu einander befinden, bei der Reduction unter Bildung der sogenannten Anhydrobasen Wasser abgespalten wird, während, wenn sich zwei solche Gruppen in der Meta- oder Parastellung befinden, die Reaction bei der Ueberführung der Nitro- in die Amidgruppe stehen bleibt. Unter der Voraussetzung, dass sich diese Gesetzmässigkeit auch auf die Benzolkerne des Naphtalins erstreckt, konnte eine Entscheidung zwischen den beiden obigen Formeln für das Nitro- $\beta$ -Acetnaphtalid getroffen werden. Ist die erste richtig, so war bei der Reduction die Bildung einer sauerstofffreien Base zu erwarten, während das Reductionsprodukt einer Verbindung von der zweiten Formel ein Amido-Acetnaphtalid sein sollte.

Der Versuch hat für die erste Formel entschieden:

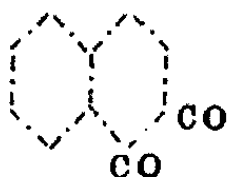
Salzsaures Aethenyl- $\alpha$ - $\beta$ -Naphtylendiamin,  
 $C_{10}H_6$    $CH_3$ , HCl. Feingepulvertes Nitro- $\beta$ -Acetnaphtalid

wurde mit dem 4fachen Gewicht Zinnchlorür verrieben und mit starker Salzsäure übergossen. Beim Erwärmen des Gemisches tritt eine ziemlich heftige Reaction ein, die dann von selbst in wenigen Minuten unter Bildung einer klaren Lösung beendigt ist. Beim Erkalten erstarrt dieselbe zu einem Krystallbrei von Nadeln eines Zinndoppelsalzes, das filtrirt, getrocknet, dann wieder in Wasser gelöst und mit Schwefelwasserstoff zersetzt wird. Aus der, vom Schwefelzinn filtrirten, schwach gelben Lösung scheidet sich das Chlorhydrat der Anhydrobase auf Zusatz von Salzsäure in feinen, weissen, beim Trocknen verfilzenden Nadeln ab, die noch einmal aus Wasser unter nachherigem Zusatz von Salzsäure umkrystallisirt wurden. Die Ausbeute lässt nichts zu wünschen übrig.

	Gefunden	Berechnet
C	65.54	65.91 pCt.
H	5.63	5.04 -
N	12.38	12.81 -
Cl	16.41	16.24 -
	<u>99.96</u>	<u>100.00 -</u>

Aus der wässrigen Lösung des Chlorhydrats fällt Salpetersäure weisse, Kaliumbichromat gelbe, in Wasser nicht lösliche Nadeln. Durch Uebersättigen mit Natronlauge und Ausschütteln mit Aether wurde die Base selbst als gelbes Oel, dessen Ueberführung in einen analysirbaren Zustand nicht versucht wurde, erhalten.

Die Bildung einer sauerstofffreien Base durch Reduction des Nitro- $\beta$ -Acetnaphtalid macht die Auffassung des  $\beta$ -Naphtochinons als  $\alpha$ - $\beta$ -Orthoderivat, nach welcher Hr. Prof. Liebermann demselben bereits neulich<sup>1)</sup>, sich auf dessen Aehnlichkeit mit dem Phenanthrenchinon stützend, die Formel:



zuertheilt hat, in hohem Grade wahrscheinlich.

Berlin. Organisches Laboratorium der Kgl. techn. Hochschule.

### 333. C. Liebermann: Ueber eine bequeme Darstellungsweise des $\alpha$ -Naphtochinons.

Gelegentlich meiner Mittheilung der Darstellung von  $\beta$ -Naphtochinon aus gewissen Azofarbstoffen<sup>2)</sup> des  $\beta$ -Naphtols habe ich darauf hingewiesen, dass man in der Bildung von  $\beta$ -Naphtochinon wahrscheinlich ein bequemes Mittel habe, Azofarbstoffe, welche durch Zusammenbringen von Diazokörpern mit  $\beta$ -Naphtol hergestellt sind, von solchen zu unterscheiden, in welchen  $\alpha$ -Naphtol zur Verwendung gelangt ist. Nachdem durch die vorstehende Untersuchung des Hrn. Jacobson sowie durch meine eigene über die Naphtochinonanilide die  $\alpha$ - $\beta$ -Stellung des  $\beta$ -Naphtochinons mit Sicherheit feststeht, schien es zwar nicht wahrscheinlich aber immerhin möglich, dass sich  $\beta$ -Naphtochinon auch aus Azo- $\alpha$ -naphtolfarbstoffen bilden könne, indem die Azogruppe in eine  $\beta$ -Stellung des  $\alpha$ -Naphtols eingriffe. Ich habe daher nachträglich einen Versuch in der Richtung angestellt, um zu erfahren, welches Chinon bei der Spaltung eines Azo- $\alpha$ -naphtolfarbstoffes entstehe. Als solchen wählte ich absichtlich das zu dem früher untersuchten  $\beta$ -Naphtolorange isomere Benzolsulfosäureazo- $\alpha$ -naphtol:  $\text{SO}_3\text{H} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4\text{N} \text{::} \text{NC}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{OH}(\alpha)$ . Der Versuch hat übrige

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 1315.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIV, 1315.

meine erste Meinung als völlig richtig bestätigt, indem das  $\alpha$ -Derivat  $\alpha$ -Naphtochinon ergeben hat.

Das Benzolsulfosäureazo- $\alpha$ -naphtolnatrium ( $\alpha$ -Naphtolorange) kommt zwar als Farbstoff nicht mehr im Handel vor, es lässt sich aber leicht in beliebigen Mengen nach dem bekannten Verfahren der Azofarben aus Sulfanilsäure und  $\alpha$ -Naphtol gewinnen. Das mit Kochsalz ausgefällte Alkalisalz des Farbstoffs krystallisirt leicht aus wenig heissem Wasser in schönen, scharlachrothen Nadeln. Die Reduktion geht mit Zinnchlorür und Salzsäure mit ausnehmender Leichtigkeit von Statten. Für die Gewinnung des zugehörigen Amidonaphtols kam genau dasselbe Verfahren zur Anwendung, welches ich S. 1311 dieses Jahrgangs der Berichte für die  $\beta$ -Verbindung empfohlen habe. Die Oxydation der Base zum Chinon liess sich ebenfalls nach dem dort benutzten Verfahren von Stenhouse und Groves gut ausführen. Die hellgelbliche Farbe des Niederschlags und der heftige Chinongeruch desselben unterscheidet die Substanz sofort vom  $\beta$ -Naphtochinon und lässt sie als  $\alpha$ -Naphtochinon erkennen. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Wasser, dem etwas Schwefelsäure und Bichromatlösung zugesetzt worden waren, erhält man die Verbindung in schönen gelben Nadeln sofort rein. Noch besser reinigt man sie durch Destillation im Wasserdampfstrom.

	Berechnet	Gefunden $C_{10}H_6O_2$
C	75.97	75.94 pCt.
H	4.15	3.79 -

Weiter wurde sie durch den Schmelzpunkt  $125^{\circ}$  identificirt. Durch Erwärmen mit einer salzsauren Lösung von Zinnsalz entsteht ein in prachtvollen, federbartartig gruppirten, weissen Nadeln krystallisirendes Hydrochinon.

Aus dem Farbstoff wurden gegen 40 pCt. der theoretischen Menge an  $\alpha$ -Naphtochinon erhalten, so dass man durch diese Reaction das bisher sehr schwer zugängliche Chinon jetzt leicht in grösseren Mengen darstellen kann.

Als bemerkenswerth geht aus allen diesen Versuchen noch eine grosse Regelmässigkeit bei der Substitution der Naphtalinderivate hervor, auf welche ich in einer demnächst in den Annalen zu publicirenden Arbeit zurückzukommen denke.

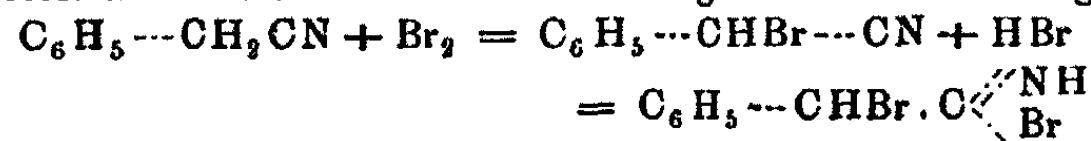
334. C. L. Reimer: Ueber die Einwirkung von Brom auf Benzylcyanid.

Zweite Mittheilung.

(Eingegangen am 28. Juli.)

Vor einiger Zeit habe ich mitgetheilt<sup>1)</sup>, dass bei der Einwirkung von Brom auf Benzylcyanid bei 160—180° Dicyanstilben entsteht, während nahezu alles Brom als Bromwasserstoff entweicht. Diese Reaktion ist aber keine glatte, insofern neben Dicyanstilben ein zweiter, krystallisirbarer, bromfreier Körper und ausserdem schwarze, amorphe Produkte in grosser Menge entstehen. Da die Reinigung des Dicyanstilbens hierdurch sehr erschwert wird, so habe ich die Einwirkung von Brom auf Benzylcyanid bei niedrigerer Temperatur untersucht, in der Hoffnung so vielleicht ein reineres Produkt zu erhalten. Es zeigte sich, dass bei 120—130° das Brom ebenfalls sehr vollständig absorbiert wird, dass aber hierbei keine Spur von Dicyanstilben gebildet wird, sondern bromhaltige Körper auftreten.

Es wurde, wie früher, ein Molekül Brom auf ein Molekül Benzylcyanid angewendet, und nach Zusatz des Broms in dem früher beschriebenen Apparat so lange erhitzt, als sich Bromwasserstoff entwickelte. Das Produkt ist eine schwerbewegliche, schwach röthlich gefärbte Flüssigkeit von sehr unangenehmem Geruch und beissendem Geschmack. Ihre Dämpfe erzeugen schon in sehr geringer Menge heftige Schmerzen in den Augen. Beim Stehen scheidet das Oel allmählig farblose Krystalle ab; viel rascher findet die Ausscheidung statt, wenn man Aether in grossem Ueberschuss zufügt. Man filtrirt nach mehrtägigem Stehen ab und wäscht mit Aether gut aus. Die Analyse der Krystalle ergab die Formel  $C_6H_7NBr_2$ . Es lag nahe, dieselben als eine Verbindung von Monobrombenzylcyanid mit Bromwasserstoff aufzufassen und ihre Entstehung durch die Gleichung:



auszudrücken. Das Verhalten des Körpers bestätigt im Allgemeinen diese Auffassung, ich will ihn daher Phenylbromacetimidbromid nennen.

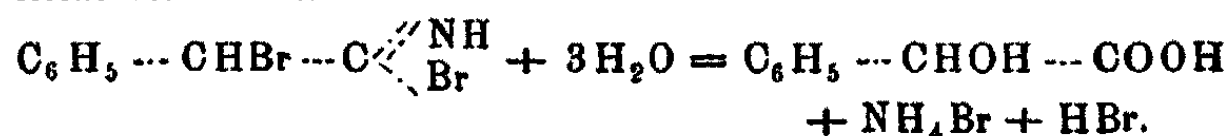
Dieser Körper ist in den meisten Lösungsmitteln äusserst schwer löslich, am leichtesten noch in kochendem Eisessig. Durch Wasser wird er schon bei gelindem Erwärmen unter Abspaltung von Bromwasserstoff und Bromammonium und Bildung eines braunen, dickflüssigen Harzes zersetzt; auch in heissem Alkohol löst er sich unter Zersetzung. Kalilauge zersetzt ihn schon bei gewöhnlicher Tempe-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 742.

ratur, ebenso Ammoniak. Mit letzterem nimmt er eine schön zinnoberrothe Färbung an, die beim Erwärmen in ein schmutziges Braun übergeht. Gegen Säuren ist der Körper dagegen viel beständiger als gegen Wasser; concentrirte Salzsäure und Eisessig verändern ihn auch beim Kochen nicht. Gegen 200° schmilzt er unter völliger Zersetzung und hinterlässt eine kohlige Masse.

In einem zugeschmolzenen Rohr mit concentrirter Salzsäure auf 150° erhitzt, lieferte der Körper neben Salmiak ein bromhaltiges Oel, das in kochendem Wasser sich löste und beim Erkalten wieder abgeschieden wurde. In kohlensaurem Natron löste es sich leicht unter Aufbrausen. Ich vermuthete daher Phenylbromessigsäure in Händen zu haben, doch gelang es mir nicht, dieselbe im reinen Zustande zu erhalten.

Anders verlief die Zersetzung des Phenylbromacetimidbromids beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 150°. Nach etwa 12-stündigem Erhitzen war fast alles in Lösung gegangen. Durch Ausschütteln mit Aether wurde der Lösung eine in Wasser sehr leicht lösliche Säure entzogen, welche die Eigenschaften und die Zusammensetzung der Mandelsäure zeigte. Die Entstehung derselben ist leicht verständlich:



Die Ausbeute an Phenylbromacetimidbromid beträgt nur gegen 15 pCt. des angewandten Benzylcyanids. Das Hauptprodukt der Einwirkung von Brom auf Benzylcyanid löst sich in dem zugesetzten Aether auf. Beim Abdestilliren des letzteren bleibt wiederum ein Oel zurück. Ich habe dasselbe nicht rein erhalten können, da es sich schon bei 150° zersetzt und nicht destillirbar ist. Sein Verhalten spricht jedoch dafür, dass es das Nitril der Phenylbromessigsäure ist, also nach der Gleichung:



entsteht. Der Körper spaltet nämlich sehr leicht Bromwasserstoff ab und liefert dann Dicyanstilben oder Derivate desselben.

Erhitzt man das Oel auf 160—170°, so findet reichliche Bromwasserstoffentwicklung statt und es bleibt eine Masse zurück, welche vollkommen dasselbe Aussehen hat, wie die durch Einwirkung von Brom auf Benzylcyanid bei 160—180° erhaltene. Aus derselben lässt sich auf die früher beschriebene Weise Dicyanstilben gewinnen, doch kann ich diese Methode nicht zur Darstellung grösserer Mengen empfehlen.

Viel glatter verläuft die Umwandlung des Phenylbromacetoneitrils, wenn man dasselbe in Alkohol löst und mit alkoholischem Cyankalium einige Stunden kocht. Es scheidet sich zunächst Brom-

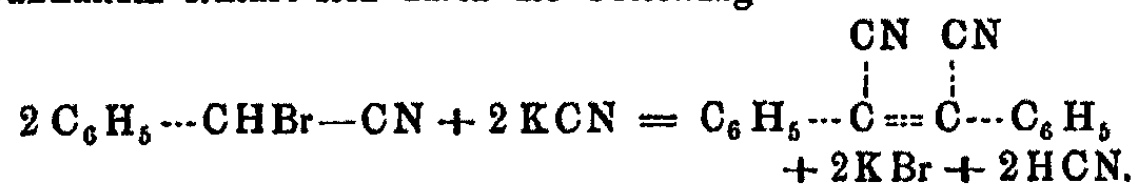




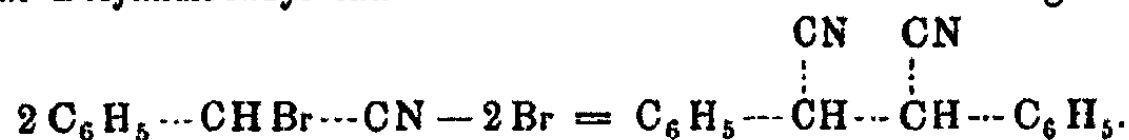
kalium ab, beim Erkalten bilden sich alsdann lange Nadeln oder auch Blättchen, die nur schwach gefärbt sind. Man filtrirt sie ab, wäscht zuerst mit Alkohol aus, dann mit Wasser, um Bromkalium zu entfernen, und krystallisirt aus siedendem Alkohol um. Der so gereinigte Körper wurde durch Analyse und Eigenschaften als Dicyanstilben erkannt.

Wendet man 1 Theil Cyankalium auf 3 Theile Phenylbromacetonitril an, so bleibt eine erhebliche Menge des letzteren unangegriffen, aber das erhaltene Dicyanstilben ist sehr rein. Nimmt man einen Ueberschuss von Cyankalium, so steigt die Ausbeute, es bildet sich aber neben Dicyanstilben ein zweiter krystallisirbarer Körper. Derselbe konnte mittelst Chloroform, in welchem er schwerer löslich ist, als Dicyanstilben, von diesem getrennt werden. Nach mehrfacher Krystallisation lag sein Schmelzpunkt bei  $214^{\circ}$ . Eine Analyse stimmte annähernd auf die Formel  $C_{16}H_{12}N_2$ . Ich vermuthete, dass hier Dicyandibenzyl vorliege, und versuchte dasselbe aus Dicyanstilben durch Reduktion mit Natriumamalgam darzustellen. In der That wurde hierbei ein Körper erhalten, der in seinen Eigenschaften die grösste Aehnlichkeit mit dem eben beschriebenen zeigte, nur lag der Schmelzpunkt ein wenig höher, bei  $218^{\circ}$ . Da auch die Analyse dieses Körpers die Formel  $C_{16}H_{12}N_2$  ergab, so liegt ohne Zweifel Dicyandibenzyl vor.

Die Bildung von Dicyanstilben aus Phenylbromacetonitril und Cyankalium erklärt sich durch die Gleichung:



Das Dicyandibenzyl entsteht ohne Zweifel nach der Gleichung:



In welcher Weise das Cyankalium bromentziehend wirkt, habe ich bis jetzt nicht feststellen können. Ich erinnere aber an eine ganz analoge Beobachtung, die Hr. Prof. Franchimont<sup>1)</sup> bereits vor Jahren gemacht hat. Er erhielt aus Phenylbromessigäther durch alkoholisches Cyankalium Dibenzyl dicarbonsäure.

Schliesslich bemerke ich noch, dass das von mir früher durch Einwirkung von Zink und Salzsäure erhaltene Reduktionsprodukt des Dicyanstilbens, welches damals bei der Analyse keine scharfen Zahlen geliefert hatte, ebenfalls Dicyandibenzyl zu sein scheint. Wenigstens habe ich dasselbe durch Umkrystallisiren aus Chloroform mit ganz

<sup>1)</sup> Diese Berichte V, 1048.

gleichen Eigenschaften (Schmelzpunkt  $218^{\circ}$ ) erhalten, wie das mit Natriumamalgam dargestellte Produkt.

Weit leichter noch als Cyankalium wirkt alkoholisches Kali auf das Phenylbromacetonitril ein. Die Einwirkung ist so heftig, dass der Alkohol ins Sieden geräth, wenn man nicht für Abkühlung sorgt. Indessen selbst bei sehr langsamem Zusatz des Kali zu der alkoholischen Lösung des Phenylbromacetonitrils konnte in dem Reaktionsprodukt kein Dicyanstilben nachgewiesen werden. Dagegen erhält man durch kurzes Kochen der Lösung, Verjagen des Alkohols unter Wasserzusatz und Ansäuern mit Salzsäure das früher beschriebene Stilbendicarbonsäureanhydrid in sehr erheblicher Quantität, welche bis zu 45 pCt. des angewandten Benzylcyanids beträgt. Es musste also offenbar zuerst Dicyanstilben gebildet worden sein, aber durch das alkoholische Kali schon in der Kälte eine Veränderung erlitten haben.

Direkte Versuche zeigten in der That, dass eine kalte alkoholische Lösung von Dicyanstilben durch alkoholisches Kali sofort verändert wird. Fügt man Wasser hinzu, so scheidet sich kein Dicyanstilben mehr aus, auf Zusatz von Salzsäure aber entsteht ein flockiger, gelber Niederschlag. Derselbe löst sich sehr leicht in heissem Alkohol und krystallisirt beim Erkalten in langen, gelben Nadeln. Sowohl die Eigenschaften, wie die Analyse dieses Körpers zeigten, dass er mit dem schon früher beschriebenen Stilbendicarbonimid identisch ist. Da dieses durch Kochen mit Alkalien sehr leicht in Stilbendicarbonsäureanhydrid übergeht, so erklärt sich hiermit die Bildung des letzteren aus Phenylbromacetonitril.

Das Stilbendicarbonimid hat die Eigenschaften einer schwachen Säure. Es löst sich in kaltem alkoholischen Kali sehr leicht auf und wird durch Säuren unverändert wieder ausgefällt. Auch habe ich durch Versetzen seiner alkoholischen Lösung mit etwas Ammoniak und Silbernitrat ein krystallisirbares Silbersalz erhalten.

In Folge der leichten Veränderlichkeit des Dicyanstilbens durch Alkalien gelingt seine Reduktion durch Natriumamalgam nur in saurer Lösung.

Bei der Einwirkung von Brom auf Benzylcyanid bei  $160-180^{\circ}$  bildet sich neben Dicyanstilben noch ein zweiter bromfreier Körper. Man isolirt ihn am leichtesten, indem man das Reaktionsprodukt so lange mit kaltem Benzol behandelt, bis alle schwarzen Produkte gelöst sind. Es bleibt dann ein orangegelbes Pulver zurück, welches man durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol, bei kleineren Mengen besser aus Benzol reinigt. Die Ausbeute an diesem Körper ist sehr verschieden, beträgt aber meist weniger als 5 pCt. des angewandten Benzylcyanids. Im reinen Zustand stellt er schön goldgelbe,

seidenglänzende Nadeln dar, die bei  $242^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzen und bei weiterem Erhitzen ausserordentlich viel Kohle hinterlassen. Die empirische Formel des Körpers ist  $C_8H_5N$ , er ist also isomer mit dem Dicyanstilben.

Um etwas Näheres über die Constitution dieses Körpers zu ermitteln, versuchte ich ihn in eine Säure zu verwandeln. Es gelingt dies nur durch mehrtägiges Kochen mit sehr concentrirtem alkoholischen Kali, wobei Ammoniak sich entwickelt. Beim Abdestilliren des Alkohols scheidet sich ein in kaltem Wasser schwer lösliches Kaliumsalz aus, aus welchem durch Salzsäure die Säure abgeschieden wurde. Dieselbe war noch stickstoffhaltig und gab bei der Analyse Zahlen, die annähernd auf die Formel  $C_{14}H_{10} \begin{matrix} \text{CN} \\ \text{COOH} \end{matrix}$  stimmten, aber zugleich zeigten, dass die Säure jedenfalls noch nicht rein war. Der Schmelzpunkt derselben lag bei  $222^{\circ}$ . Sie ist unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf  $150^{\circ}$  ging die Säure in einen indifferenten Körper über, der aus Alkohol in feinen, gelben Nadeln krystallisirte und ebenfalls Stickstoff enthielt. Aus Mangel an Material habe ich diese Untersuchung nicht fortsetzen können.

Ich beschreibe hier endlich noch ein Nitroderivat des Stilbendicarbonsäureanhydrids. Das Anhydrid löst sich in kalter rauchender Salpetersäure ungemein leicht auf. Beim Eingiessen der Lösung in Wasser scheidet sich ein gelblicher, flockiger Niederschlag aus. Derselbe ist unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol, etwas leichter in Eisessig, sehr leicht in Chloroform. Er konnte aber aus keinem Lösungsmittel krystallisirt erhalten werden. Beim Verdunsten seiner Lösung in Chloroform bleibt er als ein durchsichtiger Firniss zurück. Bei  $73^{\circ}$  wird der Körper weich, ohne indess wirklich zu schmelzen, beim Erkalten wird er wieder hart und spröde wie Siegelack. Die Analyse führte zu der Formel  $C_{16}H_8O_3(NO_2)_2$ , der Körper ist daher als Dinitrostilbendicarbonsäureanhydrid zu bezeichnen.

In Alkalien, auch in Ammoniak löst sich das Anhydrid sehr leicht. Ein Imid daraus zu erhalten, gelang nicht, da es beim Erhitzen mit Ammoniak nur braune, harzige Massen liefert. Das Baryumsalz ist in Wasser fast unlöslich.

Durch Kaliumpermanganat wird das Anhydrid in alkalischer Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt. Es entsteht hierbei Paranitrobenzoësäure, welche durch ihren Schmelzpunkt ( $233^{\circ}$ ) und die Analyse identificirt werden konnte. Ortho- und Metanitrobenzoësäure liessen sich nicht nachweisen, es sind also beide Nitrogruppen in der Parastellung anzunehmen.

Durch Kochen mit Zinnchlorür wurde das Dinitrostilbendicarbonanhydrid reducirt. Es bildete sich ein ziemlich schwer lösliches Zinn-doppelsalz, welches, auf die gewöhnliche Methode mit Schwefelwasserstoff, dann mit essigsaurem Ammoniak behandelt, eine Amidosäure lieferte. Dieselbe ist in allen von mir angewandten Lösungsmitteln unlöslich, wird aber von Alkalien sowohl wie von starken Säuren leicht unter Bildung von Salzen gelöst. Aus alkalischen Lösungen wird sie durch Essigsäure als ein äusserst feines, gelbes Pulver abgeschieden, bei längerem Stehen scheiden sich noch in geringer Menge kleine Blättchen aus, die unter dem Mikroskop als achteckige Tafeln erscheinen.

Bei der Analyse lieferte die Säure keine scharfen Zahlen, wohl weil sie noch nicht ganz rein war. Dieselben zeigten aber, dass jedenfalls kein Anhydrid, sondern eine Säure vorlag, und zwar wahrscheinlich eine Diamidodibenzylidicarbonsäure. Der Schmelzpunkt der Säure lag bei  $280^{\circ}$ .

Leiden, Universitätslaboratorium.

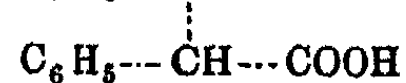
### 335. C. L. Reimer: Ueber zwei isomere Dibenzylidicarbonsäuren.

(Eingegangen am 28. Juli.)

Vor längerer Zeit hat Hr. Prof. Franchimont<sup>1)</sup> eine Säure beschrieben, welche durch Einwirkung von Cyankalium auf Phenylbromessigäther entsteht und der er die Formel



zuschrieb. Er hat dieselbe deshalb als Dibenzylidicarbonsäure oder



Diphenylbernsteinsäure bezeichnet. Andererseits habe ich<sup>2)</sup> durch Verseifung von Dicyanstilben einen Körper von der Zusammensetzung  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_3$  erhalten, welcher als inneres Anhydrid einer Stilben-

dicarbonsäure, d. h. als  $\text{C}_6\text{H}_5\text{---}\overset{\text{C}_6\text{H}_5}{\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{C}}}\text{---CO}$ , aufzufassen ist. Die

Theorie machte es also sehr wahrscheinlich, dass das Stilbendicarbonanhydrid durch nascirenden Wasserstoff in die Franchimont'sche Säure übergeführt werden würde. Der Versuch zeigte, dass in der That diese Säure gebildet wird, daneben aber, meist in überwiegender Menge, eine zweite Säure entsteht, welche mit jener isomer ist.

Die Reduktion des Stilbendicarbonanhydrids wurde durch Erwärmen der stark verdünnten alkalischen Lösung mit Natriumamalgam

<sup>1)</sup> Diese Berichte V, 1048; Bull. d. l. soc. chim. 1878, S. 105.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIII, 742.

bewirkt. In saurer, alkoholischer Lösung fand keine merkliche Einwirkung statt. Zur vollständigen Reduktion von 10 g Stilbendicarbonsäureanhydrid sind etwa 400 g 3procentigen Natriamalgams erforderlich. Nach Beendigung der Reaktion wird die Flüssigkeit mit Salzsäure genau neutralisirt und mit Chlorbaryum versetzt. Hierbei scheidet sich das Baryumsalz der einen Säure grösstentheils aus, während das der anderen vollständig gelöst bleibt. Aus den Baryumsalzen werden die Säuren durch Salzsäure abgeschieden.

#### $\alpha$ -Dibenzylidicarbonsäure.

Die aus dem schwerlöslichen Baryumsalz erhaltene Säure löst sich wenig in kaltem, etwas leichter in siedendem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Eisessig, Benzol. Sie krystallisirt aus Wasser bei langsamer Ausscheidung in harten, dicken Prismen, welche 1 Molekül Krystallwasser enthalten; aus verdünnter Essigsäure erhält man sie in feinen, langen Nadeln, aus Benzol in grossen, rautenförmigen Tafeln, ebenso aus Aether. Die wasserhaltige Säure schmilzt bei  $183^{\circ}$ , wird dann sogleich wieder fest und schmilzt zum zweiten Mal bei  $222^{\circ}$ . Hierbei geht sie in ihr Anhydrid,  $C_{16}H_{12}O_3$ , über, eine amorphe, gelbliche, tief grün fluorescirende Masse, welche sich mit Wasser langsam wieder zu der Säure verbindet. Bei vorsichtigem Erhitzen lässt sich das Anhydrid unzersetzt sublimiren. In kaltem Chloroform löst es sich leicht und bleibt beim Verdunsten krystallinisch zurück.

Die Salze der Säure sind meist schwerlöslich, selbst das Kalium- und Ammoniumsalz lösen sich nicht leicht in kaltem Wasser. Das Calcium-, Baryum- und Zinksalz werden aus der Lösung des Ammoniumsalzes durch die entsprechenden Metallsalze als weisse, krystallinische Niederschläge gefällt, welche in Wasser nur wenig löslich sind, von kochender, verdünnter Essigsäure aber ziemlich leicht gelöst werden. Beim Erkalten scheiden sie sich, falls nicht zu viel Essigsäure zugegen ist, unverändert aus. Das Blei-, Silber- und Kupfersalz sind nahezu unlöslich.

Die Eigenschaften und die Zusammensetzung dieser Säure stimmen vollständig mit denen von Franchimont's Dibenzylidicarbonsäure überein, so dass über die Identität beider Säuren kein Zweifel bestehen kann.

#### $\beta$ -Dibenzylidicarbonsäure.

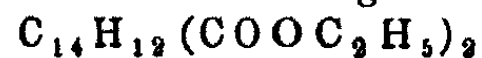
Versetzt man die von dem schwerlöslichen Baryumsalz abfiltrirte Flüssigkeit mit Salzsäure, so fällt ein gelatinöser, weisser Niederschlag. Durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol erhält man daraus kleine Nadeln, welche bei  $229^{\circ}$  schmelzen. Dieselben sind unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Benzol und Eisessig, leichter in

Alkohol. Die Analyse zeigte, dass diese Säure ebenfalls die Formel  $C_{16}H_{14}O_4$  besitzt.

Von den Salzen der Säure sind das Kalium-, Ammonium-, Calcium- und Baryumsalz leicht löslich, das Silber- und Kupfersalz sehr schwer löslich.

#### Aether der Dibenzyl dicarbonsäuren.

Beide Säuren werden durch Erwärmen ihrer alkoholischen Lösung mit Schwefelsäure leicht ätherificirt, und zwar entstehen hierbei ihre neutralen Aether, deren Zusammensetzung der Formel



entspricht:

$\alpha$ -Dibenzyl dicarbonsäureäthyläther. Silberglänzende Nadeln, sehr leicht löslich in Alkohol. Schmelzpunkt  $84-85^\circ$ .

$\beta$ -Dibenzyl dicarbonsäureäthyläther. Kleine, glanzlose Nadeln, leicht löslich in heissem, wenig in kaltem Alkohol. Schmelzpunkt  $136^\circ$ .

Beide Aether lassen sich bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimiren.

Ein saurer Aether der  $\alpha$ -Dibenzyl dicarbonsäure ist bereits von Franchimont durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung der Säure erhalten worden.

Aus  $\beta$ -Dibenzyl dicarbonsäure konnte ich nach derselben Methode keinen Aether erhalten. Als die Lösung dann auf  $100^\circ$  im zugeschmolzenen Rohr erhitzt wurde, resultirte ein Gemenge von neutralem Aether und freier Säure.

#### Nitroderivate der Dibenzyl dicarbonsäuren.

$\alpha$ -Dibenzyl dicarbonsäure löst sich in kalter, rauchender Salpetersäure leicht auf. Beim Eingiessen der Lösung in Wasser entsteht eine milchige Trübung, später setzt sich eine dickflüssige, harzige Masse ab, welche beim Trocknen fest und spröde wird. In kochendem Wasser löst sie sich ziemlich leicht und scheidet sich beim Erkalten wieder als Oel aus. Leicht löst sie sich in Alkohol und Essigsäure. Die Zusammensetzung der bei  $100^\circ$  getrockneten Substanz entsprach der Formel  $C_{16}H_{12}O_4(NO_2)_2$ . Ueber Schwefelsäure getrocknet, hält sie noch 1 Molekül Wasser zurück. Die wasserhaltige Säure schmilzt über  $100^\circ$  allmählich, wird bei  $150^\circ$  wieder fest und schmilzt zum zweiten Mal bei  $226^\circ$ .

$\beta$ -Dibenzyl dicarbonsäure wird von kalter, rauchender Salpetersäure ebenfalls leicht nitriert, löst sich aber nur zum kleinen Theil darin auf. Das Produkt ist unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol. Schmelzpunkt  $242^\circ$ . Die Analyse führte ebenfalls zu der Formel  $C_{16}H_{12}O_4(NO_2)_2$ .

### Ueberführung der Dibenzyl dicarbonsäuren in einander.

Die beiden, in ihren Eigenschaften, wie man sieht, total verschiedenen Dibenzyl dicarbonsäuren gehen unter gewissen Bedingungen leicht in einander über. Erhitzt man  $\alpha$ -Dibenzyl dicarbonsäure einige Stunden mit Salzsäure auf  $200^{\circ}$ , so verwandelt sie sich vollständig in  $\beta$ -Dibenzyl dicarbonsäure. Erhitzt man andererseits die letztere mit überschüssigem Barytwasser auf  $200^{\circ}$ , so geht sie in die  $\alpha$ -Säure über, deren Baryumsalz sich grösstentheils krystallinisch ausscheidet. Ferner liefert die  $\beta$ -Säure, wenn sie bis zum Schmelzen erhitzt wird, ein Produkt, welches in seinen Eigenschaften vollkommen dem Anhydrid der  $\alpha$ -Säure gleicht und beim Kochen mit Wasser diese Säure, oft in vollkommener Reinheit, liefert.

### Verhalten der Säuren beim Erhitzen mit Kalk und gegen Oxydationsmittel.

Durch Destillation von  $\alpha$ -Dibenzyl dicarbonsäure mit Kalk hat Franchimont Dibenzyl und Stilben erhalten.

Aus  $\beta$ -Dibenzyl dicarbonsäure erhielt ich bei derselben Operation ebenfalls ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen, aus welchem durch Krystallisation aus Alkohol leicht reines Stilben (Schmelzpunkt  $124^{\circ}$ ) erhalten werden konnte. Das Dibenzyl gab sich in dem Destillat schon durch seinen charakteristischen Geruch zu erkennen; es konnte aber nur in geringer Menge isolirt werden, und zwar erst nachdem das beigemengte Stilben durch Brom ausgefällt war. Sein Schmelzpunkt lag bei  $52^{\circ}$ . Endlich war noch ein leichtflüchtiger Kohlenwasserstoff von benzolartigem Geruch zugegen, der höchstwahrscheinlich Toluol war. Zu einer genauen Siedepunktsbestimmung reichte die erhaltene Menge nicht aus.

Es liefern also beide Säuren dieselben Kohlenwasserstoffe, nämlich Dibenzyl und dessen Zersetzungsprodukte.

Beide Säuren sind sehr schwer oxydirbar: Chromsäuremischung und Kaliumpermanganatlösung greifen sie auch bei längerem Kochen kaum an. Beim Erhitzen der alkalischen Lösungen mit Permanganat auf  $200^{\circ}$  findet allerdings Reduktion des letzteren statt, indess bleibt immer noch ein grosser Theil der Säuren unangegriffen. Am besten gelingt die Oxydation durch Chromsäure in Eisessig. In dieser Beziehung gleichen die Säuren also vollkommen dem Dibenzyl, welches nach der Angabe von Leppert<sup>1)</sup> ebenfalls nur durch Chromsäure in Eisessig oxydirbar ist. Aus  $\beta$ -Dibenzyl dicarbonsäure habe ich bei der Oxydation nur Benzoësäure erhalten können; die  $\alpha$ -Säure lieferte ebenfalls Benzoësäure, daneben aber eine in Wasser unlösliche, in

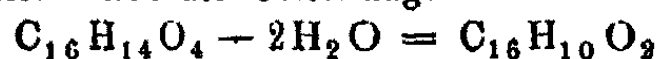
<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 14.

Alkohol lösliche Säure, welche in laugen Nadeln krystallisirt und schon unter Wasser schmilzt. Eine genauere Untersuchung dieser Säure war wegen Mangel an Material leider noch nicht möglich.

Ein analoges Verhalten zeigen die Dinitrodibenzyl dicarbonsäuren gegen Chromsäure in Eisessig. Die  $\beta$ -Säure gab anscheinend nur Paranitrobenzoesäure neben unveränderter Substanz, die  $\alpha$ -Säure lieferte Paranitrobenzoesäure und eine zweite, in Wasser unlösliche, in Alkohol sehr schwerlösliche Säure.

#### Verhalten der Dibenzyl dicarbonsäuren gegen Schwefelsäure.

Erhitzt man  $\beta$ -Dibenzyl dicarbonsäure mit concentrirter Schwefelsäure, so löst sie sich bei 130—140° ohne Gasentwicklung auf. Giesst man die Lösung in Wasser, so fällt ein schmutzig weisser, flockiger Niederschlag, der aus Alkohol in farblosen, glänzenden, zugespitzten Prismen krystallisirt. Dieselben schmelzen bei 202° und zersetzen sich bei höherem Erhitzen unter reichlicher Kohleabscheidung. Die Analyse führte zu der Formel  $C_{16}H_{10}O_2$ ; die Entstehung dieses Körpers kann also durch die Gleichung:



ausgedrückt werden. Ich will diesen Körper Dibenzyl dicarbonid nennen. Derselbe ist unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol. Von Ammoniak und verdünnten Alkalien wird er nicht angegriffen; beim Kochen mit concentrirter Kalilauge verwandelt er sich in ein weisses Pulver, das sehr schwerlöslich in Alkohol, leicht löslich in Chloroform ist. Ich habe dasselbe noch nicht näher untersucht.

$\alpha$ -Dibenzyl dicarbonsäure löst sich in concentrirter Schwefelsäure bei vorsichtigem Erhitzen unverändert auf, bei höherer Temperatur liefert sie ebenfalls Dibenzyl dicarbonid.

#### Verseifung von Dicyandibenzyl.

In der vorhergehenden Mittheilung habe ich ein Reduktionsprodukt des Dicyanstilbens beschrieben, welches die Zusammensetzung des Dicyandibenzyls besitzt. Um zu erfahren, ob dieser Körper wirklich Dicyandibenzyl sei, habe ich eine Säure daraus darzustellen versucht. Beim Kochen mit alkoholischem Kali lieferte der Körper neben harzigen Produkten nur geringe Mengen einer in Wasser löslichen Säure, welche nicht rein erhalten werden konnte. Besser gelang die Verseifung durch Erhitzen mit Salzsäure auf 200°. Hierbei erhielt ich eine Säure, welche alle Eigenschaften der  $\beta$ -Dibenzyl dicarbonsäure besass.

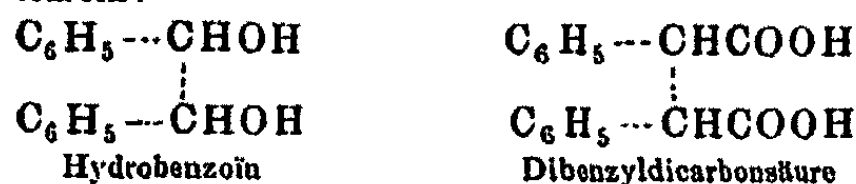
Man darf hieraus natürlich nicht ohne weiteres schliessen, dass  $\beta$ -Dibenzyl dicarbonsäure die dem Dicyandibenzyl correspondirende



Säure ist, da ja  $\alpha$ -Dibenzyl dicarbonsäure durch Salzsäure bei 200° in die isomere  $\beta$ -Säure übergeführt wird.

#### Constitution der Dibenzyl dicarbonsäuren.

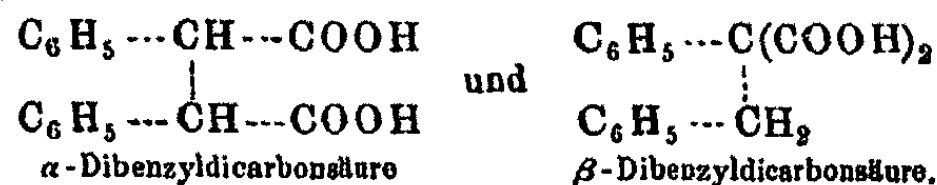
Die durch die Theorie nicht vor auszusehende Entstehung zweier isomerer Säuren bei der Reduktion der Stilbendicarbonsäure erinnert sehr an die gleichzeitige Entstehung zweier Hydrobenzoïne aus Benzaldehyd, Stilbenbromid u. s. w., welche durch die schönen Versuche von Zincke <sup>1)</sup> und seinen Mitarbeitern dargethan ist. Die nahen Beziehungen zwischen Hydrobenzoïn und Dibenzyl dicarbonsäure sind aus den Formeln:



ersichtlich. Zincke hält es für wahrscheinlich, dass die beiden Hydrobenzoïne physikalisch isomer seien, lässt aber auch die Formeln



als möglich zu. Bei den Dibenzyl dicarbonsäuren hat die Annahme einer physikalischen Isomerie sehr wenig Wahrscheinlichkeit, da dieselben nicht nur ganz verschiedene Salze, Aether und Nitroderivate liefern, sondern auch bei der Oxydation und beim Erhitzen mit Schwefelsäure ein etwas verschiedenes Verhalten zeigen. Die relativ grösste Uebereinstimmung mit den Thatsachen bieten einstweilen die Formeln:



Dieselben erklären, dass beide Säuren beim Erhitzen mit Kalk Dibenzyl und bei der Oxydation Benzoësäure liefern, vielleicht auch die Bildung identischer Produkte beim Erhitzen mit Schwefelsäure. Dass die erste der obigen Formeln der  $\alpha$ -Säure zukommt, halte ich deswegen für wahrscheinlich, weil erstens durch Einwirkung von Cyankalium auf Phenylbromessigäther nur  $\alpha$ -Säure erhalten worden ist, und zweitens diese Säure, insofern sie ein Anhydrid bildet, eine grössere Aehnlichkeit mit der Stilbendicarbonsäure zeigt, als die  $\beta$ -Säure. Hiernach wäre die  $\alpha$ -Säure als Diphenylbernsteinsäure, die  $\beta$ -Säure als Diphenylisobernsteinsäure aufzufassen. Indess bedarf diese Annahme noch einer direkteren, experimentellen Bestätigung.

<sup>1)</sup> Diese Berichte IV, 841; VII, 1709; VIII, 798; X, 999; XI, 72.

Die Kenntniss der Constitution der Dibenzylcarbonsäuren scheint mir namentlich deshalb von Interesse, weil dieselben in ihrem Verhältniss zu einander eine unverkennbare Analogie mit der Maleinsäure und Fumarsäure zeigen. Maleinsäure geht bekanntlich beim Erhitzen mit Salzsäure in Fumarsäure über, ebenso  $\alpha$ -Dibenzylcarbonsäure in  $\beta$ -Säure. Fumarsäure zerfällt beim Erhitzen in Maleinsäureanhydrid und Wasser, ebenso  $\beta$ -Dibenzylcarbonsäure in das Anhydrid der  $\alpha$ -Säure und Wasser. Hiernach ist es nicht unwahrscheinlich, dass die Isomerie in beiden Fällen auf einem analogen Unterschied in der Constitution beruht.

In neuerer Zeit hat Fittig die Isomerie der Fumar- und Maleinsäure durch die Annahme zweiwerthiger Kohlenstoffatome zu erklären versucht. Nach dieser Theorie sollte man erwarten, dass die Stilbendicarbonsäure, welche als Diphenylmaleinsäure (oder auch Fumarsäure) aufzufassen ist, gleichfalls unter gewissen Bedingungen in eine isomere Säure übergeführt werden könne. Dies ist mir aber nie gelungen trotz zahlreicher Versuche, in welchen Stilbendicarbonsäureanhydrid resp. Stilbendicarbonsäureäthyläther mit Salzsäure, Bromwasserstoff, Brom, Jod, Barytwasser auf 200° und darüber erhitzt wurde. Da hingegen die beiden Dibenzylcarbonsäuren so leicht in einander übergehen, so sprechen meine Versuche offenbar nicht zu Gunsten der Fittig'schen Theorie; sie machen es vielmehr wahrscheinlich, dass molekulare Umlagerungen bei den Derivaten der Fumar- und Maleinsäure in grösserer Anzahl vorkommen, als bisher angenommen wurde. Wenn durch Reduktion von Stilbendicarbonsäureanhydrid zwei isomere Säuren entstehen, was nur durch Umlagerung erklärbar ist, so darf man auch bei der Ueberführung von Fumarsäure in Bernsteinsäure eine Umlagerung voraussetzen. Wenn ferner die Diphenylbernsteinsäure durch Salzsäure in eine isomere Säure übergeht, so ist es denkbar, dass auch die Dibrombernsteinsäure durch den bei ihrer Bildung aus Bernsteinsäure freiwerdenden Bromwasserstoff eine Umlagerung erfährt, dass die sogenannte, gewöhnliche Dibrombernsteinsäure in Wahrheit Dibromisobernsteinsäure ist. Auf eine weitere Discussion dieser Frage verzichte ich hier; die Entscheidung kann nur das Experiment bringen. Vor Allem scheint es mir geboten, die Bromderivate der Isobernsteinsäure einer genauen Untersuchung zu unterziehen.

Leiden, Universitätslaboratorium.

**336. J. Skalweit: Ueber das specifische Gewicht des Nicotins und sein Verhalten gegen Wasser.**

(Eingegangen am 1. August.)

Die Angaben über das specifische Gewicht des Nicotins gehen weit auseinander — eine Thatsache, welche um so auffallender ist, als über dieses Alkaloid eine grosse Reihe eingehender Arbeiten und Abhandlungen existirt.

Gorup-Besanez: Lehrb. der organ. Chemie, 1876, S. 696, giebt das specifische Gewicht des Nicotins zu 1.048 an, ebenso Fittig in Wöhler's Grundriss der organ. Chemie, 1872, S. 403, und Dragendorff: „Die Gerichtl. chem. Ermittlung von Giften“, 1876, S. 245.

A. Naquet: Principes de Chemie, 1867, Tome II, p. 455, dagegen normirt dasselbe zu 1.033 bei 4° und befindet sich hierbei in Uebereinstimmung mit J. Gottlieb, Lehrb. der pharm. Chemie, 1859, II, S. 415.

Herm. Hager endlich findet für reines Nicotin 1.022—1.024 (Manuale pharm. II, S. 417).

Da ich in den letzten Jahren viele hundert Nicotinbestimmungen auszuführen hatte und in Folge von Arbeiten mittelst eines von Ernst Wenderoth erfundenen Apparats<sup>1)</sup> zur Nachfermentation des Tabaks grosse Mengen Nicotin erhielt, habe ich unter anderen Arbeiten — welche in nächster Zeit in den Annalen der Chemie zum Abdruck gelangen werden — auch das specifische Gewicht des reinen Nicotins genau festgestellt.

Dasselbe weicht von allen bisher darüber veröffentlichten Zahlen sehr erheblich ab und beträgt bei 15° C. nur 1.0111.

Mit Wasser gemischt, nimmt das Gewicht aber nicht wie bei den meisten anderen Flüssigkeiten, die schwerer als Wasser sind, ab, sondern zu. Es tritt unter heftiger Erwärmung eine Volumenverminderung ein.

So hat

eine Misch. von 100g Nicotin mit 5g Wasser ein spec. Gew. von 1.017,	
- - - - - 10g	- - - - - 1.024,
- - - - - 20g	- - - - - 1.030,
- - - - - 30g	- - - - - 1.034,
- - - - - 40g	- - - - - 1.037,
- - - - - 50g	- - - - - 1.040,
- - - - - 60g	- - - - - 1.038,
- - - - - 70g	- - - - - 1.033.

<sup>1)</sup> Dieser Apparat ist auf der diesjährigen internationalen und forstwirtschaftlichen Ausstellung zu Hannover mit der höchsten Auszeichnung, mit der grossen goldenen Medaille, prämiirt.

Nicotin zeigt somit ein ähnliches physikalisches Verhalten wie Essigsäure, welche ihr specifisches Gewicht ebenfalls durch Zuzusatz von Wasser von 1.0553 bis auf 1.0748 erhöht und erst durch Hinzufügen von 60 pCt. Wasser zu ihrem ursprünglichen Gewicht herabsinkt.

Eine so interessante Erscheinung fordert zu der Vermuthung heraus, dass wahrscheinlich eine ganze Reihe von Körpern nach dieser Richtung ungeprüft geblieben sind.

Schon jetzt kann ich mittheilen, dass Coniin ebenfalls sein specifisches Gewicht durch Wasserzusatz erniedrigt. Die geringen Mengen, welche mir von diesem Körper zur Verfügung standen, verhindern mich jedoch heute schon die bestimmten Verhältnisszahlen anzugeben.

Selbstverständlich wurde das verwandte Nicotin resp. Coniin vor den Versuchen genau analysirt und der Wirkungswerth gegen Normal-schwefelsäure festgestellt. Erst als dadurch die absolute Reinheit festgestellt war, wurden die Mischungen mit Wasser verdünnt, abgekühlt und gewogen.

Hannover, Juli 1881.

### 337. Robert Behrend: Einwirkung von Sulfurylchlorid auf salzsaures Dimethylamin.

(Eingegangen am 2. August.)

In einer früheren Mittheilung<sup>1)</sup> hatte ich die Erwartung ausgesprochen, dass sich bei der Einwirkung von 1 Molekül Sulfurylchlorid auf 2 Moleküle Dimethylamin ein Sulfonchlorid  $\text{SO}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{Cl} \end{array} \right.$  bilden würde. In der That entsteht neben einem Krystallgemenge von salzsaurem Dimethylamin und einem schwefelhaltigen Körper, welche ich bis jetzt nicht zu trennen vermochte, eine geringe Menge eines gelblichen Oeles, welches im Allgemeinen die Eigenschaften des später zu beschreibenden Sulfonchlorids zeigt. Die geringe Menge des Oeles gestattete jedoch keine eingehendere Untersuchung. Grössere Mengen des Körpers erhält man, wenn man 1 Molekül Sulfurylchlorid mit 1 Molekül salzsaurem Dimethylamin am Rückflusskühler erwärmt, bis die Entwicklung von Salzsäure, welcher stets schweflige Säure beigemischt ist, nachlässt. Es hinterbleibt nach Beendigung der Reaction ein gelbliches Oel von eigenthümlichem, zu Thränen reizendem Geruch, und ein noch nicht untersuchter, krystallinischer, schwefelhaltiger Körper. Die relativen Ausbeuten an beiden Körpern sind

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 722.

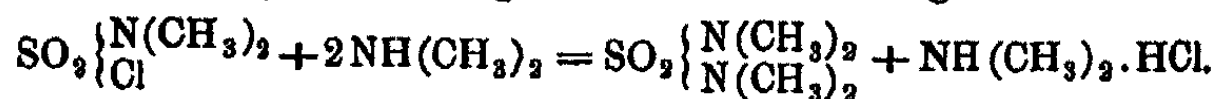
sehr verschieden; ich habe zuweilen fast ausschliesslich das Oel, zuweilen den festen Körper erhalten, obgleich ich unter anscheinend genau gleichen Versuchsbedingungen arbeitete. — Das Oel wurde mit Aether aufgenommen, mit Wasser und kohlensaurem Natron gewaschen und entsäuert und im Vacuum getrocknet. Beim Destilliren ging das Oel trotz theilweiser Zersetzung constant zwischen 183° bis 187° über, dann trat völlige Zersetzung des Rückstandes ein. Nachdem das stark salzsaure Destillat wieder entsäuert und gewaschen war, gab eine zweite Destillation dasselbe Resultat. Nach nochmaliger Reinigung erhielt ich ein farbloses Produkt, welches völlig neutral reagirte, schwerer war als Wasser, unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien, und von letzteren nur wenig angegriffen wurde.

Die Analyse ergab folgende Zahlen, welche ziemlich nahe auf das erwartete Sulfonchlorid  $\text{SO}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{Cl} \end{array} \right\}$  stimmen, wenn man die beim Destilliren stets eintretende Zersetzung berücksichtigt.

	Berechnet für $\text{SO}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{Cl} \end{array} \right\}$	Gefunden	
C	16.72	15.58	15.41 pCt.
H	4.18	4.87	4.88 -
S	22.30	22.38	— -
Cl	24.74	25.28	— -
N	9.76	10.56	— -

Ob nun wirklich das erwartete Sulfonchlorid vorlag, musste ein Versuch sofort entscheiden.

Dasselbe musste nämlich bei der Einwirkung auf Dimethylamin das Tetramethylsulfamid<sup>1)</sup> geben nach der Gleichung:

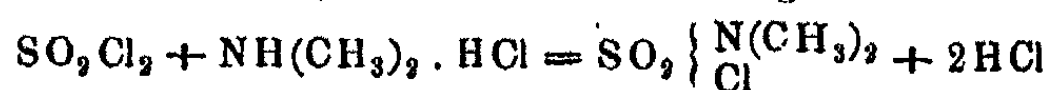


Es wurde daher das Oel mit Dimethylamin in Chloroformlösung zusammengebracht. Das sofort sich ausscheidende salzsaure Dimethylamin wurde abfiltrirt und das Filtrat durch Destillation vom Chloroform befreit. Der Rückstand schied beim Umkrystallisiren die für das Tetramethylsulfamid charakteristischen Tafeln aus, welche auch durch ihre Löslichkeitsverhältnisse und Schmelzpunkt (73°), sowie ihre grosse Sublimationsfähigkeit auf den genannten Körper hinwiesen. Die Analyse ergab:

	Berechnet für $\text{SO}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array} \right\}$	Gefunden
S	21.05	21.11 pCt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 722.

Es war somit in der That bei der Einwirkung von Sulfurylchlorid auf salzsaures Dimethylamin nach der Gleichung:



das Dimethylaminsulfonchlorid entstanden.

Mit dem weiteren Studium der Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Amine der fetten Reihe und besonders mit der Untersuchung der entstehenden Sulfonchloride bin ich beschäftigt.

Leipzig, Physikalisch-Chemisches Institut.

### 338. R. T. Plimpton: Ueber die Einwirkung von tertiären Aminen auf Acetylendibromür.

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

Durch die von C. F. Roth veröffentlichte Notiz über Hexamethyltrimethyldiaminbromür (diese Berichte XIV, 1351) sehe ich mich veranlasst, die Resultate einiger Versuche über die Einwirkung von tertiären Aminen auf Acetylendibromür kurz mitzuthellen.

Diese Arbeit wurde in der Hoffnung begonnen, dass es gelingen würde, Amine der ungesättigten Radikale  $\text{C}_2\text{H}_2^{\text{II}}$ , den Aethyldiaminen analog, darzustellen. Er findet aber in der That keine Addition von Trimethylamin resp. Triäthylamin und dem Dibromür statt.

Das Acetylendibromür wurde nach der Methode von Sabanejeff bereitet. Den von Anschütz angegebenen Siedepunkt von 110 bis 111° kann ich bestätigen. Das specifische Gewicht wurde bei 0° C. zu 2.268 gefunden. Bei -17° C. erstarrt das Dibromür noch nicht.

Eine Brombestimmung ergab  $\text{Br} = 85.81 \text{ pCt.}$ ; berechnet 86.02 pCt.

#### Trimethylamin.

Das Dibromür wurde mit 2 Molekülen Trimethylamin in alkoholischer Lösung zwei Tage lang auf 110 bis 120° erhitzt. Nach dem Erkalten der Röhre wurde die gebildete Krystallmasse von der stark bräunlich gefärbten Flüssigkeit getrennt und aus Alkohol einige Mal umkrystallisirt, wobei der Körper als dem Salmiak ähnliche, nicht durch Kali zersetzbare Krystalle erhalten wurde.

	Gefunden		Berechnet
	I	II	für Tetramethylammoniumbromür
Br	51.74	51.99	51.95 pCt.

Das in Alkohol unlösliche Platinsalz lieferte, aus Wasser umkrystallisirt, kleine Oktaëder, die bei der Analyse ergaben:

	Gefunden	Berechnet
Pt	34.94	35.18 pCt.
C	17.7	17.3 -
H	4.6	4.3 - ,

also als Tetramethylammoniumchloroplatinat erkannt wurden.

Die bräunliche Mutterlauge der Krystalle wurde auf dem Wasserbad destillirt, wobei Trimethylamin und unzersetztes Bromür übergangen, und bis zur Trockne eingedampft. Der Rückstand, mit Wasser aufgenommen, hinterliess etwas unlösliche, braune Substanz. Die filtrirte Lösung wurde mit Silberoxyd behandelt, mit Chlorwasserstoff gesättigt und durch Platinchlorid gefällt. Der erste Niederschlag war der Menge nach sehr gering und bestand hauptsächlich aus einem braunen, amorphen Körper, welcher wenig Platin enthielt. Durch weiteren Zusatz von Platinchlorid und Alkohol erhielt ich ein aus Wasser in Nadeln krystallisirendes Salz.

Die Analyse ergab:

	Gefunden		Berechnet für Dimethylamin
	I	II	
Pt	39.32	39.14	39.12 pCt.

Eine dritte Fällung ergab dasselbe Resultat.

Bei anderen Versuchen wurde die von den Krystallen getrennte Flüssigkeit eingedampft und der Rückstand mit Kali destillirt. Das Destillat lieferte mit Platinchlorid zwei Niederschläge von 37.74 resp. 38.52 pCt. Platingehalt, enthielt also neben Dimethylamin auch Trimethylamin.

#### Triäthylamin.

Triäthylamin wirkt auf Acetylendibromür auf ähnliche Weise wie Trimethylamin ein. Das Bromür wurde mit 2 Molekülen Triäthylamin in alkoholischer Lösung 20 Stunden lang auf 105° erhitzt, und die Mutterlauge von den ausgeschiedenen Krystallen noch 48 Stunden auf dieselbe Temperatur erwärmt. Es wurden keine Krystalle mehr gebildet, trotzdem blieben unverändertes Dibromür und Triäthylamin in der Lösung.

Die Krystalle wurden leicht als Triäthylaminhydrobromür erkannt. Gefunden Br = 43.62 pCt.; berechnet 43.95 pCt. Das Platinsalz war in Wasser sehr löslich und an der Luft zerfiesslich.

Nach Verjagung des unveränderten Bromürs und Triäthylamins wurde die Mutterlauge concentrirt, wobei Krystalle, die aus einem Gemenge von Diäthylamin und Teträthylammoniumbromid bestanden, erhalten wurden. Die Mutterlauge, auf dem Wasserbad eingedampft, wurde durch Wasser von einem tiefbraunen, amorphen Körper getrennt und mit Silberoxyd behandelt. Die Lösung wurde dann de-

stillirt, wobei Diäthylamin übergang. Eine Analyse des Platinsalzes ergab: Pt = 34.83 pCt.; berechnet für Diäthylamin 35.18 pCt. Eine zweite Fällung enthielt Pt = 35.9.

Der Rückstand wurde mit Platinchlorid gefällt. Es wurden zehn Niederschläge erhalten, die aus Teträthylammoniumplatinsalz bestanden. Gef. Pt = 29.11 pCt. (No. 2), 29.1 pCt. (No. 8); berechnet 29.29 pCt.

Die Mutterlauge lieferte eine kleine Menge eines scheinbar zersetzten Salzes mit etwas höherem Plattingehalt (30.79 pCt.)

Ohne Zusatz von Alkohol findet die Reaktion nur sehr langsam statt. In einem Versuch blieb das Dibromür nach dreitägigem Erhitzen auf 100° kaum angegriffen. Es hatten sich Spuren eines harzigen Körpers neben einigen Nadeln (wahrscheinlich Triäthylammoniumhydrobromür) gebildet.

Die Reaktion zwischen Acetylendibromür und Trimethylamin resp. Triäthylamin ist keine glattverlaufende und lässt sich nicht leicht durch eine Gleichung ausdrücken: es bilden sich die Bromide der Ammoniumbasen, die Hydrobromide der tertiären und secundären Amine neben dunklen, amorphen Produkten, die den Kohlenstoff des Acetylens enthalten.

London, University College.

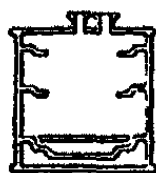
### 339. Eduard Seelig: Verbesserungen an Trockenapparaten.

(Eingegangen am 2. August.)

Bei Trockenapparaten ist es sowohl in Betreff der Gleichförmigkeit, als auch in Betreff der Wirksamkeit der Heizung von entscheidender Bedeutung, die Wärmequelle möglichst allseitig auf den Trockenraum einwirken zu lassen, und hat man bisher meist auf Kosten der Heizbarkeit durch Zwischenschaltung von Wasser oder Oel eine befriedigende Gleichförmigkeit des Trockenraums zu erreichen versucht, und im Uebrigen für höhere Temperaturen Trockenapparate mit einfachen Blechwandungen in Anwendung gebracht.

Unterscheidet man nach der Natur des den Blechkörper des Trockenraums nächstumgebenden Mittels die Apparate als Wasser-, Dampf- und Lufttrockenapparate, so sind bei solchen Luftapparaten mit einfachen Wandungen selbst nach Anbringung von unteren und oberen Ventilationsöffnungen und Einschaltung eines geeignet gelochten

Fig. I.

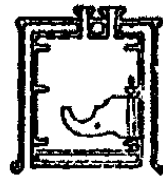


Blendbodens Fig. I die Temperaturunterschiede noch sehr beträchtlich, da nur die untere Seite der unmittelbaren Flammenwirkung ausgesetzt ist, während den andern Seiten die Wärme unter Vermittlung des Trockenraums zugeht; und nur dadurch, dass man unter Beibehaltung der Ventilationsöffnungen und des



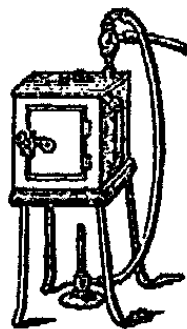
Blendbodens den einen Trockenraum abgrenzenden Blechkasten oben und seitlich noch mit einem nach unten offenen Blechmantel umgibt Fig. II, welcher die zunächst den Boden treffende Wärme der Heizquelle auch den 4 andern Seiten des eigentlichen Trockenkastens zuweist, ist auch bei Luftapparaten eine sehr annähernde Gleichförmigkeit der Temperatur des Trockenraums zu erreichen. Der Gasverbrauch solcher doppelwandigen Luftapparate ergibt sich für mittlere Grösse (Trockenraum 14 cm breit und tief, 15 cm hoch) bei einstündigem Erhalten auf 100° halb so gross, für höhere Temperaturen und für bedeutendere Grössen von Apparaten noch geringer, als der von Apparaten mit einfachen Wandungen, auch sind bei höheren Temperaturen die Temperaturunterschiede im Trockenraum fast dieselben, wie bei niederen, während sie bei einfachen Luftapparaten mit den Temperaturen steigen. Gegen etwaige Verunreinigungen lassen sich die Trockengegenstände sehr vollständig durch geeignete Glas- und Porcellanplatten schützen. Der leichten Zugänglichkeit des Trockenraums und einer möglichst allgemeinen Verwendbarkeit der Apparate sehr zuträglich sind geeignete Grössenverhältnisse, sowie entsprechende anderweitige Ausrüstungsstücke (Drehlade, Einsatzbleche für Trichter) und für mehr empirische Trockenbestimmungen, wie von Kräutern, Rübenschnitzeln u. s. w. eignen sich flache Einsatzrahmen mit Siebboden besonders gut.

Fig. II.



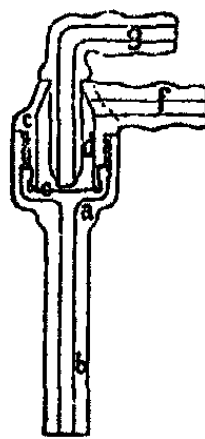
Wo nun durch Zwischenschaltung von Wasser der Höhe der Temperatur eine in der Siedetemperatur des Wassers begründete Grenze gezogen wird, ist, wie bei den weich gebohrten Wasserapparaten die Gefahr vorhanden, dass unversehens das Wasser einmal austrocknet, der Apparat in Folge dessen eine höhere, mit dem Loth nicht verträgliche Temperatur annimmt, damit leck und unbrauchbar

Fig. III.



wird. Dieser Gefahr ist bei Gasheizung durch bestehende Vorrichtung Fig. III zu begegnen, welche mittelst eines Korkes gut dicht auf den Wasserraum eines Wasserapparates aufzusetzen ist. Fig. IV. Rohr *f* dieser Vorrichtung ist mit der Gasleitung, Rohr *g* mit dem Brenner zu verbinden. *e* ist ein feines Kautschukplättchen, welches, wenn die Vorrichtung aufgesetzt ist,

Fig. IV.



den einzigen nachgiebigen Abschluss des Wasserraums bildet. Sowie demnach eine grössere Dampfspannung sich entwickelt, als die war,

bei der die Vorrichtung aufgesetzt wurde, wird sich das Kautschukplättchen nach oben ausbauchen, sich damit mehr und mehr betreffendem Ende der Röhre *g* vorlegen, beziehentlich mehr und mehr den Abzug des Gases zum Brenner vermindern. Dass dies nicht ganz geschehen, der Brenner nicht vollständig verlöschen kann, besitzt Röhre *g* nahe ihrem Ende bei *e* eine feine Oeffnung, welche ein entsprechend spärliches, beständiges Abströmen von Gas ermöglicht. Mit der Verringerung des dem Brenner zugehenden Gases wird die Dampfspannung sinken, das Kautschukplättchen sich wieder ebnen. In Folge dessen wird die Dampfspannung wieder steigen und so fort.

Für die Siedetemperatur bildet diese Vorrichtung, von Messing gefertigt und in ihrer Handhabung gar nicht empfindlich, einen ganz zuverlässigen Gasregulator, welcher einmal in Gang, keine Beaufsichtigung mehr erfordert. Jede Verdunstung von Wasser, welche ausser der Gefahr des Austrocknens auch immer einen unnützen Aufwand von Gas in sich schliesst und auch anderweitig sehr lästig werden kann, ist durch ihn ausgeschlossen und der Gasverbrauch auf das unumgänglich nothwendige Maass zurückgeführt.

Wasser-, wie Dampfapparate erhalten behufs geeigneter Ventilation im Knie mitten am Boden des Trockenraums anschliessende Zuleitungsröhren für Luft, in denen sich dasselbe zugleich erwärmt. Die Ableitung geschieht wie bei Luftapparaten durch Rohröffnungen in der Dicke.

Die Thürseite ist bei Wasser- und Dampfapparaten, ebenso wie bei doppelwandigen Luftapparaten durch doppelwandige Blechthüren in hohem Grade zu schützen.

Vorstehenden Gesichtspunkten entsprechende Apparate können von der Mechanischen Werkstatt: Eduard Seelig in Heilbronn bezogen werden.

#### 340. Theodor Lehrfeld: Ueber die Einwirkung von Ammoniak auf Bibrombernsteinsäure und auf Bibrombernsteinsäureäthylester.<sup>1)</sup>

[Aus dem chemischen Hauptlaboratorium der Universität Tübingen.]

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

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Dr. Lothar Meyer unternahm es Hr. J. Lindner, die Einwirkung von Ammoniak auf Bibrombernsteinsäure zu untersuchen.

Es gelang ihm eine Säure von der Zusammensetzung der Diamidobrombernsteinsäure, deren Kupfersalz und ihre Verbindungen mit Salzsäure

<sup>1)</sup> Auszug aus des Verf. Inauguraldissertation, Tübingen 1881.

und mit Salpetersäure darzustellen; auch machte er es durch einen vorläufigen Versuch sehr wahrscheinlich, dass dieselbe durch salpetrige Säure in Weinsäure übergeführt werde. Dieses konnte ich bestätigen, als ich die vom genannten Herrn aus äussern Gründen aufgebene Arbeit zur Weiterführung übernahm.

Die Bibrombernsteinsäure wurde nach Vorschrift Kekulé's durch Einwirkung von Brom und Wasser auf Bernsteinsäure bereitet.

Je 15 g Bernsteinsäure, 15 g Brom und 45 g Wasser wurden in eine Röhre eingeschmolzen und auf 170—180° C. erhitzt. Nach dem Erkalten wurden die Röhren geöffnet, die flüssige Mutterlauge abgesaugt und die Bibrombernsteinsäure durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt.

Bibrombernsteinsäure wurde von Lindner mit concentrirtem, wasserfreiem, alkoholischem Ammoniak in zugeschmolzenen Röhren auf 100° C. erwärmt; der etwas dunkel gefärbte Röhreninhalt auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft; der Rückstand, welcher sich in Wasser löste, so lange damit gekocht, bis alles Ammoniak verjagt war.

Hierbei entstand eine geringere Menge eines weissen krystallinischen Niederschlages, welcher zur Reinigung in Ammoniak gelöst und durch Kochen wieder abgeschieden, im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet und analysirt wurde. Er war frei von Brom.

1) 0.3293 g Substanz ergaben 55 ccm N bei 14° C. und 732.4 mm B. = 0.06299 g N entsprechend 18.92 pCt. N.

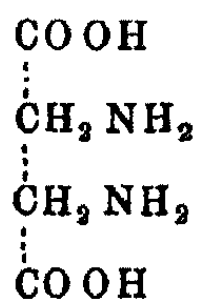
2) 0.2638 g Substanz ergaben 40.7 ccm N bei 10° C. und 734 mm B. = 0.04705 g N entsprechend 18.7 pCt. N.

0.447 g Substanz lieferten:

0.2293 g H<sub>2</sub>O = 0.02545 g H = 5.69 pCt. H.

0.5119 g CO<sub>2</sub> = 0.13961 g C = 31.23 pCt. C.

Die Formel der Diamidobernsteinsäure



verlangt:

18.92 pCt. N, 32.44 pCt. C, 5.4 pCt. H.

	Berechnet	Gefunden	
		I	II
N	18.92	18.92	18.7
C	32.44	31.23	—
H	5.4	5.69	—

Demnach hat dieser Körper die Zusammensetzung der Diamidobernsteinsäure; er besitzt indessen ganz andere Eigenschaften als die von den Hrn. Claus und Helpenstein dargestellte, in diesen Berichten S. 627 beschriebene Säure derselben Zusammensetzung. Die von Hrn. Lindner und mir erhaltene Säure ist ein weisses Pulver, welches unter dem Mikroskop betrachtet aus kleinen Prismen besteht.

Dieselbe ist ziemlich beständig, wird durch kochendes Wasser nicht verändert und erleidet erst Zersetzung beim Erhitzen über 200° C.

In Wasser, Alkohol und Aether ist sie so gut wie unlöslich. Von Säuren, Alkalien, kaustischen und kohlen-sauren, und von Ammoniak wird sie leicht aufgenommen.

Ein Ammoniaksalz der Säure konnte nicht erhalten werden, da sowohl beim Verdampfen der ammoniakalischen Lösung auf dem Wasserbade, als auch beim Verdunsten derselben über Aetzkalk im Exsiccator stets wieder die freie Säure abgeschieden wurde. Dieses Verhalten giebt ein Mittel an die Hand, um letztere zu reinigen, da sie in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich, leicht von Ammoniak aufgenommen und hieraus durch Kochen wieder in Freiheit gesetzt werden kann.

Die Lösung in kohlen-saurem Natron gab, mit absolutem Alkohol gefällt, eine ölige Flüssigkeit, mit Kupfervitriollösung einen blauen Niederschlag.

Aus der Lösung der Säure in Salzsäure krystallisiren beim Verdunsten im Exsiccator schöne, breit gedrückte Säulen heraus.

0.3435 g derselben ergaben nach Carius erhitzt 0.329 g AgCl, = 0.09376 g, Cl = 27.3 pCt. Chlor.

Der Chlorgehalt des erhaltenen Produktes liegt also zwischen beiden.

Von den Chlorhydraten der Diamidobernsteinsäure verlangt das

	Monochlorhydrat	Dichlorhydrat
Chlor	21.6	31.8 pCt.

Beim Verdunsten der Lösung unserer Säure in Salpetersäure scheidet sich eine Verbindung in radial gruppirten Nadeln ab.

Falls die Substanz wirklich eine Amidosäure war, so musste sie sich durch Behandlung mit salpetriger Säure in eine Oxysäure, und zwar wahrscheinlich in Weinsäure überführen lassen. Um dieses Ziel zu erreichen, kam ich nach mehreren vergeblichen Versuchen auf folgendes Verfahren:

Die Säure wurde in concentrirter Salpetersäure gelöst und salpetrig-saures Calcium in kleinen Quantitäten zugesetzt, hierbei trat eine starke Stickstoffentwicklung ein. Das Eintragen des Calciumnitrites wurde so lange fortgesetzt, bis freie salpetrige Säure vorhanden war, was sich durch Grünfärbung der Flüssigkeit und durch die

Entwicklung rother Dämpfe kundgab. Die Lösung wurde jetzt rasch in Wasser gegossen und durch Kalkmilch neutralisirt, wobei ein Niederschlag von weinsaurem Kalk ausfiel.

Eine andere Methode, die Diamidobbernsteinsäure in Weinsäure überzuführen, ist die folgende:

Die Diamidobbernsteinsäure wird in Wasser suspendirt und so lange salpetrige Säure eingeleitet, bis Alles gelöst ist.

Setzt man jetzt essigsaures Kali zu, so scheidet sich das weinsaure Kali in den charakteristischen Körnern aus.

Zur Identificirung der so erhaltenen Salze mit den weinsauren wurden dieselben, das Kalksalz und das Kalisalz, zum Theil nach ihrer Ueberführung in die freie Säure den zur Erkennung der Weinsäure dienenden Reaktion unterworfen:

Die nach beiden Methoden erhaltenen Produkte sind stickstofffrei. Beim Erhitzen derselben scheidet sich Kohle aus unter Entwicklung des bekannten eigenthümlichen Geruches.

Durch essigsaures Kali fällt aus der Lösung der freien Säure ein weisser Niederschlag in Form krystallinischer Körper aus, der leicht von Ammoniak aufgenommen wird. Hieraus wird durch Chlorcalcium ein flockiges Pulver niedergeschlagen, welches durch Salmiak und Essigsäure klar gelöst wurde.

Gypswasser erzeugt in der Lösung der Säure keinen Niederschlag; setzt man aber einen Tropfen Ammoniak zu, so wird die Flüssigkeit trübe.

Essigsaures Blei fällt einen weissen Niederschlag, den verdünnte Salpetersäure leicht aufnimmt.

Wurde zu einer Lösung der Säure ein Tropfen Eisenchlorid gesetzt, so blieb die Flüssigkeit nach Zusatz von überchüssigem Ammoniak vollständig klar.

Alle diese Reaktionen sind die der Weinsäure. Es wird dadurch sehr wahrscheinlich, dass die untersuchte Substanz wirklich eine Diamidobbernsteinsäure war.

Da die Ausbeute an dieser Säure nach dem angegebenen Verfahren eine ganz ungemein schlechte ist (aus 200 g Bibrombernsteinsäure wurden 4 g Diamidobbernsteinsäure erhalten), so bleibt das Ergebniss immerhin etwas zweifelhaft, so lange nicht eine ausgiebigere Darstellungsmethode die Möglichkeit liefert, die Oxysäure in grösserer Menge rein zu gewinnen.

Da die Arbeit der HH. Claus und Helpenstein erst nach dem zu Ende des Wintersemesters erfolgten Schlusse der meinigen erschien, und ich seither durch meine Militärpflicht im Laboratorium zu arbeiten verhindert bin, so vermag ich zur Zeit nicht anzugeben, in welchem

Verhältnisse die von uns erhaltene Substanz zu der von den genannten Chemikern beschriebenen steht.

Aus den Mutterlaugen der unseren, welche sehr bald in schwer zu behandelnde syrupförmige Massen übergehen, habe ich andere wohl charakterisirte Verbindungen, ausser vielem Bromammonium, nicht zu gewinnen vermocht.

Besser war die Ausbeute bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Dibrombernsteinsäureäthylester. Doch habe ich auch hier ganz so glatte Ergebnisse, wie die von den HH. Claus und Helpenstein gewonnenen nach deren Mittheilung zu sein scheinen, nicht erhalten.

Der Dibrombernsteinsäureäthylester wurde nach Kekulé<sup>1)</sup> dargestellt durch Einwirkung von Salzsäure auf die Lösung der Dibrombernsteinsäure in absolutem Alkohol und nachheriges Ausfällen mit Wasser. Der Ester fiel als Oel aus, das während des Auswaschens erstarrte. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wurde er rein, mit dem Schmelzpunkt 68°.

Er wurde zunächst mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak in Röhren eingeschlossen einige Stunden auf 100° C. erhitzt, der dunkelbraun gefärbte Röhreninhalt auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und mit siedendem Wasser ausgezogen. Beim Erkalten der Lösung schieden sich gelbbraune, bromfreie Nadeln aus, die sich auch durch wiederholte Umkrystallisation aus Wasser oder Weingeist nicht farblos bringen liessen. Ihr Schmelzpunkt war 116° C.

Da beim Erhitzen des Dibrombernsteinsäureesters mit überschüssigem Ammoniak offenbar eine weitergehende Zersetzung stattgefunden hatte, was sich durch die Dunkelfärbung der Lösung und durch die Anwesenheit der schmierigen Massen kund gab, so wurde in eine Lösung von Dibrombernsteinsäureester in absolutem Alkohol getrocknetes Ammoniakgas eingeleitet und das Produkt zur Beschleunigung der Reaction einige Zeit auf eine Temperatur von circa 60 bis 80° C. gebracht.

Nun liess ich die Flüssigkeit verdunsten und löste durch Alkohol einen Theil des Rückstandes wieder auf, der vom Alkohol nicht gelöste Theil löste sich in Wasser und erwies sich als Bromammonium. Beim Verdunsten der alkoholischen Lösung schieden sich gelblich gefärbte Nadeln ab, welche, in mässig erwärmtem concentrirtem wässrigem Ammoniak gelöst, beim Erkalten weiss und bromfrei mit dem Schmelzpunkt 118° C. (uncorr.) anschossen.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm., Suppl.-Bd. 1, 358.

Durch Analysen wurden folgende Zahlen gefunden:

1. 0.2777 g Substanz lieferten 44.4 ccm N bei 17 pCt. C und 732 mm B., entsprechend 17.82 pCt. N.

2. 0.2677 g Substanz ergaben 42.2 ccm N bei 21° C. und 740 mm B., entsprechend 17.86 pCt. N.

1. 0.2829 g Substanz lieferten:

Wasser 0.1098 g entsprechend 6.66 pCt. H

CO<sub>2</sub> 0.3040 g - 45.93 - C.

2. Aus 0.2794 g Substanz wurden erhalten:

H<sub>2</sub>O 0.1703 g entsprechend 6.8 pCt. H

CO<sub>2</sub> 0.4696 g - 45.82 - C.

3. Aus 0.2094 g Substanz entstanden:

CO<sub>2</sub> 0.3491 g entsprechend 45.46 pCt. C.

Die Formel C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> verlangt:

	Berechnet	Gefunden		
		I	II	III
C	45.57	45.93	45.82	45.46 pCt.
H	6.34	6.66	6.80	— -
N	17.72	17.82	17.86	— -

Diese Substanz bildet weisse, süsslich schmeckende Nadeln, die bei 118° C. uncorr. schmelzen und über den Schmelzpunkt hinaus erhitzt sich zersetzen.

Dieselben sind leicht löslich in Alkohol, conc. Säuren, schwerer in heissem Wasser, Ammoniaklösung und Aether, nicht löslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff.

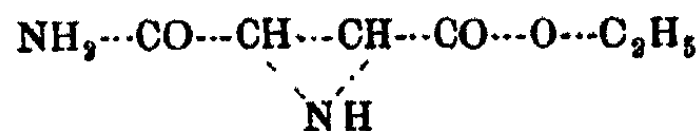
Der Körper ist sehr unbeständig und wird leicht unter Braunfärbung zersetzt. Seine Lösung in warmem Weingeist oder Wasser färbt sich dunkel. Beim Erkalten krystallisirt der Körper nur zum Theil und zwar gefärbt wieder aus, während das Meiste als Schmiere in Lösung bleibt und nicht wieder krystallisirt erhalten werden kann.

Gegen warme Ammoniaklösung ist das Produkt beständiger, denn es krystallisirt beim Erkalten ungefärbt aus, wenngleich auch über die Hälfte der einmal gelösten Substanz zurückbleibt und beim Verdunsten der Lösung als Schmiere erscheint. In Alkalien, kaustischen und kohlen-sauren, ist es unlöslich, beim Stehenlassen oder Erwärmen mit der Lösung derselben wird es verharzt.

Das Destillat giebt die Jodoformreaktion.

Etlliche der angegebenen Eigenschaften stimmen nahezu mit den kurzen Angaben überein, welche die Herren Claus und Helpenstein über ihren Diamidobernsteinsäurediäthylester machen, dessen Schmelzpunkt sie zu 122° C. (uncorr.) fanden. Die Entstehung dieses Esters hatte auch ich von vornherein erwartet, habe aber in

allen Analysen  $1\frac{1}{2}$  pCt. C. weniger und 4 pCt. N. mehr gefunden, als der Zusammensetzung dieses Stoffes entsprechen würde. Allerdings ist die Darstellung beider Stoffe nicht ganz gleich, da ich bei  $60-80^\circ\text{C}$ ., Claus und Helpenstein aber bei gewöhnlicher Temperatur operirten. Nach meinen Analysen könnte der von mir erhaltene Körper Imidobernsteinsäureamidester:



sein.

Setzt man Brom zur ätherischen Lösung dieses Esters, so wird dasselbe entfärbt, und Bromammon scheidet sich ab.

Nach Verblasen des von diesem abfiltrirten Aethers bleibt eine ölige Masse zurück, die auch nach längerer Zeit nicht fest wird; in Wasser ist der Syrup zum Theil löslich. Aus der wässrigen Lösung kann man durch Verdunsten eine wachsartige Masse gewinnen, die brom- und stickstoffhaltig ist, deren Schmelzpunkt aber zwischen  $50$  und  $70^\circ\text{C}$ . schwankt. Dieselbe löst sich rasch in Alkohol, Natronlauge, Sodalösung und Ammon, schwer in Säuren.

Das in Wasser unlösliche Oel wird durch Alkohol aufgenommen, aus welcher Lösung jedoch keine festen Produkte erhalten werden konnten.

Wird der Ester in Salzsäure eingetragen, so löst er sich leicht zu einer klaren Flüssigkeit auf, doch schon nach wenigen Sekunden fällt aus der Lösung (falls man genügend Ester zugesetzt hat) ein mikrokrySTALLINISCHER Niederschlag aus, während in der Mutterlauge Salmiak verbleibt.

Der mit Wasser ausgewaschene Niederschlag war wider Erwarten chlorfrei, die Analyse ergab folgende Zahlen:

aus  $0.1248\text{ g}$  Substanz wurden  $11.1\text{ ccm N}$  bei  $23^\circ\text{C}$ . und  $738\text{ mm B}$ . erhalten entsprechend  $9.74\text{ pCt.}$  Stickstoff.

$0.324\text{ g}$  Substanz lieferten  $26.5\text{ ccm N}$  bei  $12^\circ\text{C}$ . und  $739\text{ mm B}$ . entsprechend  $9.4\text{ pCt. N}$ .

$0.2038\text{ g}$  ergaben:

$\text{H}_2\text{O}$   $0.1129\text{ g}$  entsprechen  $6.11\text{ pCt. H}$ .

$\text{CO}_2$   $0.3446\text{ g}$  -  $46.1\text{ pCt. C}$ .

$0.1457\text{ g}$  Substanz lieferten  $0.2433\text{ g CO}_2$  entsprechend  $45.60\text{ pCt. C}$ .

Die Formel  $\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}_4 = \text{HO---CO---CH---CH---CO---O---C}_2\text{H}_5$



verlangt:

$45.29\text{ pCt. C}$ .,  $5.72\text{ pCt. H}$ . und  $8.8\text{ pCt. N}$ .



	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	45.39	46.1	45.6
H	5.72	6.11	—
N	8.8	9.74	9.40

Hiernach ist das Produkt die Aethylimidobernsteinsäure. Diese wird durch Krystallisation aus warmem Wasser in kleinen, bitter-schmeckenden Nadelchen gewonnen und schmilzt bei 100° C. unzer-  
setzt, während beim stärkeren Erwärmen der Substanz Zersetzung eintritt.

Dieselbe ist in kaltem Wasser schwer löslich und wird von Wein-  
geist, Aether, Kalilauge und überschüssigem Ammoniak leicht auf-  
genommen. Löst man zum Zweck der Darstellung der Aethylimido-  
bernsteinsäure nur wenig ihres Amids in Salzsäure, so fällt erstere  
nicht vollständig aus, scheidet sich aber ab, wenn die Salzsäure über  
Aetzkali verdunstet.

Um zu sehen, ob die Säure wirklich noch eine Aethoxylgruppe  
besitzt, habe ich sie mit Aetzkali destillirt. Das Destillat gab mit einer  
Lösung von Jod in Kalilauge versetzt einen gelben, krystallinischen  
Niederschlag. (Jodoformreaktion.)

Die Anwesenheit von Aethoxyl kann also für erwiesen betrachtet  
werden.

Aethylimidobernsteinsäure ist eine schwache Säure und  
treibt die Kohlensäure nicht aus den Carbonaten aus. Beim Stehen-  
lassen mit der wässrigen Lösung der Alkalien entstehen dunkel ge-  
färbte Schmierer.

Die freie Säure erzeugt in den Lösungen von Silbernitrat, Chlor-  
calcium, Bleizucker etc. keinen Niederschlag, wohl aber wenn man  
sie mit einem Tropfen Ammoniak neutralisirt. Dieselbe färbt eine  
Lösung von Kupfervitriol grün und verhindert die Fällung des letzteren  
durch Natronlauge, die alkalische Kupferlösung ist intensiv blau gefärbt.

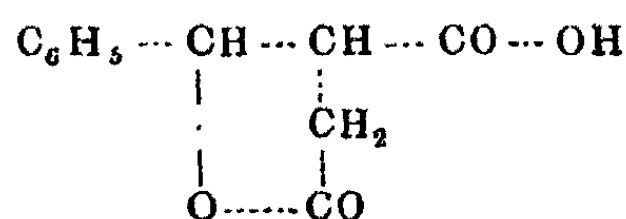
Aethylimidobernsteinsaures Kalium fällt aus der alkoho-  
lischen Lösung der Säure bei Zusatz der berechneten Menge alkoho-  
lischen Kali's als weisses, krystallinisches Pulver aus.

0.27 g Säure in absolutem Alkohol wurden mit der abgemessenen  
Quantität alkoholischen Kali's versetzt, das abgeschiedene Kalisalz  
wog 0.315 g, während sich der Formel nach 0.32 Gramm bilden  
sollten. 0.1717 g dieses im Exsiccator getrockneten Kalisalzes verloren  
bei 100° C. 0.0012 g an Gewicht und wurden bei dieser Temperatur  
schon dunkel gefärbt. Nach dem Glühen verblieben 0.0601 g  $K_2CO_3$ ,  
welche nach der Aufnahme durch Schwefelsäure und Glühen mit Am-  
moncarbonat in 0.0757 g Kaliumsulfat übergeführt wurden. Die Formel  
des Aethylimidobernsteinsauren Kaliums,



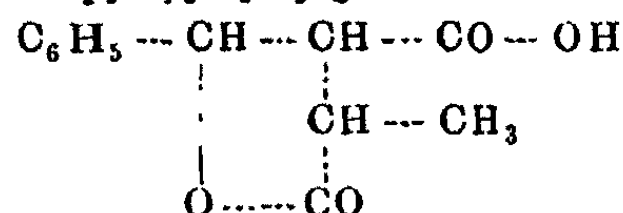
sirenden, bei nahezu 100° schmelzenden Säure von der Zusammensetzung  $C_{11}H_{10}O_4$  entsteht, welche beim Erhitzen für sich in die Phenylcrotonsäure und Kohlensäure zerfällt. Bei weiteren Versuchen zeigte sich dann, dass die gleiche Reaktion, aber in viel glatterer Weise, verläuft und eine sehr viel bessere Ausbeute an beiden Säuren erzielt wird, wenn statt des Bernstein säureanhydrids Essigsäureanhydrid angewandt wird. Unter diesen Verhältnissen entsteht keine Zimmtsäure.

Die Säure  $C_{11}H_{10}O_4$  ist einbasisch, sie giebt Salze von der Zusammensetzung  $C_{11}H_9O_4M$ , aber bei längerem Kochen mit Basen oder kohlensauren Salzen erhält man eine zweite Klasse von Salzen, die nach der Formel  $C_{11}H_{10}O_5M_2$  zusammengesetzt sind. Sie ist danach augenscheinlich eine Lactonsäure und sehr wahrscheinlich nach der Formel



constituirt.

Ebenso bildet sich nach den Versuchen des Herren Samuel L. Penfield, wenn man gleiche Moleküle von Benzaldehyd, trockenem brenzweinsäuren Natrium und Essigsäureanhydrid 8—10 Stunden im Paraffinbad auf 120—130° erwärmt, als Hauptprodukt eine prächtig krystallisirende, mit der obigen homologe Säure  $C_{12}H_{12}O_4$ , welche bei 177° schmilzt und gleichfalls zwei Klassen von Salzen  $C_{12}H_{11}O_4M$  und  $C_{12}H_{12}O_5M_2$  giebt, demnach sehr wahrscheinlich



ist. Bei der trocknen Destillation spaltet sich diese Säure im Wesentlichen in Kohlensäure und einen bei 176—177° siedenden Kohlenwasserstoff  $C_{10}H_{12}$ , welcher mit Brom ein flüssiges Dibromid  $C_{10}H_{12}Br_2$  giebt. Neben dem Kohlenwasserstoff bilden sich in geringerer Menge Benzaldehyd und höher siedende flüssige Verbindungen.

Die Säure  $C_{12}H_{12}O_4$  verbindet sich nicht mit Brom, aber in längerer Berührung mit höchst concentrirter Bromwasserstoffsäure geht sie in eine gebromte Säure  $C_{12}H_{13}BrO_4$  über, die bei 149° unter Zersetzung schmilzt und sich beim Lösen in heissem Wasser sofort in Kohlensäure, Bromwasserstoff und eine einbasische, bei 112° schmelzende Säure  $C_{11}H_{12}O_2$  spaltet.

Aus diesen Versuchen, über welche demnächst in Liebig's Annalen ausführliche Mittheilungen publicirt werden sollen, scheint mir in Bezug auf die bei den Perkin'schen Synthesen verlaufende Reaction zu folgen:

1. Dass die Condensation nicht, wie von Perkin und seitdem allgemein angenommen wird, zwischen dem Aldehyd und dem Anhydrid, sondern zwischen dem Aldehyd und dem Natriumsalz erfolgt und das Anhydrid nur die Rolle des wasserentziehenden Agens spielt. Bei den obigen Versuchen hätte sonst Zimmtsäure entstehen müssen. Diese Versuche sind entscheidender als die umgekehrten von Perkin, der aus Benzaldehyd, Propionsäureanhydrid und essigsaurem Natrium Phenylcrotonsäure erhielt, weil Wechselwirkungen zwischen Propionsäureanhydrid und essigsaurem Natrium jedenfalls wahrscheinlicher, als zwischen Essigsäureanhydrid und bernsteinsaurem Natrium sind;

2. dass bei diesen Reactionen nicht gleich Wasserabspaltung, sondern zunächst eine Condensation nach Art der Wurtz'schen Aldolbildung stattfindet. Es wird uns sehr wahrscheinlich gelingen, durch Einwirkung von essigsaurem Natrium auf Bittermandelöl unter geeigneten Versuchsbedingungen als erstes Produkt Phenylmilchsäure zu erhalten. Da diese aber, wie ich gezeigt habe, ausserordentlich leicht unter Wasserabspaltung in Zimmtsäure übergeht, so muss bei der Art, wie die Synthesen ausgeführt werden, anstatt derselben Zimmtsäure entstehen.

Strassburg, den 7. August 1881.

### 342. C. Etti: Ueber Lävulin in der Eichenrinde.

[Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. v. Barth in Wien.]

(Eingegangen am 10. August.)

Hrn. C. Böttinger's Notiz über den Zucker der Eichenrindegerbsäure im diesjährigen 13. Hefte, S. 1598, veranlasst mich in Kürze auf das Vorkommen von Lävulin in der Eichenrinde aufmerksam zu machen und zugleich darauf hinzuweisen, wie es gekommen sein mag, die Eichenrindegerbsäure als Glycosid anzusprechen.

Aus seiner Abhandlung in Liebig's Annalen 202, 269, geht deutlich hervor, dass Hr. Böttinger Eichenrindegerbsäure in Substanz, zur Analyse verwendbar, nicht in Händen hatte. Er behandelte den Rückstand des weingeistigen Eichenrindeauszuges, aus welchem er zuvor die in Aether löslichen Bestandtheile und das in Wasser unlösliche Phlobaphen nach dem Abdampfen entfernt hatte, sofort in der Wärme mit verdünnter Schwefelsäure und erhielt nach Beseitigung der letzte-

ren aus dem Filtrate Eichenroth, Quercit und einen zuckerhaltigen Syrup, aus welchem er nach seiner neuesten Angabe gewöhnlichen Traubenzucker abscheiden konnte. Hr. Böttlinger hielt es nicht für nothwendig, vor der Spaltung aus gedachtem Rückstande die Eichenrindegerbsäure in reinem Zustande darzustellen, und zwar aus dem Grunde, weil er seinen eigenen Worten nach der Meinung ist, der Rückstand des weingeistigen Auszuges der Eichenrinde bestehe nach der Behandlung mit Aether „wesentlich aus zwei Bestandtheilen, von welchen sich der eine in Wasser leicht löst, — Gerbsäure — der andere in Wasser unlöslich ist — Phlobaphen.“ Wenn diese Anschauung richtig ist, so können die von Hrn. Böttlinger nach der Spaltung aufgefundenen Substanzen, Eichenroth, Quercit, Traubenzucker und ein syrupförmiger Zucker bloss von der Gerbsäure abstammen — Veranlassung genug, um letztere als ein Glycosid anzusehen.

Diesem Schlusse widersprechend konnte aus Gerbsäure<sup>1)</sup>, welche ich mit Hilfe von Essigäther aus einem weingeistigen Auszuge der Eichenrinde isolirte, kein zuckerartiger Körper weder durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, noch durch Einwirkung von erprobtem Emulsin abgeschieden werden.

Da es mich interessirte, die Ursache aufzufinden, welche die Veranlassung geben konnte, dass von Anderen zuckerhaltige Eichenrindegerbsäure gewonnen wurde, so unternahm ich eine Untersuchung, die dahin zielte, womöglich sämtliche Bestandtheile der Eichenrinde kennen zu lernen. Von den Resultaten dieser Untersuchung will ich in möglichster Kürze Folgendes mittheilen.

Entfernt man aus einem weingeistigen Auszuge der Eichenrinde

1) durch Ausziehen mit Aether Gallussäure, ein amorphes, grünlichbraunes Terpenharz, einen amorphen Bitterstoff und etwas von der vorhandenen Ellagsäure,

2) durch oftmaliges Ausschütteln mit Essigäther die Gerbsäure und:

3) nach dem Abdampfen durch Abfiltriren den grössten Theil des in Wasser wenig löslichen Phlobaphens,

so erhält man ein Filtrat, aus welchem, nachdem durch Erwärmen desselben mit reinem Bleicarbonat der noch gelöste Gerbstoff als unlösliche Bleiverbindung vollständig beseitigt ist, folgende Substanzen gewonnen werden können: Quercit, Lävulin, geringe Mengen eines nicht krystallisirbaren, syrupartigen, durch Aetzkalk fällbaren, bei gewöhnlicher Temperatur reducirungsfähigen, süss schmeckenden Zuckers und eines in Weingeist schwer-, in Wasser leichtlöslichen, rothen, amorphen Farbstoffs. Nachdem Quercit durch Fällen mit Bleiessig

<sup>1)</sup> Monatshefte der Chemie I, 262.

entfernt war, konnte aus dem rückständigen Syrup niemals selbst nach ungefähr ein Jahr langem und zeitweiligem Stehen bei  $-8^{\circ}$  C. ein krystallinischer Körper aufgefunden werden. Die Trennung<sup>1)</sup> des Traubenzuckers vom Quercit durch Lösen in heissem Alkohol halte ich nicht für zuverlässig, indem letzterer ebenfalls von diesem Lösungsmittel aufgenommen wird, besonders wenn Lävulose und Lävulin auch nur in sehr geringer Menge anwesend sind. Da übrigens Quercit und Traubenzucker viele Eigenschaften gemeinschaftlich haben, so können bloss die Analyse und die Bestimmung des Schmelzpunktes eines jeden dieser Körper für sich mit Bestimmtheit die Frage beantworten, ob beide gegenwärtig sind. Ich finde, dass der sonst ziemlich schwer lösliche und deshalb leicht krystallisirende Quercit sich aus einer lävulin- und lävulosehaltigen, selbst sehr concentrirten Lösung nur allmählich während längerer Zeit ausscheidet und auch neben Lävulin schon in der Kälte in starkem Weingeist löslich ist. Lävulin ist in der Eichenrinde in viel grösserer Menge vorhanden, als der Quercit und wurde mit den ganz gleichen Eigenschaften auf die nämliche Weise dargestellt, wie es von Dieck und Tollens aus den Topinamburknollen gewonnen und in Liebig's Annalen, 198, 228, beschrieben wurde.

Das Vorkommen des Lävulins in der Eichenrinde scheint mir die alleinige Ursache gewesen zu sein, dass Diejenigen<sup>2)</sup> Zucker finden konnten, welche den Gerbstoff zum Zwecke seiner Darstellung aus einem Auszuge der Eichenrinde mit Bleiacetat fällten und ihn im bleifreien Zustande in der Wärme mit verdünnter Schwefelsäure behandelten.

Bekanntlich sind die voluminösen Bleiniederschläge sehr schwierig vollkommen auszuwaschen. In Folge dieses Umstandes ist auch Lävulin, obgleich ungemein löslich in Wasser, nach meiner Erfahrung selbst nach fleissigem, mehrere Tage währenden Auswaschen nicht aus dem Bleiniederschlag vollständig herauszubringen, muss daher, auch wenn das Blei durch die bekannten Mittel entfernt ist, in mehr oder wenig grösserer Quantität ein stetiger Begleiter des Gerbstoffs bleiben und diesen nach dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zuckerhaltig erscheinen lassen.

Somit ist die Bereitung einer von Lävulin und Quercit freien Gerbsäure aus der Eichenrinde die erste und unumgänglichste Bedingung, um entscheiden zu können, ob sie zu den Glycosiden zu rechnen sei.

Ischl, den 8. August 1881.

<sup>1)</sup> C. Böttinger, diese Berichte XIV, 1599.

<sup>2)</sup> Monatshefte der Chemie 1. c.

## 343. G. Merling: Ueber Tropin.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 3. August.)

Die schönen Untersuchungen von A. W. Hofmann<sup>1)</sup> über die Einwirkung von Wärme auf Ammoniumbasen, welche beim Piperidin und Coniin zu sehr interessanten Resultaten geführt haben, legten die Vermuthung nahe, dass es gelingen möchte, auf demselben Wege einen Einblick in die Constitution des Tropins, welche zur Zeit noch in völliges Dunkel gehüllt ist, zu gewinnen. Diese Erwartung ist in der That nicht getäuscht worden. Ich theile die Resultate meiner Versuche, soweit diese gediehen, schon jetzt mit, um mir den ungestörten Fortgang der Untersuchung zu wahren.

Das zu nachstehenden Versuchen angewandte Tropin habe ich gelegentlich meiner Arbeiten über Atropasäure bei Verarbeitung von Atropin als Nebenprodukt gewonnen. Wiederholte Destillation im luftverdünnten Raume lieferte dasselbe im Zustande völliger Reinheit.

Methyltropinjodid. Die Eigenschaft des Tropins, sich mit Jodverbindungen der Alkoholradikale zu verbinden, ist zuerst von Kraut<sup>2)</sup> beobachtet worden, welcher durch Einwirkung von Jodäthyl auf Tropin eine wohlcharakterisirte Verbindung von der Zusammensetzung  $C_8H_{15}NO$ ,  $C_2H_5 \cdot J$  erhielt, aus welcher er das Oxydhydrat und das Chlorplatindoppelsalz darstellte. — Wie mit Jodäthyl, so verbindet sich Tropin auch mit Jodmethyl. Die Einwirkung erfolgt unter heftiger, von starker Wärmeentwicklung begleiteter Reaktion. Fügt man, behufs Mässigung der Reaktion, Jodmethyl zu einer Lösung von Tropin in absolutem Alkohol, so erstarrt die Flüssigkeit nach kurzem Stehen zum farblosen Krystallbrei von Methyltropinjodid.

Erhitzen im Wasserbade vollendet die Reaktion. Nach dem Erkalten wurden die Krystalle abfiltrirt, mit absolutem Alkohol, worin die Verbindung so gut wie unlöslich, gewaschen und getrocknet. Durch Verdampfen der weingeistigen Mutterlauge lässt sich noch eine kleine Menge des Jodids gewinnen. Die Ausbeute entspricht der theoretischen Menge. Aus mässig verdünntem Weingeist krystallisirt das Methyltropinjodid in kleinen, glänzenden, luftbeständigen Würfeln. Mehrstündiges Erhitzen mit Jodmethyl und Methylalkohol im Rohre auf  $100^\circ$  verändert die Verbindung nicht. Die Analyse ergab:

Berechnet	Gefunden		
für $C_8H_{15}NO$ , $CH_3 \cdot J$	1.	2.	3.
J 44.87	44.55	44.95	44.48 pCt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 494, 659, 706.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 188, 91.

Methyltropinplatinchlorid wird aus der concentrirten wässrigen Lösung des Methyltropinchlorids<sup>1)</sup> durch Platinchlorid als gelber, krystallinischer Niederschlag gefällt. Aus heiss gesättigter, wässriger Lösung krystallisirt die Verbindung in schönen, orangegelben Prismen, die bei 100—110° nicht an Gewicht verlieren.

	Gefunden		Berechnet
	1.	2.	für $(C_8H_{15}NO, CH_3 \cdot Cl)_2 PtCl_4$
Pt	27.58	27.22	27.38 pCt.

Die Unfähigkeit des Tropins, mehr als ein Atom Jodalkyl zu binden, welche aus obigen, sowie aus Kraut's Versuchen folgt, charakterisirt dasselbe mit Bestimmtheit als tertiäre Base. Die Frage, ob das Tropin vielleicht zur Klasse der Diamine gehört, scheint verneint werden zu müssen, da auch bei Einwirkung von überschüssigem Tropin auf Jodmethyl (2 Atome des ersteren auf 1 Atom des letzteren) nur das vorstehend beschriebene Methyltropinjodid entsteht, während im anderen Falle die Verbindung  $(C_8H_{15}NO)_2 CH_3 \cdot J$  zu erwarten stand.

**Methyltropin.** Behandelt man Methyltropinjodid in wässriger Lösung mit Silberoxyd und unterwirft das fast siberfreie, stark alkalisch reagirende Filtrat im Wasserstoffstrome der Destillation, so geht, nachdem alles Wasser entwichen, bei etwa 240—245° zähflüssiges, nicht erstarrendes Oel über, welches im Wesentlichen aus Methyltropin besteht. Daneben entstehen kleine Mengen eines mit Wasserdämpfen flüchtigen, pfeffermünzartig riechenden Oeles und Trimethylamin. Letzteres konnte ich durch Ueberführung in die Jodmethylverbindung sowie durch das Platindoppelsalz nachweisen.

Das Tetramethylammoniumjodid wurde aus dem rohen Methyltropin durch Behandeln mit Jodmethyl und Auskochen der Krystallmasse mit absolutem Alkohol gewonnen, wobei es ungelöst zurückbleibt und abfiltrirt werden kann. (32 g der rohen Base lieferten etwa 3 g des Jodids.) Die einmal aus Wasser umkrystallisirte Verbindung wurde analysirt.

	Gefunden	Berechnet
		für $(CH_3)_4 \cdot N \cdot J$
J	63.11	63.18 pCt.

Der direkte Nachweis des Trimethylamins geschah durch Destillation der wässrigen Lösung der rohen Base. Das mit Salzsäure angesäuerte, von ungelösten Oeltröpfchen durch Schütteln mit Aether befreite Destillat gab auf Zusatz von Platinchlorid und Weingeist einen hellgelben, krystallinischen Niederschlag von Trimethylaminplatinchlorid.

<sup>1)</sup> Durch Einwirkung von Chlorsilber auf wässriges Methyltropinjodid zu erhalten.

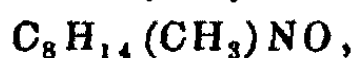


	Gefunden	Berechnet für $[(C_8H_{14}NO)_2N, HCl]_2 PtCl_4$
Pt	37.50	37.28 pCt.

Alle Versuche, aus der rückständigen wässrigen Lösung des Methyltropins die reine Base, oder ein charakteristisches Salz derselben darzustellen, schlugen bislang fehl. Platinchlorid und Weingeist erzeugten in der mit Salzsäure angesäuerten und eingeengten Lösung einen höchst unbedeutenden, zusammenbackenden Niederschlag, welcher zur Untersuchung nicht ausreichte. Aether fällt aus dem Filtrat gelbes, öliges, selbst bei mehrwöchentlichem Stehen nicht erstarrendes Platinsalz.

Die aus dem salzsauren Salze durch Kalilauge in Freiheit gesetzte, durch Ausschütteln mit Chloroform und Verdampfen des letzteren wiedergewonnene Base besitzt einen eigenthümlichen, betäubenden Geruch. Der Destillation unterworfen, erleidet dieselbe partielle Zersetzung, welche sich sofort an dem intensiven Geruch nach Trimethylamin kenntlich macht. Bei etwa  $240 - 245^\circ$  geht fast die ganze Menge als dickflüssiges, gelbliches Oel über, in welchem sich mit Leichtigkeit neben unverändertem Methyltropin Trimethylamin und Spuren indifferenten Oeles nachweisen lassen.

Aus der Zusammensetzung seiner gut krystallisirenden Jodmethylverbindung (s. u.) folgt für Methyltropin die Formel



wonach dasselbe aus Methyltropinoxyhydrat durch Wasserabspaltung entstanden gedacht werden muss, eine Ansicht, welche durch die von Hofmann bei Destillation des Piperylammoniumoxyhydrats und Conylammoniumoxyhydrats gemachten Beobachtungen wesentlich unterstützt wird.

Dimethyltropinjodid entsteht bei Einwirkung von Jodmethyl auf Methyltropin unter heftiger, explosionsartiger Reaktion. Zur Mässigung der Reaktion bewirkt man die Vereinigung am besten in alkoholischer Lösung. Die anfänglich klare Flüssigkeit erfüllt sich nach kurzer Zeit mit feinen, farblosen Nadeln des Jodids, welches sich durch seine Leichtlöslichkeit in warmem, absoluten Alkohol sofort von dem oben beschriebenen Methyltropinjodid unterscheidet. Bei Anwendung rohen Methyltropins ist der so erhaltenen Verbindung stets etwas Tetramethylammoniumjodid beigemengt, welches beim Lösen des Dimethyltropinjodids in heissem Alkohol als weisses Krystallpulver zurückbleibt. Das im rohen Methyltropin enthaltene, indifferente Oel bleibt in der weingeistigen, stark gebräunten Mutterlauge, welche dadurch am Krystallisiren verhindert wird. Durch Abdestilliren des Weingeistes, Aufnehmen des öligen Rückstandes mit Wasser, Ausschütteln der wässrigen Lösung mit Aether und Kochen mit Thier-

kohle wurde eine farblose Lösung erhalten, welche beim Verdampfen noch eine beträchtliche Menge Dimethyltropiniodid lieferte.

Dimethyltropiniodid bildet farblose, an feuchter Luft zerfliessliche Nadeln, welche in kaltem, absoluten Alkohol schwer, in Aether unlöslich sind. Die Einheitlichkeit der neuen Verbindung wurde dadurch erwiesen, dass ich dieselbe aus Weingeist fraktionirt krystallisiren liess, aus der Mutterlauge den Rest des Jodids mit Aether fällte und in den so erhaltenen Fraktionen, nach dem Trocknen neben Vitriolöl, den Jodgehalt bestimmte.

	Gefunden			Berechnet
	1.	2.	3.	für $C_8H_{14}(CH_3)NO, CH_3 \cdot J$
J	43.20	43.33	43.81	42.76 pCt.

Dimethyltropinplatinchlorid. Dimethyltropiniodid und Chlorsilber setzen sich bei Gegenwart von Wasser leicht und vollständig zu Dimethyltropinchlorid und Jodsilber um. Platinchlorid und Weingeist fällen aus dem eingeengten Filtrate hellgelbes, krystallinisches Platinsalz, welches beim Erkalten seiner heiss gesättigten Lösung in verdünntem Weingeist in schön orangegelben Krystallen anschießt und sich schon beim Erhitzen auf 100—110° unter Zersetzung bräunt. Die nachstehenden Analysen beziehen sich auf Salze verschiedener Fraktionen.

	Gefunden			Berechnet für
	1.	2.	3.	$[C_8H_{14}(CH_3)NO, CH_3 \cdot Cl]_2, PtCl_4$
Pt	26.43	26.10	26.63	26.36 pCt.

Die wässrige Lösung des Dimethyltropiniodids liefert beim Behandeln mit Silberoxyd eine stark alkalisch reagirende Flüssigkeit, welche ohne Zweifel das entsprechende Oxydhydrat

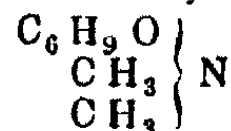


enthält und sich bei der Destillation fast vollständig verflüchtigt. Auf dem stark ammoniakalisch riechenden Destillat schwamm eine Schicht gelblichen, in Säuren unlöslichen Oeles von pfeffermünzartigem Geruch. Letzteres reichte, da der Versuch vorläufig nur mit wenigen Grammen Substanz angestellt war, zu eingehender Untersuchung nicht aus; doch habe ich seine Verbindbarkeit mit Brom feststellen können. Die flüchtige Base wurde am Geruch und durch die Analyse ihres in orangegelben Oktaëdern krystallisirenden Platinsalzes leicht als Trimethylamin erkannt.

	Gefunden	Berechnet
		für $[(CH_3)_3N, HCl]_3, PtCl_4$
Pt	37.21	37.28 pCt.

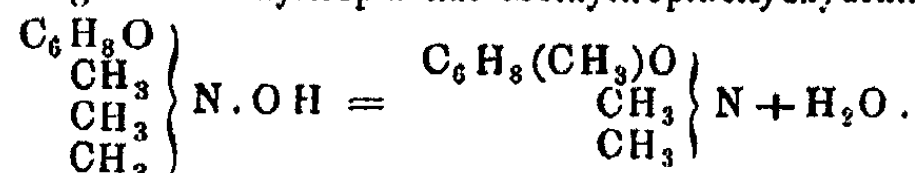
Die in Vorstehendem beschriebenen Versuche verbreiten insofern schon einiges Licht über die Constitution des Tropins, als sie zu dem

Schlusse berechtigen, dass die von anderer Seite <sup>1)</sup> ausgesprochene Ansicht, das Tropin sei ein Derivat des Pyridins, eine irrige ist. Die Spaltung des Dimethyltropinoxydhydrats in Trimethylamin und indifferentes Oel, namentlich das Auftreten des ersteren bei Destillation des Methyltropins erklären sich am ungezwungensten durch die Annahme, dass im Tropin 2 Atome Methyl im Sinne der Formel

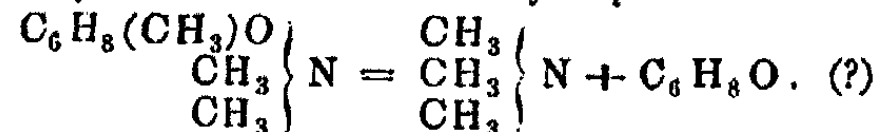


bereits fertig gebildet enthalten seien. Unter Zugrundelegung dieser Formel für das Tropin denke ich mir die oben beschriebenen Reaktionen in folgender Weise verlaufend:

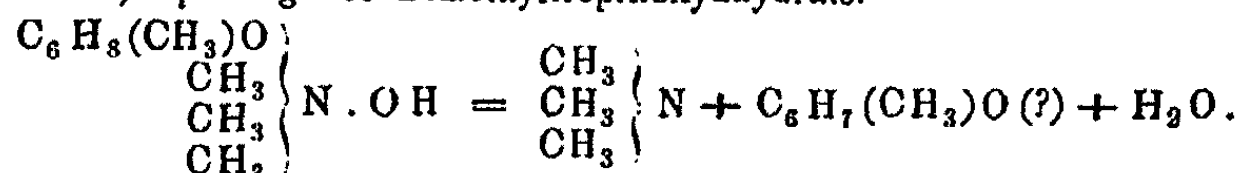
1) Bildung von Methyltropin aus Methyltropinoxydhydrat.



Daneben partieller Zerfall des Methyltropins nach der Gleichung:



2) Spaltung des Dimethyltropinoxydhydrats.



Nicht unwahrscheinlich ist, dass das Tropin mit den Heintz'schen Acetonbasen in nahem Zusammenhange steht, besonders mit dem von Götschmann <sup>2)</sup> untersuchten Dimethyldiacetonamin, welches sich vom Tropin durch Mehrgehalt zweier Wasserstoffatome unterscheidet und bei Abscheidung aus seinen Salzen glatt und vollständig eine ähnliche Zersetzung erleidet, wie sie bei Destillation von Methyltropin in beschränktem Masse stattfindet.

Ob diese Ansicht richtig ist oder nicht, müssen weitere Versuche lehren, vor Allem die Untersuchung des zweiten Spaltungsproduktes des Dimethyltropinoxydhydrats, welche mich demnächst beschäftigen wird.

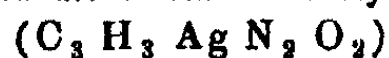
<sup>1)</sup> Krakau, diese Berichte XIII, 2312.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 197, 27.

**344. E. Schulze und J. Barbieri: Nachtrag zu der Mittheilung über Allantoïn.**

(Eingegangen am 6. August.)

Den Angaben, welche wir im letzten Heft dieser Berichte über das aus Platanenknospen erhaltene Allantoïn gemacht haben, ist noch nachzutragen, dass der aus der genannten Substanz dargestellte Harnstoff, ausser durch seine Reaktionen, auch durch seinen Schmelzpunkt ( $130^{\circ}$ ) identificirt wurde; dass ferner das neben Harnstoff entstandene Spaltungsprodukt (Hydantoïn?) bei  $216^{\circ}$  schmolz <sup>1)</sup> und sich in heissem Wasser leicht zu einer neutral reagirenden Flüssigkeit löste, welche mit ammoniakalischem Silbernitrat einen weissen Niederschlag gab; derselbe enthielt, nachdem er in der Wärme getrocknet war, 51.6 pCt. Silber, während die Formel des Hydantoïnsilbers



52.17 pCt. Silber verlangt. Endlich ist noch zu erwähnen, dass in unserer früheren Mittheilung auf S. 1604 in Folge eines Druckfehlers  $C_6 H_4 N_4 O_3$  statt  $C_4 H_6 N_4 O_3$  als die Formel des Allantoïns angegeben worden ist.

**345. Tommaso Tommasi und Donato Tommasi: Ueber die Fichtenholzreaktion zur Entdeckung von Phenol im Urin.**

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

In Bezug auf die Eigenschaften der wässerigen Lösung von Phenol ist im Lehrbuche von F. Hoppe-Seyler pag. 116 <sup>2)</sup> folgendes angegeben: Eine dauerhafte blaugrüne Färbung tritt auf, wenn man ein zuvor in Phenollösung und dann in verdünnte Salzsäure eingetauchtes Stäbchen von Fichtenholz der Wirkung der Sonnenstrahlen aussetzt. Fast dasselbe liest man in Abhandlungen neueren Datums.

Diese in solcher Kürze abgefasste Reaktion ohne nähere Angabe der nothwendigen Bedingungen zur Erfüllung derselben schien uns in ihrer praktischen Einfachheit eines eingehenderen Studiums werth. Indem wir von Phenollösungen mit verschiedenem Titer, welche als Lösungsmittel Wasser oder Urin hielten, ausgegangen sind und indem wir ebenfalls verschieden titrirte Salzsäurelösungen angewandt haben,

<sup>1)</sup> K. B. Hofmann giebt in seiner Zoochemie (S. 509)  $216^{\circ}$  als den Schmelzpunkt des Hydantoïns an, während in der Originalabhandlung von Baeyer (Ann. Chem. Pharm. 130, 158) angegeben ist, dass es bei ungefähr  $206^{\circ}$  schmelze.

<sup>2)</sup> Traité d'analyse chimique appliquée à la physiologie et à la pathologie. — Paris 1877.

sind wir durch unsere zu diesem Zwecke angestellten Studien zu folgenden Schlüssen gekommen:

1. Unter den verschiedenen Reaktionen, welche man angiebt, um besonders im Urine die Gegenwart von Phenol<sup>1)</sup> zu entdecken, ist die schon angeführte, welche sich auf dem Fichtenholze entwickelt, in Wirklichkeit die beste und empfindlichste.

2. Unter den verschiedenen von uns angewandten Holzsorten ist die des Fichtenholzes die empfindlichste, nach diesem kommt das Cypressenholz und dann das Eschenholz.

3. Unter den verschiedenen Salzsäurelösungen lässt folgendes Gemisch die angeführte Reaktion mit Evidenz erscheinen:

Reine Salzsäure . .	50ccm
Destillirtes Wasser .	50ccm
Kaliumchlorat . . .	0.20g

(Weshalb wir Kaliumchlorat zusetzen, werden wir später erörtern).

4. Um das Phenol aus dem Urine zu isoliren, ohne zu einer langwierigen Destillation von wenig sicherem Resultate Zuflucht zu nehmen, hat man nur einen Theil des verdächtigen Urins mit einem gleichen Volumen Aether während einiger Minuten zu schütteln und hierauf den obenstehenden Aether abzugießen, welcher alles Phenol ohne Veränderung des angewendeten Urins aufnimmt, welcher letzterer darauf zu anderen Untersuchungen gebraucht werden kann.

Demnach versetzt man 20–25ccm Urin in einem mit eingeriebenem Glasstopfen versehenen Fläschchen mit dem gleichen Volumen Aether, schüttelt diese Mischung einige Minuten und decantirt den Aether in ein kleines konisches Becherglas, oder, wenn man es vorzieht, giesst man den Aether langsam auf ein breites Stäbchen Fichtenholz, welches nach und nach denselben absorbirt. Im ersten Falle taucht man in das Becherglas ebenfalls ein Stäbchen von Fichtenholz und lässt dasselbe darin, bis es mit einer ziemlichen Quantität von Aether getränkt ist. In beiden Fällen taucht man darauf das Stäbchen kurze Zeit in die Salzsäurelösung. Ausserdem macht man noch einen Controlversuch mit einem anderen Stäbchen von Fichtenholz, welches nur in die Salzsäurelösung eingetaucht war.

Die zwei Stäbchen werden, sobald sie aus der sauren Lösung herausgenommen sind, der direkten Einwirkung der Sonnenstrahlen

<sup>1)</sup> 1. Blaue Färbung in Gegenwart von neutralem Eisenchlorid. 2. Andauernde blaugrüne Färbung, welche auf einem Fichtenholz-Stäbchen erscheint, das nach dem Eintauchen in Phenol und Salzsäure den Sonnenstrahlen ausgesetzt war. 3. Weisse, milchige Trübung, welche in seidenartige Krystalle von Phenoltribromür übergeht bei Zusatz von Bromwasser zu sogar verdünnten und sauren Phenollösungen. 4. Blaue Färbung in Gegenwart von ein wenig Anilin und einer alkalischen Lösung von Natriumhypochlorid.

ausgesetzt, welche nach 5 Minuten auf dem in Aether eingetaucht gewesenen Stäbchen die charakteristische blaue Farbe hervorruft, wenn letzterer Phenol enthielt, während man am anderen Stäbchen keine Veränderung, oder nur eine leichte, graugrüne Färbung wahrnimmt, welche von der durch Phenol hervorgerufenen blauen ganz verschieden ist, die sich besonders entwickelt, wenn das Stäbchen nicht zu schnell aus der sauren Lösung herausgenommen ist.

Die Empfindlichkeit dieser Reaktion ist ziemlich bedeutend, da sie noch die Gegenwart von  $\frac{1}{1000}$  Phenol im Wasser oder im Urin anzeigt<sup>1)</sup>.

Die blaue Färbung verschwindet jedoch nach vielen Stunden, und nur Spuren bleiben auf den Seitenflächen des Stäbchens zurück. Die Farbe kommt nicht wieder zum Vorschein, selbst wenn man den Fichtenspahn von Neuem dem Sonnenlichte aussetzt.

Hat man es mit schwachen Phenollösungen zu thun, so verdeckt die durch oben erwähnte verdünnte Salzsäurelösung auf Fichtenholz hervorgebrachte, grünliche Färbung leicht die durch Phenol verursachte, blaue Reaktion. Aus diesem Grunde setzt man der Salzsäure ein wenig Kaliumchlorat zu, welches, ohne die Phenolreaktion zu beeinträchtigen, die erwähnte grünliche Färbung aufhebt.

Man bereitet die Lösung, indem man zuerst dem Wasser das Kaliumchlorat, und dann, ohne die vollständige Lösung abzuwarten, die Salzsäure zufügt. Um eine gute Reaktion zu haben, muss man diese Salzsäurelösung zum jedesmaligen Gebrauche frisch bereiten.

Während man die Stäbchen der Sonne aussetzt, thut man gut, die Reaktion zu überwachen, da sie, nachdem das Maximum erreicht ist, allmählich an Intensität abnimmt.

#### 346. O. Doebner und G. Weiss: Zur Kenntniss des Benzoanilins.

[Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium CCCCLXI.]

Vor einiger Zeit hat der Eine von uns<sup>2)</sup> die Darstellungsweise des durch Einwirkung von Benzoylchlorid und Chlorzink auf Phtalanil entstehenden Benzoanilins  $C_6H_5CO \cdot C_6H_4NH_2$  in diesen Berichten mitgetheilt. Die Eigenschaften dieser schön krystallisirenden, bei  $124^\circ$  schmelzenden Base sind in jener Notiz nur flüchtig berührt, seitdem

<sup>1)</sup> Die in Rede stehende Reaktion lässt auch bei alten Urinen wie Anwesenheit von kleinen Mengen Phenol deutlich erkennen, wie wir an einem Urine bestätigen konnten, der seit 10 Jahren im hiesigen Laboratorium für pathologische Chemie aufbewahrt wurde und von einem Individuum herrührte, dem an einem Beine Phenol-Compressen angelegt worden waren.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIII, 1011.

aber eingehender untersucht worden. Die Base ist in hohem Grade reaktionsfähig; ihre Umwandlungsprodukte, in denen ihr Charakter als Keton und Amin gleichzeitig hervortritt, zeichnen sich durch ihre Krystallisationsfähigkeit und Beständigkeit aus.

Die Salze der Base, in welchen sie als einsäurig fungirt, sind sämtlich gut krystallisirt. Das sehr schwer lösliche Sulfat krystallisirt aus viel heissem Wasser in langen Nadeln, welche die Zusammensetzung  $(C_{13}H_{11}NO)_2SO_4H_2$  besitzen.

	Gefunden	Berechnet
S	6.59	6.50 pCt.

Leichter löslich sind das Chlorhydrat, Oxalat und Nitrat.

Das Platinsalz,  $2(C_{13}H_{11}NO, HCl)PtCl_4$ , durch Zusatz von Platinchlorid zu der wässrigen Lösung des Chlorhydrats erhalten, bildet gelbe Nadeln, in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich.

	Gefunden	Berechnet
Pt	24.36	24.47 pCt.

Jodmethylat des Benzodimethylanilins,  
 $C_6H_5CO---C_6H_4N(CH_3)_2 + CH_3J$ .

Wie zu erwarten, fixirt das Benzoanilin leicht Jodmethyl. Lässt man die Base (ein Mol.) mit Jodmethyl (drei Mol.) in methylalkoholischer Lösung einige Stunden im verschlossenen Rohr bei  $100^{\circ}$  digeriren, so findet man den Inhalt des erkalteten Rohrs zu einer weissen Krystallmasse erstarrt. Diese Krystalle sind das Jodmethylat eines dimethylirten Benzoanilins. Nach dem Verdampfen des Methylalkohols erhält man dasselbe durch Krystallisiren aus heissem Wasser in grossen, atlasglänzenden Tafeln. In kaltem Wasser ist es schwer löslich. Die Analyse ergab:

	Berechnet		Gefunden
$C_{16}$	192	52.32	— pCt.
$H_{18}$	18	4.90	— -
N	14	3.82	— -
O	16	4.36	— -
J	127	34.60	34.16 -
	367	100.00	

Das Jodmethylat lässt sich ohne Veränderung bis  $181^{\circ}$  erhitzen. Bei dieser Temperatur schmilzt es momentan unter Abspaltung von Jodmethyl, indem es übergeht in Benzodimethylanilin,  $C_6H_5CO$ .  $C_6H_4N(CH_3)_2$ . Letzteres krystallisirt aus Alkohol in farblosen Blättern, schmilzt bei  $90^{\circ}$  und ist identisch mit dem durch Zerlegung des Malachitgrüns mittelst concentrirter Salzsäure entstehenden Benzoyl-

dimethylanilin<sup>1)</sup>. Durch Digestion mit Jodmethyl und Methylalkohol bei 100° nimmt es wieder Jodmethyl auf, indem es das ursprüngliche Jodmethylat regenerirt.

Acetylbenzoanilin,  $C_6H_5CO \cdot C_6H_4NH \cdot COCH_3$ , entsteht durch Erwärmen der berechneten Mengen Benzoanilin und Acetylchlorid am Rückflusskühler. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol, in welchem es in der Hitze leicht löslich ist, in langen Nadeln vom Schmp. 153°, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol. Alkalien spalten die Verbindung leicht wieder in ihre Componenten.

	Berechnet		Gefunden
C <sub>15</sub>	180	75.31	75.23 pCt.
H <sub>13</sub>	13	5.44	5.70 -
O <sub>2</sub>	32	13.39	— -
N	14	5.86	— -
	239	100.00	

Benzoylbenzoanilin,  $C_6H_5CO \cdot C_6H_4NH \cdot C_7H_5O$ , wird durch Erwärmen der berechneten Quantitäten Benzoanilin und Benzoylchlorid erhalten, bildet farblose, seidglänzende Blättchen vom Schmelzp. 152°, unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Alkohol.

	Berechnet		Gefunden	
			I	II
C <sub>20</sub>	240	79.73	79.46	79.69 pCt.
H <sub>15</sub>	15	4.98	5.08	5.55 -
N	14	4.65	—	— -
O <sub>2</sub>	32	10.64	—	— -
	301	100.00		

Benzophenylisonitril,  $C_6H_5CO \cdot C_6H_4NC$ .

Erwärmt man eine alkoholische Lösung von Benzoanilin mit Chloroform und Kalihydrat, so tritt alsbald der charakteristische Isonitril-Geruch auf.

Zur Darstellung des Isonitrils wurden 10 g Benzoanilin mit 8 g Chloroform gemischt mit alkoholischem Kali einige Stunden am Rückflusskühler erhitzt, der Alkohol wurde verdunstet, der Rückstand mit Wasser versetzt und mit Aether geschüttelt. Letzterer nimmt das Isonitril auf, und hinterlässt es beim Verdunsten als dunkelbraunes Oel, das bald krystallinisch erstarrt. Aus verdünntem Alkohol wiederholt krystallisirt, bildet es seidglänzende, farblose Nadeln vom

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 2225.



Schmelzpunkt 118—119°. Die Ausbeute ist nahezu die theoretische. In der Kälte besitzt die Substanz keinen oder nur ganz schwachen Geruch, beim gelinden Erwärmen jedoch macht sich sofort der den Isonitrilen eigene unerträgliche Geruch und der bittere Geschmack bemerkbar. Die Analyse ergab die erwarteten Zahlen:

	Berechnet		Gefunden		
C <sub>14</sub>	168	81.16	80.93	81.04	— pCt.
H <sub>9</sub>	9	4.34	4.72	4.66	— .
N	14	6.76	—	—	6.87 .
O	16	7.73	—	—	— .
	207	100.00			

Das Isonitril ist unlöslich in kaltem, schwer in siedendem Wasser, löst sich dagegen leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, schwer in Petroleumäther. Mit den Wasserdämpfen ist es flüchtig. In Berührung mit Mineralsäuren, wie Salzsäure oder Schwefelsäure zersetzt es sich leicht in Benzoanilin und Ameisensäure.

#### Benzophenylurethan, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO . C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH . COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

Chlorkohlensäureäther wirkt auf Benzoanilin energisch ein unter Bildung eines Urethans. Zur Darstellung dieser Substanz wird ein Molekül Benzoanilin in wasserfreiem Aether gelöst, der in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben befindlichen Lösung allmählich ein Molekül Chlorkohlensäureäther zugesetzt. Schon in der Kälte findet die Reaktion statt; es scheidet sich Benzoanilinchlorhydrat aus, die ätherische Lösung hinterlässt nach dem Verdunsten des Aethers einen krystallinischen Rückstand, der, aus Alkohol krystallisiert, sich in glänzende Blättchen vom Schmelzp. 189° verwandelt. Die Analyse bestätigte die von der Theorie vorausgesehene Formel.

	Berechnet		Gefunden		
C <sub>16</sub>	192	71.38	71.43	71.23	pCt.
H <sub>15</sub>	15	5.58	5.78	5.88	-
O <sub>3</sub>	48	17.84	—	—	-
N	14	5.20	—	—	-
	269	100.00			

Das Urethan ist fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer in siedendem, leichter löslich in siedendem Alkohol, sowie in Chloroform, Aether und siedendem Eisessig. Beim Kochen mit concentrirter Kalilauge zerfällt es in Benzoanilin, Kohlensäure und Aethylalkohol.

#### Benzophenylsulfoharnstoff, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO . C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH)<sub>2</sub>CS.

Benzoanilin wird in absolutem Alkohol gelöst mit einem Ueberschuss von Schwefelkohlenstoff am Rückflusskühler im Wasserbade erhitzt; zur Beschleunigung der Reaktion empfiehlt es sich, eine kleine

Quantität Aetzkali zuzusetzen. Nach kurzer Zeit trübt sich die anfangs klare Flüssigkeit, es scheiden sich glänzende Krystallblättchen ab, während sich Schwefelwasserstoff entwickelt. Die Reaktion ist erst nach mehrtägigem Erhitzen vollendet. Die nach dem Erkalten der Flüssigkeit abfiltrirten Krystalle werden mehrmals aus viel absolutem Alkohol umkrystallisirt. Die reine Substanz bildet farblose, glänzende Blättchen vom Schmelzp.  $166^{\circ}$ , ist unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich auch in siedendem Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, leichter löslich in Chloroform. Die Analyse kennzeichnet die Substanz als den dem Sulfocarbanilid entsprechenden Sulfoharnstoff.

	Berechnet		Gefunden
$C_{27}$	324	74.31	74.28 pCt.
$H_{30}$	20	4.59	4.93 -
$O_2$	32	7.34	— -
$N_2$	28	6.42	— -
S	32	7.34	7.20 -
	436	100.00 pCt.	

Versuche, den Sulfoharnstoff nach bekannter Methode mittelst Phosphorsäureanhydrid in das entsprechende Senföl überzuführen, haben seither noch zu keinem befriedigenden Resultat geführt.

#### Umwandlung des Benzoanilins in Benzophenol, $C_6H_5CO \cdot C_6H_4OH$ .

Unter dem Einfluss der salpetrigen Säure wird die Amidogruppe des Benzoanilins leicht gegen die Hydroxylgruppe umgetauscht, indem das Benzoanilin in Benzophenol übergeht. Ein Molekül Benzoanilin wird in 2 Molekülen Schwefelsäure, die stark mit Wasser verdünnt wurde, gelöst, eine verdünnte, wässrige Lösung von 1 Molekül Kaliumnitrit zugesetzt, und das Gemisch längere Zeit im Kochen erhalten, wobei sich ein röthliches Oel abscheidet. Dasselbe wurde mit Aether aufgenommen und aus heissem Eisessig, der mit heissem Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt wurde, umkrystallisirt. Nach mehrmaliger Krystallisation wurde die Substanz in nahezu farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt  $134^{\circ}$  erhalten und erwies sich in allen ihren Eigenschaften als identisch mit dem aus Phenol mittelst Benzoylchlorid <sup>1)</sup> dargestellten Benzophenol,  $C_6H_5CO \cdot C_6H_4OH$ .

	Berechnet		Gefunden
$C_{13}$	156	78.79	78.66 pCt.
$H_{10}$	10	5.05	5.41 -
$O_2$	32	16.06	— -
	198	100.00 pCt.	

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 1969.

Zur weiteren Bestätigung wurde noch der Benzoyläther durch Erwärmen mit Benzoylchlorid bereitet, der aus Alkohol krystallisirt den Schmelzp.  $112.5^{\circ}$  zeigte und die der Zusammensetzung  $C_6H_5CO \cdot C_6H_4OC_7H_5O$  entsprechenden analytischen Werthe ergab.

	Berechnet		Gefunden
$C_{20}$	240	79.47	79.40 pCt.
$H_{14}$	14	4.64	4.95 -
$O_3$	48	15.89	— -
	302	100.00	pCt.

Da Benzophenol durch seinen Uebergang in Paraoxybenzoesäure <sup>1)</sup> als der Parareihe angehörig erwiesen ist, so nimmt demnach auch im Benzoanilin die Benzoylgruppe gegenüber der Amidogruppe die Parastellung ein.

#### Einwirkung schmelzenden Chlorzinks auf Benzoanilin.

Benzoanilin verliert beim Schmelzen mit Chlorzink sehr leicht ein Molekül Wasser, indem es in einen nitrilartigen Körper übergeht, dem die Formel  $C_{13}H_9N$  zukommt. Diese ziemlich glatt verlaufende Umwandlung geht am besten unter folgenden Bedingungen vor sich:

1 Theil Benzoanilin wird mit 4—5 Th. gepulverten Chlorzinks innig gemischt und in einem Kolben auf dem Sandbad so lange zusammengeschmolzen, als noch Wasser entweicht. Die rothbraune geschmolzene Masse wird in Wasser gegossen, um das Chlorzink zu lösen, sodann mit Aether extrahirt und die ätherische Lösung mit Salzsäure geschüttelt, um unverändertes Benzoanilin zu entfernen. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt ein bald krystallinisch erstarrender Rückstand. Durch mehrmaliges Krystallisiren aus einem Gemisch von Wasser und Alkohol erhält man den Körper in Form glänzender Blättchen vom Schmelzp.  $118^{\circ}$ ; er löst sich nicht in kaltem, schwer in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig, Chloroform, und verhält sich indifferent sowohl gegen Säuren als Basen, destillirt bei hoher Temperatur ohne Zersetzung.

Die Elementaranalyse, welche wegen der Schwerverbrennlichkeit des Körpers sehr vorsichtig mit Bleichromat ausgeführt werden muss, bestätigte die Zusammensetzung  $C_{13}H_9N$ .

	Berechnet		Gefunden		
			I	II	III
$C_{13}$	156	87.15	86.96	86.81	— pCt.
$H_9$	9	5.03	4.61	5.24	— -
N	14	7.82	—	—	8.05 -
	179	100.00			pCt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 1971.

Die Bildung dieses Körpers ist demnach nach der Gleichung erfolgt:  $C_{13}H_{11}NO = C_{13}H_9N + H_2O$ , und seine Entstehungsweise aus Benzoanilin lässt kaum einen Zweifel darüber obwalten, dass ihm die Constitution  $C_6H_5C \cdot C_6H_4$  zukommt.



### 347. Ad. Liebmann: Synthese der homologen Phenole.

I. Mittheilung.

(Eingegangen am 12. August.)

Durch Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff, sowie von Chloroform auf die Phenole bei Gegenwart von Alkalien ist es Perkin, beziehungsweise Tiemann und Reimer gelungen, eine neue Methode zur Darstellung von Oxysäuren und Oxyaldehyden zu finden. Es schien mir nun interessant zu untersuchen, ob man durch Einwirkung von Methylchlorid oder Benzalchlorid auf die Phenole bei Gegenwart von Alkalien zu den Oxyalkoholen des Benzols gelangen würde. Diese Versuche haben bis jetzt kein befriedigendes Resultat ergeben. Bei Einwirkung von Benzalchlorid tritt eine stürmische Reaktion ein — es entstehen indess harzige Produkte, die nicht zu einer näheren Untersuchung einladen. Selbst das von Döbner<sup>1)</sup> an Stelle der Alkalien angewandte Zinkoxyd vermochte den Verlauf der Reaktion nicht zu mässigen. Die Versuche mit Methylchlorid sind noch nicht zu Ende geführt.

Die genannten Methoden gaben ebenfalls der Hoffnung Raum, dass eine einfache Synthese der homologen Phenole selbst auf diesem oder einem ähnlichen Wege möglich sei, und diese Voraussicht hat sich vollkommen bestätigt. Dass man in diesem Falle Alkylchloride und Alkalien nicht verwenden konnte, leuchtete sofort ein; jedoch die leichte Beweglichkeit eines Wasserstoffatoms, das im Phenol an Kohlenstoff gebunden ist, erlaubte die Annahme, dass durch Einwirkung von Alkoholen auf Phenol bei Gegenwart von Zinkchlorid Condensation einträte und die homologen Phenole gebildet würden. Und in der That verläuft der Versuch genau, wie ich angedeutet habe.

Erwärmt man an einem Rückflusskühler 100 g Phenol, in 80 g Isobutylalkohol gelöst, mit 240 g geschmolzenen Zinkchlorids, so tritt nach kurzer Zeit eine Reaktion ein. Man beobachtet eine lebhaftere Wasserabspaltung, die nach  $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$  Stunden so stark ist, dass sich zwei Schichten bilden, von denen die obere sich sehr schnell vermehrt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 1918.

Sobald die Reaktion beendet ist — ein Kriterium dafür ist das Auftreten weisser Dämpfe, die eine weitergehende Zersetzung ankündigen — fügt man nach dem Erkalten der Masse Wasser und wenig Salzsäure zu, um das Zinkchlorid zu lösen. Man trennt dann durch einen Scheidetrichter und rektificirt. Bis 220° ungefähr geht unverbrauchtes Phenol über, zwischen 220—250° das neu gebildete Butylphenol, das nach dem Abkühlen krystallinisch erstarrt. Nochmaliges Destilliren liefert ein fast reines Produkt. Dasselbe ist schneeweiss, sieht dem Phenol sehr ähnlich und hat einen nicht unangenehmen, dem Thymol ähnlichen Geruch. Es löst sich leicht in Alkalien; die gebildeten Salze sind in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem jedoch leicht löslich. Säuren fällen das unveränderte Phenol wieder aus. Der Siedepunkt des reinen Produktes liegt bei 236—238°; der Schmelzpunkt des aus heissem Wasser umkrystallisirten bei 97½—98°.

Zwei Analysen ergaben befriedigende Resultate, 1) durch Destillation gereinigt, 2) durch Krystallisiren

	Gefunden		$C_6H_4 \begin{matrix} C_4H_9 \\ \diagdown \\ OH \end{matrix}$ verlangt
	aus $H_2O$ gereinigt		
	I	II	
C	80.08	79.8	80.0 pCt.
H	9.12	9.18	9.3 -

Die Ausbeute ist gut — aus 100 g Phenol erhielt ich 105 g des fast reinen Butylphenols.

Studer<sup>1)</sup> hat nun in neuester Zeit durch Diazotirung des Butylanilins ein Butylphenol erhalten, das wahrscheinlich mit dem oben beschriebenen identisch ist. Es schmilzt nach seiner Angabe bei 99° und siedet bei 231°. Da Studer sich das Studium desselben vorbehalten hat, werde ich selbstverständlich nur die Identität der beiden zu constatiren suchen und die weitere Ausführung Studer überlassen. Einige Derivate, die ich dargestellt habe, möchte ich hier erwähnen.

Durch Behandeln des Natriumphenolats mit Aethyljodid wurde der Aethyläther erhalten, der bei 234—36° siedet. Ferner wurde nach der Vorschrift Studer's durch Nitriren des in Eisessig gelösten Phenols ein Nitroderivat dargestellt, das, genau wie Studer angiebt, bei 93° schmilzt und demnach ein Binitrobutylphenol ist. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in langen, schwefelgelben Nadeln, deren alkoholische Lösung intensiv gelb färbt. In Alkalien ist es mit gelbrother Farbe löslich; nach Zusatz einer Säure fällt es unverändert aus. Wendet man verdünnte Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.2 zum Nitriren an, so erhält man nach dem Destilliren mit Wasserdämpfen ein flüssiges Nitrophenol, das sich in Alkalien mit dunkelrother Farbe löst und wahrscheinlich ein Mononitrophenol ist. Die Analyse desselben ist noch nicht ausgeführt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 1474.

Interessant ist das Verhalten des Phenols gegenüber englischer Schwefelsäure. Dasselbe giebt beim Behandeln mit Schwefelsäure keine Sulfosäure. Erwärmt man die Lösung des Phenols in Schwefelsäure gelinde, so tritt eine Gasentwicklung ein. Das entweichende Gas wird von Brom absorbiert und ist wahrscheinlich Butylenbromid. Eine genauere Untersuchung dieses Vorganges wird in einem der nächsten Hefte beschrieben werden.

Auf gleiche Weise wie das Butylphenol habe ich durch Einwirkung von Amylalkohol und von Benzylalkohol auf Phenol ein Amylphenol vom Schmelzpunkt  $92-93^{\circ}$  und vom Siedepunkt  $248-250^{\circ}$ , sowie das Benzylphenol, Siedepunkt  $314-316^{\circ}$ , erhalten, über die eine ausführliche Untersuchung folgen wird.

Mit Eisenchlorid geben die genannten Phenole keine Färbung. Die Oxydation des Butylphenyläthyläthers wird entscheiden, in welcher Stellung sich das Alkoholradikal befindet.

Diese Reaktion scheint sich auf alle Phenole und phenolartigen Körper ausdehnen zu lassen. Versuche mit Resorcin, Orcin,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthol sind bereits unternommen und hoffe ich, bald über dieselben berichten zu können. Jedenfalls möchte ich mir das Gebiet reserviren.

Bonn, Chemisches Institut der Universität.

#### 348. Heinrich Goldschmidt: Ueber Glyoxalin.

(Eingegangen am 12. August.)

Debus erhielt als Einwirkungsprodukte von Ammoniak auf Glyoxal zwei Basen, das Glyoxalin,  $C_3H_4N_2$ , und das Glycosin,  $C_6H_6H_4$ . Von Hrn. Prof. V. Meyer veranlasst, hat Georg Wyss <sup>1)</sup> in den Jahren 1876—1877 den erstern der beiden Körper einer eingehenden Untersuchung unterzogen und sind die wichtigsten von ihm erhaltenen Resultate die folgenden:

Die Dampfdichte des Glyoxalins, bei der Temperatur des siedenden Schwefels bestimmt, entspricht der Formel  $C_3H_4N_2$ , entgegen der bis dahin herrschenden Meinung, der Base müsse des hohen Siedepunktes ( $255^{\circ}$ ) wegen das doppelte Molekulargewicht zukommen.

Säurechloride wirken auf Glyoxalin nicht ein.

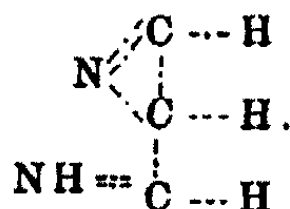
Bei der Einwirkung von Bromäthyl entsteht ein Körper von der Formel  $C_3H_3(C_2H_5)N_2$ ,  $C_2H_5Br$ . Analog wirkt Benzylchlorid.

Ein Wasserstoffatom des Glyoxalins ist durch Silber ersetzbar.

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 1548; X, 1865; Inauguraldiss. Zürich 1877.

Brom ersetzt drei Wasserstoffatome im Glyoxalin und es entsteht Tribromglyoxalin,  $C_3HBr_3N_2$ , eine starke Säure. Das Silbersalz desselben liefert beim Behandeln mit Jodmethyl Tribrommethylglyoxalin, woraus durch Behandeln mit Natriumamalgam Methylglyoxalin gewonnen wird.

Auf Grund dieser Resultate nahm Wyss für das Glyoxalin die folgende Constitutionsformel an:



Diese Formel soll übrigens nur das gleichzeitige Verhalten des Körpers als Imid- und Nitrilbase erklären, ohne die sonstige Atomverkettung als die allein mögliche hinstellen zu wollen.

Hr. Prof. V. Meyer beauftragte mich, die Untersuchungen über Glyoxalin wieder aufzunehmen und zwar in folgender Richtung: Es sollte versucht werden, ob man nicht vielleicht durch trockene Destillation des Methylglyoxalinmethoxyhydrates zu einer stickstoffärmern oder stickstofffreien Verbindung gelangen könne, ähnlich wie dies A. W. Hofmann in seinen schönen Untersuchungen über Piperidin und Coniin durchgeführt hat.

Das zu meinen Versuchen nöthige Glyoxalin stellte ich nach der von Wyss ausgearbeiteten Methode dar. Ich erhielt aus 16 kg Weingeist 1 kg Glyoxal, aus welchem 150 gr Glyoxalin gewonnen wurden. Das Glyoxalin zeigte alle Eigenschaften, die Wyss angiebt. Es erschien vor Beginn der eigentlichen Untersuchung noch wünschenswerth, die Dampfdichte des Glyoxalins bei einer seinem Siedepunkte  $255^{\circ}$  näher liegenden Temperatur, als dies Wyss gethan hat, zu bestimmen. Die Bestimmung, im Diphenylamindampf nach Professor V. Meyer's Quecksilberverdrängungsmethode ausgeführt, ergab die Zahl 2.27, während die Formel  $C_3H_4N_2$  2.35 verlangt. Wyss fand im Schwefeldampf 2.26.

Glyoxalin wurde mit Jodmethyl auf dem Wasserbade erwärmt. Eine kleine Probe des Einwirkungsproduktes wurde mit Chlorsilber behandelt und das so erhaltene Chlorid mit Platinchlorid gefällt. Die Platinbestimmung des in orangegelben, in Wasser schwer löslichen Blättern krystallisirenden Chloroplatinates zeigte, dass Jodmethyl analog Bromäthyl und Benzylchlorid einwirkt, also  $C_3H_3(CH_3)N_2$ ,  $CH_3J$  liefert.

	Gefunden	Berechnet für $[C_3H_3(CH_3)N_2, CH_3Cl], PtCl_4$
Platin	32.27	32.30 pCt.

Das Jodid wurde sodann durch Silberoxyd in das entsprechende Oxyhydrat übergeführt und dieses in einer Retorte der trockenen

Destillation unterworfen. Hierbei schwärzte sich die Masse, es entwich ein penetrant nach Trimethylamin riechendes Gas und eine braungelbe, dickliche Flüssigkeit destillierte über. In der Retorte blieb zuletzt eine schwarze, kohlige Masse zurück. In gleicher Weise verlief der Process, wenn ich nach, A. W. Hofmann's Vorgang, das Jodid mit Aetzkali trocken destillirte.

Im Destillate liessen sich nur höchst geringe Spuren von Methylalkohol nachweisen. Dasselbe wurde mit Aetzkali versetzt, worauf sich die Flüssigkeit in zwei Schichten schied, die obere dunkel und ölig, die untere hell und wässrig; zugleich begann in der Flüssigkeit von neuem Entwicklung von nach Trimethylamin riechenden Dämpfen. Durch Erwärmen auf dem Wasserbade unter Durchleiten eines Luftstromes wurden sie aus der Flüssigkeit entfernt und in Salzsäure geleitet. In dieser wurde Ammoniak durch Nessler's Reagenz nachgewiesen, das Ausbleiben der Carbylaminreaktion bewies das Nichtvorhandensein von Monomethylamin, durch Platinchlorid wurde ein Chloroplatinat gefällt, dessen Platingehalt anzeigte, dass neben Ammoniak noch Tri- oder Dimethylamin oder beide vorhanden waren.

	Gefunden		Berechnet für Platinsalmiak
	1. Versuch	2. Versuch	
Platin	41.18	42.7	44.31 pCt.

Das auf der Flüssigkeit schwimmende Oel wurde abgehoben, durch festes Aetzkali getrocknet und dann destillirt. Beinahe die ganze Masse ging bei 195° C. über, während geringe Mengen einer braunen Schmiere zurückblieben. Nach nochmaliger Rektificirung wurde eine vollkommen wasserhelle, ölige Flüssigkeit von schwachem, nicht unangenehmen Geruch erhalten, Siedepunkt 195° C., spec. Gewicht bei 23° C. 1.0359. Der Körper löste sich in Wasser, Alkohol und Aether und zeigte stark basische Eigenschaften. Die Analyse stimmte auf die Formel  $C_4H_6N_2$ .

	Gefunden	Berechnet
		für $C_4H_6N_2$
C	58.14	58.54 pCt.
H	7.70	7.31 -

Das Gewicht der reinen Substanz betrug 40 pCt. der angewandten Glyoxalinmenge.

Das Chlorhydrat der Base gab mit Platinchlorid ein aus der wässrigen Lösung in schönen, orangerothern Nadeln krystallisirendes Doppelsalz. In säurefreiem Alkohol ist dasselbe unlöslich. Zusatz von Salzsäure hebt die Unlöslichkeit auf.

	Gefunden	Berechnet
		für $(C_4H_6N_2, HCl)_2, PtCl_4$
Platin	33.96	33.74 pCt.

Jodmethyl wirkt auf die neue Base äusserst stürmisch ein. Das aus dem Jodid mittels Chlorsilber bereitete Chlorid giebt ein in Wasser



schwer lösliches Platindoppelsalz. Die Analyse desselben beweist, dass ein Molekül Jodmethyl sich an die Base angelagert hat.

	Gefunden	Berechnet für $(C_4H_6N_2, CH_3Cl)_2PtCl_4$
Platin	32.27	32.30 pCt.

Die neue Base hat die Zusammensetzung des Methylglyoxalins, stimmt aber in allen physikalischen Eigenschaften mit dem von Wallach <sup>1)</sup> beschriebenen Oxalmethylin,  $C_4H_6N_2$ , überein. Wallach giebt den Siedepunkt zu  $197^\circ$ , das spezifische Gewicht zu 1.0360 an. Desgleichen stimmt die Beschreibung der Platindoppelsalze, welche Wallach aus Oxalmethylin und Oxalmethylinmethyljodid erhielt, vollkommen mit den von mir dargestellten Verbindungen überein. Es ist daher sehr wohl möglich, dass die von mir erhaltene Base mit Wallach's Oxalmethylin identisch ist.

Weitere vergleichende Untersuchungen beider Basen wären natürlich in hohem Maasse wünschenswerth.

Es wäre nun weiter möglich, dass das Methylglyoxalin, von dem sich die direkt aus Glyoxalin erhaltene Ammoniumbase ableitet, und der von mir erhaltene Körper identisch seien. In diesem Falle müssten auch das durch direkte Einwirkung von Methyljodid auf Glyoxalin entstandene Methylglyoxalinmethyljodid und das durch Einwirkung von Jodmethyl auf die neue Base entstandene, methylierte Ammoniumjodid identisch sein, und ebenso die sich von ihnen ableitenden Verbindungen. Ich untersuchte nun die Löslichkeit der beiden Platindoppelsalze.

100 Theile Wasser von  $25^\circ C.$  lösen nach 2 Versuchen: 3.15 und 3.18, im Mittel 3.16 Theile  $[C_3H_3(CH_3)N_2, CH_3Cl]_2PtCl_4$ , erhalten aus Glyoxalin und Jodmethyl.

100 Theile Wasser von  $25^\circ C.$  lösen nach 2 Versuchen: 2.10 und 2.29, im Mittel 2.20 Theile  $(C_4H_6N_2, CH_3Cl)_2PtCl_4$ , erhalten aus der neuen Base und Jodmethyl.

Daraus geht die Nichtidentität der beiden Platinsalze hervor, und es muss als sehr wahrscheinlich gelten, dass wenigstens zwei isomere Methylglyoxaline,  $C_4H_6N_2$ , existiren, von denen das von mir erhaltene merkwürdigerweise um  $60^\circ C.$  niedriger siedet, als Glyoxalin.

	Glyoxalin, $C_3H_4N_2$	$C_4H_6N_2$
Siedepunkte	$255^\circ C.$	$195^\circ C.$

Es schien noch von Interesse, das Verhalten des Methyloxydhydrates der neuen Base bei der trocknen Destillation zu untersuchen, da vielleicht bei dieser Verbindung eine tiefer gehende Zersetzung vor

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 420.

sich gehen konnte, so dass stickstoffärmere Körper entstünden. Es zeigte sich indessen, dass die gleichen Erscheinungen auftraten, wie bei der Destillation von Methylglyoxalinmethoxyhydrat. Kohle schied sich ab, während trimethylaminartig riechende Gase entwichen, und ein Oel überdestillirte, aus dem eine Base vom Siedepunkt  $195^{\circ}$  C. und sonst allen Eigenschaften der zuerst erhaltenen abgeschieden werden konnte. Die Analyse des Platinsalzes bestätigte die gleiche Zusammensetzung.

	Gefunden	Berechnet für $(C_4H_6N_2, HCl)_2PtCl_4$
Platin	33.55	33.74 pCt.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass auf dem eingeschlagenen Wege kein Stickstoff aus dem Glyoxalin abgespalten wird, sondern nur methylreichere Abkömmlinge des Glyoxalins gewonnen werden können.

Zürich. Laboratorium von Prof. V. Meyer.

### 349. J. Gustav Schmidt: Ueber das Verhalten einiger organischen Verbindungen zu Fuchsinchwefligsäure.

(Eingegangen am 12. August.)

H. Schiff<sup>1)</sup> beobachtete im Jahre 1867, dass Aldehyde eine durch Schwefligsäureanhydrid entfärbte Fuchsinlösung intensiv violett-roth zu färben im Stande sind, auch stellte er so einige Farbstoffe in isolirtem Zustande dar. Caro studirte die Reaktion näher und fand, dass sie als für die Aldehyde charakteristisch gelten kann. Hiervon erhielt ich durch gefällige Privatmittheilung Kenntniss; veröffentlicht hat Hr. Caro über diese Versuche nichts.

Um die Grenzen der Anwendbarkeit der Reaktion kennen zu lernen, habe ich auf Rath des Hrn. Prof. V. Meyer eine Reihe Körper auf ihr Verhalten gegen fuchsinchweflige Säure geprüft.

Um sich das als „fuchsinchweflige Säure“ bezeichnete Reagens darzustellen, kann man eine nicht zu concentrirte Lösung von einem Rosanilinsalz mit saurem, schwefligsaurem Natron und Schwefelsäure behandeln.

Besser stellt man sich das Reagens dar durch Einleiten von Schwefligsäureanhydrid in eine verdünnte Lösung eines Rosanilinsalzes, bis die Flüssigkeit nur noch schwach gelblich gefärbt ist. In verschlossenen Flaschen lässt sich die Flüssigkeit lange unverändert aufbewahren.

<sup>1)</sup> Compt. rend. 64, 482.

Um zu entscheiden, ob die Reaktion für alle Aldehyde charakteristisch ist, untersuchte ich eine Reihe, namentlich höhere Glieder derselben, auf ihr Verhalten gegen Fuchsinchwefligsäure.

Acetaldehyd,  $\text{CH}_3\text{CHO}$ , gibt schon in Spuren mit dem Reagens eine intensive violettrote Färbung.

Paraldehyd,  $(\text{CH}_3\text{CHO})_3$ , verhält sich wie gewöhnlicher Acetaldehyd.

Propionaldehyd,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ , verhält sich ebenfalls wie Acetaldehyd.

Isovaleraldehyd,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2\text{CHO}$ , gibt etwas weniger leicht die violettrote Färbung als Acetaldehyd.

Oenanthaldehyd,  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$ , verhält sich wie Vorhergehender.

Chloral,  $\text{CCl}_3\text{CHO}$ , gibt mit dem Reagens sofort eine schön violettrote Färbung.

Chloralhydrat,  $\text{CCl}_3\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ , gibt keine Reaktion.

Dieses verschiedene Verhalten von Chloral und Chloralhydrat gegen fuchsinchweflige Säure ist zuerst von Caro beobachtet worden. Man kann in dieser Thatsache einen Beweis für die Glycolnatur des Chloralhydrats, und gegen die Annahme, dass es ein mit Wasser molekular verbundener Aldehyd sei, erblicken<sup>1)</sup>.

Die angeführte Reaktion des Chlorals wird dadurch ermöglicht, dass dasselbe auf die Schwefligsäure Fuchsinlösung einwirkt, ehe es Zeit hat, sich mit dem Wasser derselben zu Chloralhydrat zu vereinigen.

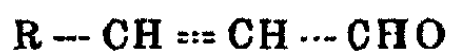
Butylchloral,  $\text{C}_4\text{Cl}_3\text{H}_4\text{O}$ , gibt nach einigem Schütteln Violett-färbung.

Acrolein,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$ , gibt nach einigem Schütteln Violett-färbung.

Furfurol,  $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}-\text{CHO}$ , gibt mit Leichtigkeit eine schön violettrote Färbung.

Benzaldehyd,  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CHO}$ , verhält sich wie Furfurol.

Zimmtaldehyd,  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$ , gibt zuerst eine intensiv gelbe Färbung, die bald in violettrot übergeht. Ganz gleich verhalten sich die von mir neu dargestellten Aldehyde, Furfuracrolein und Furfurcrotonaldehyd. (Cfr. meine früheren Mittheilungen in diesen Berichten.) Es scheint daher diese Art der Färbung für die Körper



charakteristisch zu sein.

Salicylaldehyd,  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{COH} \end{smallmatrix}$ , gibt eine schön rothviolette Färbung.

<sup>1)</sup> V. Meyer, diese Berichte XIII, 2843.

Cuminaldehyd,  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{---} C_3H_7 \\ \text{---} CHO \end{smallmatrix}$ , gibt nach einigem Schütteln die charakteristische violettrote Färbung.

Ameisensäure,  $\begin{smallmatrix} OH \\ | \\ COH \end{smallmatrix}$ , welche ja ebenfalls als eine Art von Aldehyd aufzufassen ist, gibt die Reaktion nicht.

Als nächste Verwandte der Aldehyde prüfte ich eine Reihe von Ketonen auf ihr Verhalten gegen fuchsinschweflige Säure. Ich erhielt folgende Resultate:

Aceton  $CH_3 \text{---} CO \text{---} CH_3$  gibt mit fuchsinschwefliger Säure nach einigem Schütteln schon in geringer Menge violettrote Färbung. Um der Annahme zu begegnen, die Färbung könnte durch einen geringen Gehalt an Aldehyd hervorgerufen werden, wurde das Aceton mit einer ammoniakalischen Silberlösung gekocht. Es fand aber keine Silberausscheidung statt, und das Destillat gab mit derselben Leichtigkeit, wie das ursprüngliche Produkt, die Reaktion.

Acetophenon,  $C_6H_5COCH_3$ , und

Benzophenon,  $C_6H_5COC_6H_5$ , riefen keine Färbung hervor.

Von den Zuckerarten gab keine der geprüften eine Reaktion mit fuchsinschwefliger Säure.

Geprüft wurden:

Traubenzucker,  $C_6H_{12}O_6$ ,

Lävulose,  $C_6H_{12}O_6$ ,

Lactose,  $C_{12}H_{22}O_{11}$ ,

Rohrzucker,  $C_{12}H_{22}O_{11}$ .

Bei der Prüfung von Alkoholen und Glycolen auf ihr Verhalten gegen Schwefligsäurefuchsinlösung erhielt ich folgende Resultate:

Methylalkohol,  $CH_3OH$ , gab beim Schütteln mit dem Reagens eine Violettfärbung, die jedoch lange nicht so intensiv ist, wie die durch Aldehyde hervorgerufene. Die Annahme, dass diese schwache Färbung etwa durch Spuren von Aldehyd hervorgerufen sei, wurde wiederum dadurch widerlegt, dass der Methylalkohol mit ammoniakalischer Silberlösung gekocht und dann abdestillirt wurde. Aber auch in diesem Falle gab das Destillat eine deutlich wahrnehmbare Violettfärbung.

In gleicher Weise verhielt sich:

Aethylalkohol,  $CH_3CH_2OH$ . Auch in diesem Falle wurde allfällig anwesender Aldehyd durch Kochen mit ammoniakalischer Silberlösung zerstört.

Propylalkohol,  $CH_3CH_2CH_2OH$ , liess, mit fuchsinschwefliger Säure geschüttelt, kaum mehr eine Färbung wahrnehmen.

Isopropylalkohol,  $(CH_3)_2CHOH$ , verhielt sich, wie Vorhergehender.

Primärer Isobutylalkohol,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$ , gab keine Färbung mehr.

Trimethylcarbinol,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{OH})$ , gab ebenfalls keine Reaktion mehr.

Gährungsamylalkohol,  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ , ist ebenfalls ohne Reaktion.

Hexylalkohol,  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$ , verhielt sich wie Vorhergehender.

Heptylalkohol,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2\text{OH}$ , gibt ebenfalls keine Reaktion.

Oktylalkohol,  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$  (aus Heracleumöl), verhält sich wie Vorhergehender.

Pinakon,  $\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH}) \\ | \\ (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH}) \end{array}$ , gibt keine Reaktion.

Glycol,  $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{OO} \end{array}$ , verhält sich ebenso.

Von Phenolen wurden auf ihr Verhalten gegen fuchsinschweflige Säure geprüft:

Phenol,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ , gibt keine Reaktion.

Brenzcatechin,  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$ , ebenfalls ohne Einwirkung.

Guajacol,  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{OCH}_3 \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$ , ohne Einwirkung.

Hydrochinon,  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$ , ohne Einwirkung.

Resorcin,  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$ , ohne Einwirkung.

Pyrogallol,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$ , ohne Einwirkung.

Para-Cresol,  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$ , ohne Einwirkung.

Orcin,  $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{OH} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$ , ohne Einwirkung.

Chinon,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ , ist ebenfalls ohne Einwirkung.

Aus den Versuchen geht also hervor, dass die Reaktion: Färbung einer durch schweflige Säure entfärbten Fuchsinlösung, für die Aldehyde allgemein charakteristisch ist.

Die Färbung wird aber nicht bloss durch Aldehyde allein hervorgerufen, sondern auch durch gewisse, allerdings wenige, einfach zusammengesetzte, den Aldehyden nahe stehende Verbindungen der Fettreihe.

Zu ähnlichen Resultaten ist auch Herr Tiemann, nach einer kurzen Notiz Desselben, gelangt.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

## 350. Wilhelm Koenigs: Zur Constitution des Cinchonins.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium d. Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 13. August.)

Die Untersuchungen der letzten Jahre haben zu folgenden wichtigeren Aufschlüssen über die Natur der Chinaalkaloide geführt. Zunächst hat man die Constitution der Spaltungs- und Oxydationsprodukte jener Basen, des Chinolins, Aethylpyridins, der Chinolin- und Pyridincarbonensäuren aufgeklärt; mit dem genaueren Studium derstellungsfragen, und namentlich des chemischen Verhaltens jener einfacheren Derivate des Chinolins und Pyridins, sind zur Zeit noch verschiedene Chemiker beschäftigt.

Den Untersuchungen von Skraup, Butlerow und Wischnegradsky verdanken wir ferner die richtigere Erkenntniss der Beziehungen des Cinchonins und des isomeren Cinchonidins zum Chinin und Chinidin (Conchinin). Grosse Unklarheit herrschte lange Zeit bezüglich der Form, in welcher der Sauerstoff in den Chinabasen gebunden vorkommt. Diese Frage hat Hesse vor Kurzem endgültig entschieden; nach ihm enthalten Chinin, Chinidin, Cinchonin, Cinchonidin und Homocinchonidin je eine Hydroxylgruppe und die beiden ersten Basen ausserdem noch ein Methoxyl ( $\text{OCH}_3$ ). Das Chinin enthält also ein Methoxyl mehr als das Cinchonin und würde sich also zu diesem ähnlich verhalten wie Anisol zu Benzol.

Hiermit stehen die von Skraup ausgeführten Analysen beider Basen und die Ergebnisse, welche durch Oxydation des Cinchonins und Chinins mit Chromsäurelösung, sowie durch Spaltung mit Alkalien erhalten wurden, in bestem Einklang. Die auf diese Weise erhaltenen Produkte, die Cinchoninsäure,  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_2$ , und Chininsäure,  $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{NO}_3$ , einerseits, das Chinolin,  $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ , und die aus dem Chinin entstehende Base,  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}$ , andererseits, unterscheiden sich von einander um denselben Betrag ( $\text{OCH}_2$ ) wie die beiden Alkaloide  $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$ , aus denen sie erhalten werden. Die beiden Basen,  $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$  und  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}$ , entstehen nach Butlerow und Wischnegradsky in erster Phase bei gemässiger Einwirkung von Alkali auf Cinchonin und Chinin. Ausserdem resultirte in beiden Fällen ein festes Produkt, welches für beide Alkaloide dasselbe zu sein schien, insofern es bei weiterem, energischerem Schmelzen mit Aetzkali zerfiel in ein Gemenge flüchtiger Fettsäuren: Ameisen-, Essig-, Propion- (?), Butter- oder Isobuttersäure und in Aethylpyridin,  $\text{C}_5\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_5)\text{N}$ .

Nach den Resultaten, welche Oxydationsversuche des Chinins und Cinchonins mit übermangansaurem Kali<sup>1)</sup> sowohl wie mit Sal-

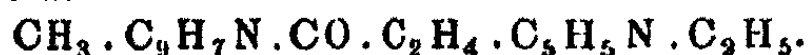
<sup>1)</sup> Ramsay und Dobbie. — Hoogenwerff und van Dorp, Ann. Chem. Pharm. 204, 84.

petersäure<sup>1)</sup> ergeben haben, ist es nun wahrscheinlich, dass die Base  $C_{10}H_9NO$  sich vom Chinolin ableitet durch Vertretung eines Wasserstoffatoms im Benzolkern des Chinolins durch Methoxyl. Die Gründe, welche für diese Ansicht sprechen, hier eingehend zu diskutieren, würde zu weit führen. Das entscheidende Experiment, die Oxydation jener Base zu Chinolinsäure (Pyridindicarbonsäure) oder der von ihr derivirenden Chininsäure zu Pyridintricarbonsäure, ist noch nicht ausgeführt oder wenigstens bisher nicht publicirt worden.

Aus dem völlig analogen Verhalten des Cinchonins und Chinins gegen die verschiedensten Oxydationsmittel und gegen schmelzendes Alkali darf man schliessen, dass in der That der ganze wesentliche Unterschied zwischen beiden Alkaloiden auf der Verschiedenheit der in ihnen enthaltenen Basen,  $C_9H_7N$  und  $C_{10}H_9NO$ , beruht, und dass die Reste, welche nach Abzug jener Basen bei beiden Alkaloiden noch bleiben, die gleichen sind.

Es ist daher für das Chinin sowohl wie für das Cinchonin die Frage von grösster Wichtigkeit, wie der Rest constituirte ist, der nach Wegnahme des Chinolins aus dem Cinchonin resultirt, und die Ergebnisse, welche man in dieser Beziehung beim Cinchonin erhält, werden sich voraussichtlich direkt auch für das Chinin verwerthen lassen.

Es sind hauptsächlich zwei Ansichten über die Constitution des Cinchonins, die sich gegenüberstehen. Nach der älteren Annahme sind in diesem Alkaloid zwei Chinolinreste enthalten. Hiemit schien aber die schon erwähnte Spaltung des Cinchonins in Aethylpyridin, Chinolin (resp. Lepidin) und fette Säuren schwer vereinbar zu sein, und Wischnegradsky<sup>2)</sup> stellte daher folgende vorläufige Constitutionsformel auf:



Wischnegradsky nimmt also im Cinchonin einen hydrirten Lepidin- und Aethylpyridinrest an, welche durch ein Fettsäureradikal zusammengehalten werden sollen, und er meint, dass man vielleicht durch Einwirkung von Chlorpropionsäurechlorid auf ein reducirtes Lepidin und Aethylpyridin zur Synthese des Cinchonins gelangen könne. Beim Chinin hätte man statt des Chinolins (resp. Lepidins) die sauerstoffhaltige Base  $C_{10}H_9NO$  einzuführen.

Ich glaube nun, dass sich die Entstehung von Aethylpyridin und von flüchtigen Fettsäuren bis einschliesslich der Buttersäure recht wohl durch die energische Einwirkung des schmelzenden Alkalis auf einen reducirten Chinolinkern erklären lässt und dass die Annahme zweier Chinolinreste im Cinchonin, von welchen einer reducirt ist,

<sup>1)</sup> Weidel, Ann. Chem. Pharm. 173, 76. — Weidel und v. Schmidt, diese Berichte XII, 1146.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XII, 1480.

mit den Resultaten der Spaltung durch Aetzkali durchaus nicht in Widerspruch steht.

Zur Entscheidung dieser Frage habe ich einen allmählichen Abbau des Cinchonins versucht, und, wenn die bisher gewonnenen Resultate auch noch keine definitiv entscheidenden sind, so dienen sie doch der Ansicht zur Stütze, dass im Cinchonin zwei Chinolinreste vorhanden sind, von denen einer als Tetrahydrochinolin, und zwar als methylirtes Tetrahydrochinolin,  $C_9H_{10}N(CH_3)$ , anzunehmen ist.

Wie ich schon früher mitgetheilt habe (diese Berichte XIII, 285), entsteht bei Einwirkung eines Gemenges von Fünffach-Chlorphosphor und Phosphoroxychlorid auf neutrales salzsaures Cinchonin das Cinchoninchlorid  $C_{19}H_{21}N_2Cl$ . Dasselbe schmilzt rein bei  $72^\circ$  und krystallisirt nach einer gütigen Mittheilung von Hrn. Dr. Bodewig<sup>1)</sup> in rhombischen Prismen.

Bei längerem Kochen mit alkoholischem Kali geht das Cinchoninchlorid in eine sauerstoff- und chlorfreie Base über von der Zusammensetzung  $C_{19}H_{20}N_2$ . Da dieselbe in ähnlicher Weise aus dem Cinchonin entsteht wie das Borneocamphen aus dem Borneol und Borneolchlorid, so nenne ich diese Base Cinchen. Dieselbe schmilzt bei  $123-125^\circ$  und verflüchtigt sich bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt. Sie krystallisirt besonders schön aus Ligroin in farblosen Blättchen, welche nach einer von Hrn. Dr. P. Friedlaender freundlichst ausgeführten Messung dem rhombischen Systeme angehören.

Ich habe mich vergebens bemüht, das Cinchen direkt aus dem Cinchonin auf ähnliche Weise zu erhalten, wie das Cymol aus dem Japancampher sich gewinnen lässt, also durch Erhitzen mit Fünffach-Schwefelphosphor oder mit Chlorzink. Ebenso wenig glückte mir die Oxydation des Cinchens zu einer wasserstoffärmeren, sauerstofffreien Base etwa  $C_{19}H_{16}N_2 = \begin{matrix} C_9H_7N \\ C_{10}H_9N \end{matrix}$ , die man sich in ähnlicher Weise wie das Dichinolin durch Polymerisation eines Moleküls Chinolin mit einem Molekül Lepidin entstanden denken konnte. Ferner liess sich das Cinchen auf ein reducirtes Dichinolin beziehen, welches ähnlich wie das Chinolin durch Aufnahme von vier Atomen Wasserstoff in eine secundäre Base übergeführt und durch Anlagerung eines Methyls an die Imidogruppe wieder ein tertiäres Diamin geworden sein konnte.

Ich studirte daher die Einwirkung concentrirter Salzsäure auf das Cinchen. In der That zeigte sich nach etwa achtstündigem Erhitzen auf  $220^\circ$  beim Oeffnen des erkalteten Rohres ziemlich starker Druck, und es entwich ein mit grüner Flamme brennendes Gas. Es ist somit in hohem Grade wahrscheinlich, dass im Cinchen, und also auch im Cinchonin, ein Methyl an Stickstoff gebunden ist, wenn ich

<sup>1)</sup> Bodewig Groth, Zeitschr. f. Kryst. V, S. 570.



auch aus dem Cinchonin selbst beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 280° keine bemerkenswerthen Mengen Chlormethyl abspalten konnte.

Mit dieser Annahme eines an Stickstoff haftenden Methyls im Cinchonin und im Chinin stimmen auch einige früheren Beobachtungen sehr gut überein: die Entstehung von Ameisensäure beim Schmelzen mit Alkalien, sowie bei vorsichtiger Oxydation<sup>1)</sup> mit kalter Chamaeleonlösung.

Das Produkt, welches sich aus dem Cinchonin durch Erhitzen mit Salzsäure auf 220° gebildet hatte, war nun aber nicht das erwartete reducirte Dichinolin,  $C_{18}H_{18}N_2$ , sondern eine sauerstoffhaltige Base von der Zusammensetzung  $C_{18}H_{17}NO$ , welche also nur mehr ein Stickstoffatom enthält. Das zweite Stickstoffatom des Cinchonins war in der Form von Ammoniak ausgetreten, daneben liess sich durch die Carbylaminreaktion eine geringe Menge eines primären Amins (Methylamin?) nachweisen. Die Bildung der Base  $C_{18}H_{17}NO$ , welche ich Apocinchonin nennen will, erfolgt also unter Abspaltung eines Moleküls Methylamin, welches durch die Salzsäure in Ammoniak und Chlormethyl zerlegt wird, und unter gleichzeitiger Aufnahme von einem Molekül Wasser.

Das Apocinchonin scheidet sich dabei als gelbes, krystallinisches, ziemlich schwer lösliches salzsaures Salz aus. Das Apocinchonin ist eine schwache Base und besitzt den Charakter eines Amidophenols. Es löst sich in Säuren und Alkalien mit gelber Farbe, die Salze mit Säuren werden schon durch viel Wasser zersetzt und aus den Lösungen in Alkalien fällt die Base durch Kohlensäure aus. Das Apocinchonin krystallisirt gut aus heissem Alkohol, es schmilzt bei 209 bis 210° und verflüchtigt sich bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt.

Bei Oxydation mit saurem, chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure liefert das Apocinchonin Cinchoninsäure neben Kohlensäure und flüchtigen, nicht genauer untersuchten Säuren, unter welchen sich eine geringe Menge Essigsäure durch die Kakodyl-Reaktion nachweisen liess. Das Apocinchonin enthält also noch den sauerstofffreien Chinolinkern. Bei seiner Bildung muss demnach der dem Aethylpyridin des Cinchonins entsprechende Rest seinen Stickstoff in Form von Ammoniak oder Methylamin abgegeben haben.

Eine vollkommen glatte Elimination des Stickstoffs aus Pyridinderivaten hat zuerst Weidel kennen gelehrt. Beim Kochen mit Wasser und Natriumamalgam verlieren verschiedene Pyridincarbonsäuren ihren gesammten Stickstoff, der als Ammoniak austritt, und es resultiren stickstofffreie Säuren, die ein Sauerstoffatom anstatt des Stickstoffs aufgenommen haben. So giebt z. B. die Picolinsäure,

<sup>1)</sup> Skraup, diese Berichte XI, 311 u. 1516; ibidem XII, 1104.

$C_6H_5NO_2$ , eine Säure von der Zusammensetzung einer Oxysorbinsäure,  $C_6H_8O_3$ . Bei der Bildung des Apocinchens aus dem Cinchen wird nun ebenfalls der Stickstoff des Pyridinrestes durch Sauerstoff verdrängt, ähnlich wie bei der von Weidel beobachteten Reduktion von Pyridincarbonsäuren. Es scheint dieser Pyridinrest demnach in reducirter Form im Cinchen und Cinchonin vorhanden zu sein.

Darauf deutet auch die Beobachtung von Hoogewerff und van Dorp<sup>1)</sup> hin, dass bei Oxydation der China-Alkaloide mit kochender Chamäleonlösung nahezu die Hälfte des Stickstoffs als Ammoniak auftritt, während die andere Hälfte in Form von Pyridintricarbonsäure erscheint. Die so gewonnene Säure ist identisch mit derjenigen, welche unter gleichen Bedingungen aus der Cinchoninsäure (Chinolincarbonsäure) entsteht, wobei ebensowenig wie bei der gleichen Oxydation des Chinolins<sup>2)</sup> Ammoniak erhalten wird. Man darf hieraus mit den beiden genannten Chemikern schliessen, dass das Ammoniak, welches sich bei der erwähnten Behandlung aus den Chinabasen bildet, nicht vom Chinolin-, sondern vom Aethylpyridinrest herrührt.

Die Ursache, weshalb dieser sonst so beständige Ring hier viel leichter angegriffen wird als der Pyridinkern des Chinolins, scheint mir eben darin zu beruhen, dass der erstere in reducirter Form vorhanden ist. In der That wird das Piperidin, welches ein vollkommen reducirtes Pyridin darstellt, durch übermangansaures Kali schon in der Kälte leicht oxydirt, ohne eine Spur Pyridin zu liefern.

Die interessanten Beobachtungen, welche A. W. Hofmann vor Kurzem über das Verhalten der methylylirten Verbindungen des Piperidins und Coniins mitgetheilt hat, bieten weitere Analogieen für die Elimination von Stickstoff in Form von Ammoniak oder substituirtem Ammoniak aus reducirten Pyridinderivaten. Die Hydroxyde des Trimethylpiperidins und Trimethylconiins zersetzen sich bei der Destillation zum weitaus grössten Theile in Trimethylamin, Wasser und in ungesättigte Kohlenwasserstoffe: das Piperylen,  $C_5H_8$ , und das Conylen,  $C_8H_{14}$ .

Das Piperidin giebt bei geeigneter Oxydation Pyridin, wenn auch stets nur sehr geringe Mengen und umgekehrt lässt es sich durch Reduktion<sup>3)</sup> des Pyridins mit Zinn und Salzsäure darstellen. Das

<sup>1)</sup> Hoogewerff und van Dorp, Ann. Chem. Pharm. 204, 84.

<sup>2)</sup> Skraup, Ann. Chem. Pharm. 201, 312 und Wiener Monatshefte 1881, 147.

<sup>3)</sup> Anmerk. Die Umwandlung des Pyridins in Piperidin scheint weit glatter zu erfolgen als der umgekehrte Uebergang. Die vollständige Trennung des Piperidins von unangegriffenem Pyridin machte mir anfangs ziemliche Schwierigkeiten; sie gelingt am Besten durch Erwärmen der Basen in schwefelsaurer Lösung mit salpetrigsaurem Natron und Abdestilliren des so gewonnenen Nitrosopiperidins aus der schwach sauren Lösung. Durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure wird dann das Nitrosamin gespalten in Ammoniak und Piperidin, welches durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether und Wasser vom Ammoniak befreit wird. Das so ge-

Coniin, dessen Aehnlichkeit mit Piperidin noch kürzlich von Hofmann betont wurde, hat Wischnegradsky — einer vorläufigen Mittheilung zufolge — zu einer Pyridinmonocarbonsäure oxydirt; er fasst daher diese Base analog dem Piperidin als hexahydrirtes Allylpyridin auf. Da das Coniin nach der neueren Untersuchung von Hofmann zwei Wasserstoffatome mehr enthält, als bisher allgemein angenommen wurde, und nach seiner jetzigen Formel  $C_8H_{17}N$  ein höheres Homologe des Piperidins,  $C_5H_{11}N$ , darstellt, so dürfte sich dasselbe in derselben Weise von einem Propylpyridin ableiten wie das Piperidin vom Pyridin.

Man darf also das Piperidin und das Coniin mit grosser Wahrscheinlichkeit als reducirte Pyridinbasen ansprechen und es lässt sich aus denselben oder ihren Methylderivaten substituirtes Ammoniak abspalten ähnlich<sup>1)</sup> wie aus dem Cinchen, während die entsprechenden Verbindungen des nicht reducirten Pyridins<sup>2)</sup> kein derartig einfaches Verhalten zeigen.

Man darf also wohl im Cinchen und im Cinchonin ausserhalb des Chinolinkerns einen reducirten Pyridinrest annehmen, der ein Methyl an Stickstoff gebunden enthält und dadurch wieder tertiär geworden ist. Dafür, dass im Cinchen, Cinchonin und Chinin beide Stickstoffatome tertiär gebunden sind, spricht der Umstand, dass salpetrige Säure ohne Wirkung auf die betreffenden Salzlösungen ist.

Das Apocinchen,  $C_{18}H_{17}NO$ , enthält nun ferner eine Hydroxylgruppe, und zwar muss dieselbe, wie sich aus der Oxydation jener Base zu Cinchoninsäure ergibt, ausserhalb des Chinolinkerns stehen. Dieses Hydroxyl hat saure Eigenschaften, sofern sich das Apocinchen nach Art der Amidophenole in Alkalien löst und aus dieser Lösung durch Kohlensäure gefällt wird. Es scheint demnach das Apocinchen

wonnene Piperidin und Nitrosopiperidin zeigen ganz den charakteristischen Geruch der entsprechenden, vom Piperidin sich ableitenden Substanzen. Das salzsaure Salz, das Platin- und Goldsalz sahen den entsprechenden Verbindungen des natürlichen Piperidins durchaus ähnlich. Das aus heissem Alkohol umkrystallisirte Platinsalz schmolz vollkommen gleichzeitig mit gewöhnlichem Piperidinplatinsalz bei  $198^\circ$  (uncorrig.) unter Gasentwicklung und Schwärzung (das Pyridinplatinsalz schmilzt gegen  $286^\circ$  und zersetzt sich wenige Grade höher). Leider stand mir bei meinen bisherigen Versuchen kein picolinfreies Pyridin zu Gebote, und reichte die Menge jenes richtig schmelzenden synthetischen Piperidinplatinsalzes, welches durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt war, zu einer Analyse nicht aus. Die Verbrennung eines niedriger, bei  $189^\circ$  schmelzenden Salzes ergab Werthe, die zwischen den für Piperidin und dessen Homologes (Hexahydro-picolin) berechneten Zahlen liegen.

<sup>1)</sup> Es darf übrigens nicht unerwähnt bleiben, dass nach den Versuchen von Hofmann selbst die stärkste Salzsäure auf Piperidin bei tagelangem Erhitzen auf etwa  $300^\circ$  nicht einwirkt. Beim Cinchen scheint dieselbe weit leichter einzuwirken, viel leichter auch als beim Cinchonin.

<sup>2)</sup> A. W. Hofmann, diese Berichte XIV, 1497.

ausser dem Chinolinrest noch einen aromatischen Kern, einen Phenolrest, zu enthalten.

Versuche, das Apocinchen durch schmelzendes Kali in eine vom Chinolin derivirende Säure und in eine aromatische stickstofffreie Säure zu spalten, sind mir nicht gelungen. Das Apocinchen wird erst bei sehr energischem Schmelzen mit wasserfreiem Aetzkali angegriffen, es wird dabei aber nicht gespalten, sondern geht vollkommen glatt unter Aufnahme von einem Atom Sauerstoff in eine gut krystallisirte, kaum mehr basische Substanz über von der Zusammensetzung  $C_{18}H_{17}NO_2$ , welche Oxyapocinchen heissen möge. Dieselbe entsteht also in ähnlicher Weise aus dem Apocinchen wie die Oxycinchoninsäure aus der Cinchoninsäure beim Schmelzen mit Kali, und sie wird daher wahrscheinlich den neu aufgenommenen Sauerstoff gleichfalls im Chinolinkern enthalten. Das Oxyapocinchen, welches aus kochendem Alkohol gut krystallisirt, schmilzt gegen  $267^{\circ}$  und sublimirt unzersetzt. Es löst sich kaum in verdünnten Säuren, dagegen leicht in Alkalien und wird aus diesen Lösungen nicht mehr durch Kohlensäure, wohl aber durch Mineralsäuren gefällt. Versuche, das Apocinchen durch Umwandlung des Hydroxyls in Methoxyl oder Acetyl beständiger zu machen und dann in Cinchoninsäure und eine aromatische Säure zu spalten, sind noch nicht abgeschlossen.

Sollte sich die Annahme bestätigen, dass im Apocinchen und dann also auch im Cinchonin neben dem Chinolin noch ein aromatischer Kern enthalten ist, so scheint mir die einzige Combination, welche dieser Annahme sowohl wie der eines reducirten Pyridinringes ausserhalb dem Chinolin Rechnung trägt, die zu sein, dass das Cinchonin ausser dem normalen Chinolin einen reducirten Chinolinrest enthält, der ein Methyl an Stickstoff gebunden enthalten würde. Das Chinolin nimmt ebenso wie seine Derivate, die Cinchoninsäure und das Oxychinolin, bei der Reduktion vier Wasserstoffatome auf und geht in eine secundäre Base über. Durch Einführung von Methyl an Stelle des Imidowasserstoffs erhält man das tertiäre Methyltetrahydrochinolin,  $C_{10}H_{13}N$ , und dieses zu Chinolin,  $C_9H_7N$ , addirt, würde die empirische Formel des Cinchens,  $C_{19}H_{20}N_2$ , ergeben. Eine derartige Vereinigung zweier Chinolinreste findet bekanntlich bei der Behandlung des Chinolins mit Natrium statt, und es ist damit ein Weg angedeutet, der möglicher Weise zu einer Synthese des Cinchens führen könnte; mit derartigen Versuchen bin ich zur Zeit noch beschäftigt. Die beiden Chinolinreste müssten derartig verkettet werden, dass bei der Oxydation Cinchoninsäure und Pyridintricarbonsäure entstehen kann. Die Bindung müsste eine ähnliche sein wie die der beiden Pyridinreste im Nicotin, welches nach den Versuchen von Cahours und Etard als ein reducirtes Dipyridin aufzufassen ist, und welches bei Oxydation bekanntlich Pyridinmonocarbonsäure liefert.

Das Cinchonin unterscheidet sich vom Cinchen durch den Mehrgehalt von einem Molekül Wasser und verhält sich zu dieser Base ähnlich wie der gewöhnliche Campher zum Cymol. Nach dem ganzen Verhalten des Cinchonins gegen Oxydationsmittel und schmelzende Alkalien ist es wahrscheinlich, dass dieses Wasser nicht an dem normalen Chinolin, sondern am Benzolkern des reducirten Chinolinrestes angelagert ist. Die Zurückführung des Cinchens in Cinchonin würde demnach ein ähnliches Problem sein, wie die ebenfalls noch ungelöste Aufgabe Cymol in Campher umzuwandeln.

Wenn nun auch die Annahme eines zweiten Chinolinrestes und zwar eines methylylirten Tetrahydrochinolins noch weiterer experimenteller Anhaltspunkte bedarf, so scheint doch durch die bisherigen Untersuchungen soviel festgestellt, dass das Cinchonin ausser dem Chinolin einen reducirten Pyridinrest enthält, welcher noch ein Methyl an Stickstoff gebunden enthält.

Eine eingehendere Beschreibung der Eigenschaften und Gewinnung der oben erwähnten Derivate des Cinchonins: des Cinchoninchlorids,  $C_{19}H_{21}N_2Cl$ , des Cinchens,  $C_{19}H_{20}N_2$ , Apocinchens,  $C_{18}H_{17}NO$ , und Oxyapocinchens,  $C_{18}H_{17}NO_2$ , beabsichtige ich später an anderem Orte zu geben.

München, den 12. August 1881.

### 351. H. Freiherr v. Pechmann: Ueber die Verbindungen der Orthobenzoylbenzoësäure mit Phenolen.

[Aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

II. Mittheilung.

(Eingegangen am 13. August.)

In meiner ersten Mittheilung über die Verbindungen der Orthobenzoylbenzoësäure mit Phenolen<sup>1)</sup> habe ich gezeigt, dass diese Säure die Fähigkeit besitzt, mit Phenol unter Wasserabspaltung ein Condensationsprodukt zu bilden, welches nach Constitution und Eigenschaften als ein Phtaleïn, das Monoxydiphenylphtalid, erkannt worden ist. Analog constituirte Verbindungen entstehen durch Einführung anderer Phenole in die Benzoylbenzoësäure. Ihre Bildung erfolgt nach demselben Gesetz, welches für die Entstehung des Monoxydiphenylphtalids hergeleitet wurde. Dargestellt und genauer untersucht sind die Condensationsprodukte aus Resorcin und Pyrogallol. Fasst man dieselben als gemischte Phtaleïne auf, so können sie als Benzolresorcinphtaleïn und Benzolpyrogallolphtaleïn bezeichnet werden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 1608.

II. Benzolresorcinphtaleïn,  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$ 

Dasselbe ist isomer mit dem Phenolphtaleïn. Während die Vereinigung der Benzoylbenzoesäure mit dem gewöhnlichen Phenol nur unter Mitwirkung eines wasserentziehenden Mittels stattfindet, bedarf es eines solchen zur Entstehung dieses neuen Körpers nicht. Es wird hier an das entsprechende Verhalten der Phtalsäure gegen Resorcin erinnert. Zur Darstellung des Phtaleïns wird ein Gemenge von 2 Theilen Benzoylbenzoesäure mit 1 Theil Resorcin im Oelbade 1 Stunde lang auf 195—200° erhitzt. Die Schmelze, welche nicht stark gefärbt sein soll, wird zur Entfernung unangegriffenen Resorcins mit Wasser ausgekocht, hierauf am besten mit wenig heissem Alkohol angerührt und nach Zusatz von soviel verdünntem Ammoniak, dass die Lösung eben braun gefärbt ist, unter zeitweiligem Wasserzusatz auf dem Wasserbade erwärmt, bis der Ammoniakgeruch verschwunden und die Lösung farblos geworden ist. Bei einer gut gelungenen Schmelze hat sich dann das Phtaleïn in Form rothbrauner Körner abgeschieden, sonst als flüssiges, beim Erkalten erstarrendes Harz. Nach dem Auswaschen und Trocknen löst man in heissem Aceton, filtrirt von einem ungelöst bleibenden, später zu besprechenden anhydridartigen Körper ab, verjagt das Aceton und löst den braunen Rückstand in wenig kochendem Chloroform, woraus nach einigem Stehen das Phtaleïn auskrystallisirt. Zur vollständigen Reinigung ist Behandlung der Krystalle mit Thierkohle und wiederholtes Lösen in Aceton, Abdestilliren desselben und Krystallisation aus heissem Chloroform nöthig. Die Mutterlange enthält noch Phtaleïn, welches durch Einengen daraus gewonnen werden kann, und einen dritten, später zu besprechenden Körper. Das so gereinigte Phtaleïn bildet glasglänzende, zusammengewachsene, einen Stich in's Röthliche besitzende Prismen, die 1 Molekül Chloroform enthalten. Dasselbe entweicht beim Kochen mit Wasser, wobei die Substanz vorübergehend weich wird und dann wieder krystallinisch erstarrt, oder beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt 113—114°; einmal geschmolzen liegt der Schmelzpunkt bei 175—176°.

	Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4 + \text{CHCl}_3$	Gefunden
$\text{CHCl}_3$	27.3	26.7 pCt.
C	57.6	57.8 -
H	3.4	3.58 -

Der Körper löst sich leicht in den meisten Lösungsmitteln, etwas in heissem Wasser, nicht in Ligroïn. Die chloroformhaltigen Krystalle sind schwer löslich in Chloroform, in concentrirter Schwefelsäure mit rothgelber Farbe löslich, beim Erwärmen entsteht Anthrachinon. Bei

längerem Erhitzen für sich auf 200° tritt Zersetzung ein unter Bildung einer in Alkalien mit grüner Fluorescenz löslichen Substanz, welche sich auch in der Rohschmelze vorfindet. Versetzt man die Lösung des Phtaleins in Alkohol oder Eisessig mit concentrirter Salzsäure, so färbt sich die Flüssigkeit prächtig grün und blau. Die entstandene Verbindung mit Salzsäure ist nicht beständig. Wasser fällt aus der Lösung farblose Flocken unveränderter Substanz. Eine ähnliche, gefärbte Verbindung des Orcinphtaleins mit Salzsäure beschreibt E. Fischer <sup>1)</sup>.

In Alkalien löst sich das Phtalein mit rothbrauner Farbe ohne Fluorescenz; Säuren fällen aus der Lösung farblose Flocken. Beim Kochen mit mässig concentrirter Lauge tritt Spaltung in Resorcin und Benzoylbenzoësäure ein. Aus der ammoniakalischen Lösung fällt beim Kochen unveränderte Substanz in Oeltropfen aus.

#### Diacetyläther.

Das Vorhandensein zweier Hydroxyle wurde durch Darstellung einer Diacetylverbindung nachgewiesen. Dieselbe entsteht durch 1 bis 2stündiges Kochen von 1 Theil Phtalein mit 2—3 Theilen Essigsäureanhydrid und krystallisirt aus Alkohol in schönen, wohlausgebildeten Prismen. Schmelzpunkt 137°. Die Formel  $C_{20}H_{12}O_4(C_2H_3O)_2$  verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	71.64	71.66 pCt.
H	4.48	4.99 -

#### Einwirkung von Brom.

Dibromsubstitutionsprodukt,  $C_{20}H_{12}Br_2O_4$ . Lässt man auf eine Lösung des Phtaleins in Eisessig die für 2 Moleküle Phtalein berechnete Menge Brom wirken, so erhält man nach Behandlung des Reaktionsproduktes mit wässriger, schwefliger Säure durch Umkrystallisiren aus Alkohol farblose Krystalle eines Körpers obiger Zusammensetzung. Schmelzpunkt 219°. Die beiden Bromatome sind in den Resorcinrest getreten.

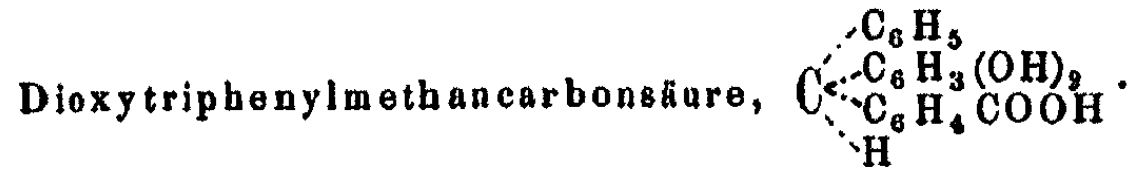
	Berechnet	Gefunden
C	50.42	49.7 pCt.
H	2.52	2.98 -
Br	33.61	33.6 -

Die alkalische Lösung ist gelbbraun.

Behandelt man dagegen das Phtalein mit einem grossen Ueberschuss von Brom, so wird es in Benzoylbenzoësäure und Tribrom-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 183, 68.

resorcin (farblose Nadeln, Schmelzpunkt 103°) gespalten. Eine ähnliche Spaltung erleidet das Kresolphtalein von Fraude<sup>1)</sup>.



Diese Säure ist isomer mit Phenolphtalin. Sie entsteht durch Reduktion des Phtaleins in ammoniakalischer Lösung mittels Zinkstaub. Wenn alle Substanz in Lösung gegangen und diese farblos geworden ist, wird angesäuert und mit Aether extrahirt. Den Verdunstungsrückstand krystallisirt man mehrere Male aus verdünntem Eisessig um. Glänzende, zusammengewachsene Krystallkörner. Schmelzpunkt 184°.

	Berechnet	Gefunden
C	75.00	75.02 pCt.
H	5.00	5.09 -

Der Körper zeigt die Phtalideinreaktion. Mit concentrirter Schwefelsäure entsteht ein in Aether mit gelbgrüner Fluorescenz lösliches Anthranol, das durch Oxydation in das entsprechende Oxanthranol (Phtalidein) übergeht. Seine Lösung in Schwefelsäure ist rothviolett und zeigt kein charakteristisches Absorptionsspektrum.

#### Benzolresorcinphtaleinanhydrid, $\text{C}_{40}\text{H}_{26}\text{O}_7$ .

Die Entstehung desselben beruht auf einer ätherartigen Verkettung zweier Phtaleinmoleküle unter Austritt von Wasser. Es entsteht in reichlicher Menge beim Kochen einer Lösung des Phtaleins oder der zu dessen Bildung nöthigen Mengen Benzoylbenzoesäure und Resorcin in 4 Theile Eisessig mit dem gleichen Gewicht concentrirter Schwefelsäure. Während hierbei die anfangs grügefärbte Lösung durch blau und violett in roth übergeht, scheidet sich das Anhydrid allmählich als Krystallpulver ab, welches zuletzt die ganze Flüssigkeit erfüllt. Nach dem Waschen mit Eisessig und Alkohol stellt es ein schwachgrünlich gefärbtes Krystallmehl dar, welches in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich, leicht in heissem Nitrobenzol löslich ist. In Alkalien löst es sich nur langsam mit der Farbe des Broms; in dieser Lösung wird es unter Wasseraufnahme gespalten und Phtalein regenerirt. Fällt man eine schwach alkalische Lösung nach längerem Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure, zieht den Niederschlag mit Alkohol aus und behandelt nach dem Verdunsten desselben mit Aceton und Chloroform, wie oben für die Reinigung des Phtaleins angegeben, so erhält man die für das Phtalein so charakteristische Chloroformverbindung. Gegen concentrirte Schwefelsäure und überschüssiges Brom

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 202, 159.



verhält sich das Anhydrid wie das Phtalein. — Zur Reingewinnung des Anhydrids löst man das Rohprodukt unter Erwärmen in möglichst wenig verdünnter, mit etwas Alkohol versetzter Natronlauge, versetzt dann mit Essigsäure und Wasser bis zur Trübung und lässt in der Wärme stehen. Es scheiden sich dann farblose Krystallnadeln der reinen Verbindung ab, die nach dem Waschen mit Alkohol bei 285° unter Bräunung schmelzen. Obige Formel verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	77.7	77.2 pCt.
H	4.05	4.3 -

Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht eine in farblosen Schuppen krystallisierende Diacetylverbindung, die bei 245° schmilzt.

	Berechnet	Gefunden
für $C_{40}H_{24}O_7(C_2H_3O)_2$		
C	75.2	74.9 pCt.
H	4.3	4.3 -

#### Fluorescirender Körper.

In den Chloroformmutterlauge des Phtaleins ist eine Verbindung enthalten, welche sich in sehr reichlicher Menge bei der eben beschriebenen Darstellung des Anhydrids bildet, sowie auch beim Erhitzen des Phtaleins für sich. Dieselbe ist dadurch ausgezeichnet, dass sie in Alkalien mit rother Farbe und starker, grüner Fluorescenz löslich ist. Man trennt sie am schnellsten von dem gleichzeitig entsprechenden Phtalein dadurch, dass man die vom Phtaleinanhydrid abgesaugte Mutterlauge in stark bewegtes Wasser giesst, die sich ausscheidenden, grünen Flocken zur Zerstörung des Phtaleins kurze Zeit mit starker Natronlauge kocht und nach dem Erkalten mit Salmiak fällt. Der ausgewaschene und getrocknete Niederschlag bildet ein chokoladefarbenes Pulver, welches weder in krystallinischem Zustande, noch sonst nachweisbar analysenrein erhalten werden konnte. Ein seinem ganzen Verhalten nach damit identisches Produkt entsteht auch beim Kochen von Resorcin mit Eisessig und concentrirter Schwefelsäure. Der hier vorliegende Körper gehört wohl zur Klasse der durch Verkettung zweier oder mehrerer Resorcinmoleküle entstehenden Resorcinäther, welche von Barth und Senhofer, Kopp, Böttinger, Annaheim und Barth und Weidel nach verschiedenen Methoden erhalten und von letzteren Autoren <sup>1)</sup> als das Reaktionsprodukt von concentrirter Salzsäure auf Resorcin ausführlicher untersucht worden sind.

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 1464

III. Benzolpyrogallolphtaleïn,  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_3 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \\ \text{O} \end{array}$ 

Dieses Phtaleïn entsteht bei einstündigem Erhitzen von 2 Theilen Benzoylbenzoësäure mit 1 Theil Pyrogallol auf 195—200°. Die Condensation erfolgt also wie bei der Galleïnbindung aus Phtalsäure und Pyrogallol ohne Zusatz wasserentziehender Mittel. Die dunkelgefärbte Schmelze wird mit Wasser ausgekocht, in verdünnter Natronlauge gelöst, sofort mit überschüssiger Salmiaklösung versetzt und der getrocknete, harzartige Niederschlag in Aether gelöst. Die ätherische Lösung wird mit etwas Benzol versetzt und der Aether zu zwei Drittel abdestillirt, worauf sich nach einigem Stehen das Phtaleïn in nur wenig gefärbten Krystallkrusten absetzt. Dieselben werden mit Aether gewaschen und einige Male aus heissem Eisessig umkrystallisirt. Man erhält so glänzende, zusammenhängende, vierseitige Täfelchen, welche 1 Molekül Essigsäure enthalten. Schmelzpunkt 189—190°.

	Berechnet	Gefunden
für $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_5 + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$		
C	66.6	67.0 pCt.
H	4.6	4.4 -

Dieselben verlieren die Essigsäure beim Erhitzen auf 120—130°, ohne zu schmelzen, und gaben so bei der Analyse:

	Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_5$	Gefunden
C	71.86	72.15 pCt.
H	4.11	4.19 -

Das Phtaleïn löst sich leicht in den meisten Lösungsmitteln, etwas in kochendem Wasser, garnicht in Ligroïn. Die frisch bereitete Lösung in Alkalien ist schön grün, wird aber bei längerem Stehen allmählich, beim Aufkochen sofort braun. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist rothbraun und färbt sich beim Erhitzen unter Anthrachinonbildung und gleichzeitiger, reichlicher Entwicklung von schwefeliger Säure dunkel. Mit Salzsäure geht das Phtaleïn eine blaugrün gefärbte Verbindung ein. Versetzt man eine alkoholische Lösung in der Kälte mit etwas Eisenchlorid, so färbt sich die Flüssigkeit prächtig blau, bald jedoch tritt unter Ausscheidung schwarzer Flocken Entfärbung ein.

Der Triacetyläther entsteht leicht beim Kochen des Phtaleïns mit 2—3 Theilen Essigsäureanhydrid und bildet feine Nadelchen, welche in allen Lösungsmitteln fast unlöslich sind und nur aus Essigsäureanhydrid umkrystallisirt werden können. Schmelzpunkt 231°. Die Formel  $\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{O}_5(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_3$  verlangt:

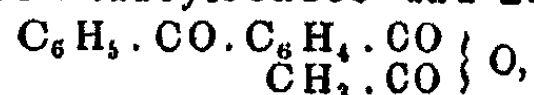
	Berechnet	Gefunden
C	67.83	68.05 pCt.
H	4.35	4.33 -

Die Trioxytriphenylmethancarbonsäure entsteht bei Reduktion des Phtaleins durch Behandlung mit Eisessig und Zinkstaub. Sie ist ein besonders in alkalischer Lösung sehr veränderlicher Körper, welcher durch Condensation und nachfolgende Oxydation in ein Oxanthranolderivat übergeführt werden kann.

352. H. Freiherr v. Pechmann: Condensation der Orthobenzoylbenzoësäure mit aromatischen Kohlenwasserstoffen.

[Aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]  
(Eingegangen am 13. August.)

Die Orthobenzoylbenzoësäure verbindet sich in Gegenwart von Aluminiumchlorid mit aromatischen Kohlenwasserstoffen unter Bildung von Diphenylphtalid und dessen Homologen. Die Reaktion erfolgt in demselben Sinne wie bei der Synthese der gemischten Phtaleine aus Benzoylbenzoësäure und Phenolen. Schon bei der Darstellung der Benzoylbenzoësäure aus Phtalsäure und Benzol nach der Friedel-Crafts'schen Methode wurde die Beobachtung gemacht, dass das Reaktionsprodukt nicht vollständig in Soda löslich ist. Unterwirft man den ungelöst bleibenden Rückstand der Destillation, so geht über der Thermometergrenze ein zähflüssiges, schwach grün fluorescirendes Destillat über, welches nichts anderes ist, als das von Friedel und Crafts<sup>1)</sup> zuerst aus Phtalylchlorid dargestellte Phtalophenon, welches von Baeyer<sup>2)</sup> ausführlich untersucht und als Diphenylphtalid erkannt worden ist. Man erhält dasselbe auch durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Benzoylbenzoësäure und Benzol. Sehr rein und in quantitativer Ausbeute entsteht es, wenn man von dem gemischten Anhydrid der Benzoylbenzoë- und Essigsäure,



ausgeht. Diese Verbindung entsteht schon bei Wasserbadhitze durch Digestion von 1 Theil Benzoylbenzoësäure mit 2 Theilen Essigsäureanhydrid. Nach 2—3 Stunden mischt man mit dem gleichen Volum Alkohol und giesst in eine Krystallisirschale. Das Anhydrid scheidet sich dann in prächtigen, centimetergrossen, kochsalzähnlichen Krystallen ab. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol liegt der Schmelzpunkt bei 112°, und die Analyse ergab:

<sup>1)</sup> Compt. rend. 11. Juni 1877.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 202, 50.

	Berechnet	Gefunden
C	71.64	71.99 pCt.
H	4.48	4.71 -

Die Verbindung ist unlöslich in Alkalien, wird jedoch durch längeres Kochen mit solchen in Benzoylbenzoësäure und Essigsäure gespalten. Bei 200° zerfällt sie in Essigsäureanhydrid und Benzoylbenzoësäureanhydrid,  $(C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO)_2 O$ , welches nach zweimaliger Krystallisation aus Alkohol farblose, bei 120° schmelzende Prismen bildet, welche enthalten:

	Berechnet	Gefunden
C	77.42	77.39 pCt.
H	4.15	4.1 -

Diphenylphtalid. Zur Darstellung desselben aus Benzoylbenzoë-Essigsäureanhydrid löst man dieses in 5 Theilen Benzol und giebt unter Erwärmen soviel Aluminiumchlorid (etwas mehr als 1 Theil) hinzu, bis keine Salzsäure mehr entwickelt wird, zersetzt dann mit Wasser, verjagt das Benzol und krystallisirt aus Alkohol um. Man erhält so den gesuchten Körper in Form von einen Stich ins Gelbe besitzenden Krystalschuppen. Ein prächtiges Präparat erzielt man, wenn man das Rohprodukt der Destillation unterwirft und dann aus Alkohol umkrystallisirt. Dieses bildet farblose, glänzende Blättchen, die bei 115° (nicht bei 112°) schmelzen.

	Berechnet für $C_{20}H_{14}O_2$	Gefunden
C	83.92	84.03 pCt.
H	4.89	4.94 -

Der Körper zeigt alle Reaktionen des Diphenylphtalids. Er wurde in die Triphenylmethancarbonsäure übergeführt, welche aus verdünnter Essigsäure in langen, bei 150° schmelzenden Nadeln krystallisirt, und aus dieser das Phenylanthranol und Phenylloxanthranol dargestellt. Auch wurde das bei 180° schmelzende Diamidodiphenylphtalid und hieraus Phenolphtaleïn gewonnen. Die Identität des geschilderten Körpers mit Diphenylphtalid ist also erwiesen.

Es mag hier darauf hingewiesen werden, dass die Reaktion zwischen Benzoylbenzoë-Essigsäureanhydrid, Benzol und Aluminiumchlorid anders verläuft, als Friedel und Crafts <sup>1)</sup> für die einfachen Anhydride einbasischer Säuren gefunden haben; während letztere zur Bildung von Ketonen Veranlassung geben, reagirt das beschriebene gemischte Anhydrid in Folge der grossen Reaktionsfähigkeit der in der Benzoylbenzoësäure enthaltenen Ketongruppe wie die freie Säure selbst.

<sup>1)</sup> Compt. rend. 86, 1371.

Phenyltolylphtalid wurde dargestellt, indem man auf die Lösung des gemischten Anhydrides in Toluol Aluminiumchlorid wirken liess. Dasselbe ist unzersetzt destillierbar und giebt die Oxanthranolreaktion.

Ditolylphtalid. Das bei der Darstellung der Toluybenzoësäure nach Friedel und Crafts <sup>1)</sup> auch von diesen beobachtete, in Soda unlösliche, harzartige Nebenprodukt ist Ditolylphtalid. Es entsteht hierbei durch eine sekundäre Einwirkung des Toluols auf die Toluybenzoësäure. Auch dieser Körper giebt die Oxanthranolreaktion.

353. E. Erlenmeyer: Notizen (betr. Bromacrylsäure, Zimmtsäure-derivate, Amidocapronitril, substituirte Guanidine, Superphosphate).

(Eingegangen am 13. August.)

#### 1. Ueber Bromacrylsäure.

Die Bromacrylsäure aus  $\alpha$ -,  $\beta$ -Dibrompropionsäure krystallisirt nach den Untersuchungen von Herrn Prof. Haushofer genau so, wie die aus  $\alpha$ -Dibrompropionsäure. Ebenso besitzen die Kalisalze der beiden Bromacrylsäuren einerlei Krystallform. Es ist hiernach wohl kein Zweifel, dass aus den beiden Dibrompropionsäuren  $\alpha$ -Bromacrylsäure entsteht.

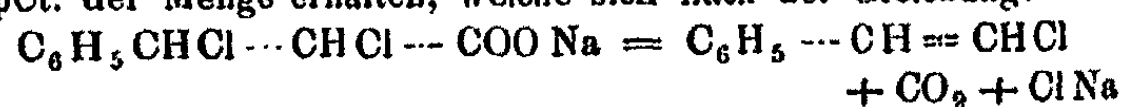
#### 2. Ueber einige Zimmtsäurederivate.

Nach verschiedenen vergeblichen Versuchen ist es mir schliesslich gelungen, Phenyl- $\beta$ -chlorpropionsäure zu erhalten, indem ich eine Lösung von Zimmtsäure in Eisessig, mit Salzsäuregas gesättigt, längere Zeit (etwa 2 Jahre) bei Zimmertemperatur sich selbst überliess. Nach dem Verdunsten des Eisessigs über Kalihydrat blieb ein Gemenge von viel unveränderter Zimmtsäure mit dem Additionsprodukt zurück. Dieses ist leicht an der Eigenschaft mit kohlensaurem Natron schon in der Kälte Styrol abzuscheiden erkennbar und lässt sich durch Schwefelkohlenstoff von der Zimmtsäure trennen.

Phenyldichlorpropionsäure bildet sich, wenn man in eine Lösung von Zimmtsäure in Schwefelkohlenstoff Chlor bis zur Sättigung einleitet. Nach dem Verjagen des Lösungsmittels bleibt sie in weissen, glänzenden Blättchen zurück, die bei 162—164° unter schwacher Bräunung schmelzen. Durch kochendes Wasser wird sie weit langsamer zersetzt, als die entsprechende Bromverbindung. Bringt man

<sup>1)</sup> Bull. de la soc. chim. 35, 505.

sie aber mit Sodalösung zusammen, so bildet sich schon in der Kälte Chlorstyrol:  $C_6H_5 \text{---} CH=CHCl$ . Bei der Destillation wurden 97 pCt. der Menge erhalten, welche sich nach der Gleichung:



bilden sollte.

Phenylvinyläther  $C_6H_5 \text{---} CH=CH \text{---} OC_2H_5$  entsteht durch Erhitzen von obigem Chlorstyrol mit weingeistigem Kali oder besser weingeistiger Natriumalkoholatlösung auf  $180^\circ$ . Farblose, aromatisch riechende, bei  $217^\circ$  siedende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 0.9812 bei  $0^\circ C$ . Beim Erhitzen mit Wasser wird der Aether sehr leicht in Phenyläthylaldehyd und Aethylalkohol zersetzt. Mit Brom verbindet er sich zu einem Oel, das beim Abkühlen fest wird, aber beständig Bromwasserstoff abgibt.

Paranitrophenylglycidsäure entsteht neben Paranitrochlorstyrol und Paranitrophenylchlormilchsäure, wenn man eine Lösung von Unterchlorigsäure (durch Einleiten von Chlor in Sodalösung erhalten) auf Paranitrozimmtsäures Natron bis zum Verewhinden der bleichenden Wirkung reagiren lässt. Die Säure scheidet sich in kleinen Krystallen aus, die sich ohne Zersetzung aufbewahren lassen und auch von siedendem Wasser nur sehr langsam zersetzt werden. Beim trocknen Erhitzen schmilzt die Säure unter Bräunung und Gasentwicklung, mit Chlorwasserstoff verbindet sie sich leicht zu Paranitrophenyl- $\beta$ -chlormilchsäure.

### 3. Ueber Amido- und Imidoisocapronitril.

Durch Einwirkung von Blausäure auf Isoamylaldehydammoniak bildet sich zunächst Amidoisocapronitril, in welchem aber sehr bald Krystalle des Imidonitrils entstehen. Die beiden Nitrile lassen sich durch 5 procentige wässrige Salzsäure, mit welcher sich das Imidonitril nicht vereinigt, leicht von einander trennen. Zieht man die saure Flüssigkeit mit Aether aus und verdunstet den ätherischen Auszug, so bleibt Imidonitril zum Theil in krystallisirter, zum Theil in öligor Form zurück, wie dies Lipp auch für das Imidoisovaleronitril beobachtet hat. Durch Salzsäure oder Schwefelsäure erhält man aus Imido- wie aus Amidoisocapronitril die resp. theoretischen Mengen von Amidoisocapronsäure.

### 4. Ueber substituirte Guanidine.

Es wurden zwei verschiedene Dimethylguanidine dargestellt, das eine, unsymmetrische, durch Einwirkung von Dimethylammoniumchlorür auf Cyanamid, das andere, symmetrische, durch Einwirkung von Monomethylamin auf Jodcyan.

Das salzsaure Salz des ersteren lässt sich in schönen, luftbeständigen Krystallen des rhombischen Systems erhalten. Die Krystalle des symmetrischen Dimethylguanidinchlorhydrats ziehen an der Luft sehr rasch Wasser an und zerfließen. Die Platindoppelsalze der beiden Dimethylguanidine krystallisiren im triklinen System, die Krystalle sind aber in ihren Winkelverhältnissen, ihrem optischen Verhalten und ihrer Spaltbarkeit bestimmt verschieden von einander.

Von den entsprechenden Diäthylverbindungen konnte bis jetzt nur die unsymmetrische erhalten werden. Das salzsaure Salz ist luftbeständig und krystallisirt klinorhombisch; in demselben System krystallisirt auch das Platindoppelsalz.

Weiter will ich noch erwähnen, dass sich durch Einwirkung von Orthotolidinchlorhydrat auf Cyanamid und geeignete Behandlung des Reaktionsprodukts mit Kalilauge und Kohlensäure eine sehr gute Ausbeute an kohlensaurem Orthotolylguanidin erhalten lässt.

Ausführlichere Mittheilungen behalte ich mir vor.

##### 5. Zur Chemie der Superphosphate.

Nach meinen bisherigen Beobachtungen dünkt es mir am wahrscheinlichsten, dass das Zurückgehen der Phosphorsäure in den Phosphoritsuperphosphaten hauptsächlich von dem Eisengehalt dieser Dünger herrührt und dass ein Aluminiumgehalt derselben höchstens bei sehr langer Aufbewahrung von Einfluss sein kann.

Ich habe früher mitgetheilt, dass sowohl aus dem Monoferrophosphat als auch aus dem Monoferriphosphat beim Liegen an der Luft das in Wasser unlösliche Winckler'sche Salz gebildet wird.

Entsteht es aus dem Ferrosalz, so wird nahezu die ganze Menge der in diesem Salz enthaltenen anfangs löslichen Phosphorsäure unlöslich, bildet es sich aus dem Ferrisalz, so können nahezu zwei Dritttheile der in diesem Salze enthaltenen Phosphorsäure unlöslich werden. Es war deshalb interessant zu sehen, wie sich das Winckler'sche Salz zu Ammoniumcitratlösungen verhält. Es zeigte sich, dass von saurer Citratlösung 41.2 pCt., von neutraler 42.1 pCt. und von ammoniakalischer 73.6 pCt. des im Salz enthaltenen Phosphorsäureanhydrids bei einstündiger Digestion bei 35° gelöst werden.

Ganz besonders merkwürdig ist das Verhalten des Trialuminiumphosphats gegen die drei Citratlösungen. Während die saure nur 3.0 pCt., die neutrale 6.6 pCt., an  $P_2O_5$  bei 35° in einer Stunde in Lösung bringt, löst die ammoniakalische Citratlösung das ganze Salz in 25 Minuten vollständig auf.

Wenn nun in der That die zurückgegangene Phosphorsäure hauptsächlich als Winckler'sches Ferriphosphat (und vielleicht noch als ein in Wasser unlösliches Aluminiumphosphat) in den älteren Phosphoritsuperphosphaten enthalten ist, so muss man sich nach den an-

geführten Löslichkeitsverhältnissen wohl überlegen, ob man sich zur Werthbestimmung der Phosphoritsuperphosphate der neutralen oder der ammoniakalischen Citratlösung zu bedienen hat.

Zum Schluss möchte ich noch erwähnen, dass die Bildung eines Niederschlags von oxalsaurem Magnesium in einer mit Magnesia-mixtur versetzten, Oxalsäure enthaltenden Flüssigkeit durch einen verhältnissmässig geringen Zusatz von Ammoniumcitrat vollständig verhindert werden kann, während bei einem sehr reichlichen Salmiak-zusatz immer noch oxalsaure Magnesia gefällt wird. Ich habe auf dieses Verhalten des Ammoniumcitrats eine Methode der Analyse von Calciumphosphaten, Phosphoriten und Superphosphaten gegründet, welche befriedigende Resultate liefert und demnächst genauer beschrieben werden soll.

München, den 12. August 1881.

#### 354. A. Ladenburg: Ueber das Hyoscin.

[Zweite Mittheilung.]

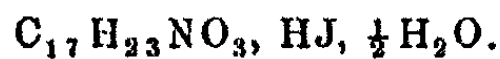
(Eingegangen am 15. August.)

In meiner ersten Mittheilung über dieses aus dem Extrakt von *Hyoscyamus niger* isolirte Alkaloid<sup>1)</sup> habe ich schon erwähnt, dass ich Untersuchungen, seine therapeutischen Wirkungen betreffend, veranlasst habe. Mein College, Hr. Prof. Edlefsen, der dieselben ausgeführt hat, berichtete darüber jüngst in dem Centralblatt für medizinische Wissenschaften.

Die günstigen Resultate, welche er erzielte, haben mein Interesse von Neuem auf dieses Alkaloid gelenkt und ich habe mich bemüht, andere krystallinische Salze desselben zu erhalten, um seine Darstellung und Verwerdung zu erleichtern.

Ich habe diesen Zweck auch wirklich durch Auffindung mehrerer krystallisirter Salze, namentlich des jodwasserstoffsäuren und des bromwasserstoffsäuren, erreicht<sup>2)</sup>. Ueber diese will ich hier kurz berichten.

Das Hyoscinjodhydrat krystallisirt aus Wasser, in dem es nur mässig löslich ist, in kleinen derben Prismen, die meist schwach gelblich gefärbt sind. Die Analysen des bei 100° getrockneten Salzes führen zur Formel



<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 1549.

<sup>2)</sup> Auch das Chlorhydrat habe ich krystallinisch erhalten, jedoch noch nicht näher untersucht.



	Gefunden			Berechnet
C	47.66	47.55	47.78	47.88
H	5.43	5.41	5.27	5.86
J	28.86	—	29.00 <sup>1)</sup>	29.82

Die krystallographische Bestimmung, welche Hr. Fock auszuführen die Güte hatte, ergab Folgendes:

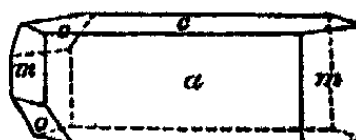
Das Salz ist monosymmetrisch, hemimorph

$$a : b : c = 0.9388 : 1 : 1.3565$$

$$\beta = 85^{\circ} 20'$$

hell weingelbe, nach der Symmetrieaxe verlängerte Tafeln (siehe Figur), gebildet von

$a = (100) \infty P$  und  $c = (001) o P$ , an der rechten Seite  $m = (110) \infty P$  mit glatten, glänzenden Flächen, an der linken dasselbe matt und durch Rundung in  $a$  übergehend, daneben  $o = (\bar{1}\bar{1}) + P$ , oben ebenfalls gerundet.



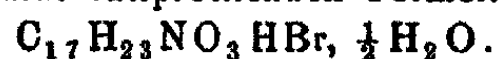
$$m : m = 110 : \bar{1}\bar{1}0 = 93^{\circ} 50'$$

$$o : o = 1\bar{1}\bar{1} : \bar{1}\bar{1}1 = 103^{\circ} 20'$$

Spaltbar nach  $a$  (100) vollkommen.

Optische Axenebene: Symmetrieebene.

Das Hyoscinbromhydrat ist in Wasser sehr leicht löslich. Es bildet sowohl durch Grösse als auch durch Farblosigkeit, Durchsichtigkeit und Schärfe der Flächen ausgezeichnete Krystalle, die ich 1—2 cm lang erhalten habe. Die Krystalle geben über Schwefelsäure im Vacuum 12.27 pCt. Wasser ab, indem sie verwittern. Werden die Krystalle dann auf  $100^{\circ}$  im Vacuum erhitzt, so geben sie nichts mehr ab. Die Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz führte zu einer dem Jodhydrat entsprechenden Formel:



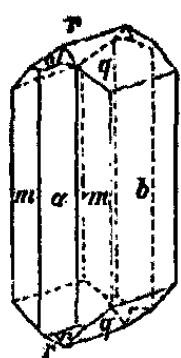
	Gefunden	Berechnet
C	53.27	53.82
H	6.17	6.59
Br	20.84	21.11

Die Brombestimmung wurde nach Carius bei  $120^{\circ}$  ausgeführt.

Das oben angeführte, im Vacuum entweichende Krystallwasser entspricht 3 Molekülen, so dass die Formel des lufttrockenen Salzes  $C_{17}H_{23}NO_3 HBr, 3\frac{1}{2} H_2O$  ist.

Die krystallographische Bestimmung, die ich auch Hrn. Fock verdanke, ergab Folgendes:

<sup>1)</sup> Die Lösung des Jodhydrats in Wasser giebt mit Silbernitrat nur eine geringe Trübung, erst beim Erwärmen wird mehr Jodsilber gebildet. Zur vollständigen Abscheidung desselben muss längere Zeit in salpetersaurer Lösung gekocht werden.



Das Salz ist rhombisch, sphenoidisch, hemiëdrisch.

$$a : b : c = 0.6005 : 1 : 0.4112.$$

Dicke Prismen  $m = (110) = \infty P$  mit vorherrschendem  $b = (010) = \infty \bar{P} \infty$  und untergeordnetem  $\alpha = (100) = \infty \bar{P} \infty$ , am Ende  $q = (021) = 2 \bar{P} \infty$ ,  $r = (101) = \bar{P} \infty$  und das linke Sphenoid  $o = (\bar{1}\bar{1}1) = \frac{P}{2}$ .

$$m : m = 110 : \bar{1}\bar{1}0 = 61^\circ 58'$$

$$q : q = 021 : 0\bar{2}\bar{1} = 78^\circ 52'$$

$$o : m = \bar{1}\bar{1}1 : \bar{1}\bar{1}0 = 51^\circ 26' \text{ (ber. } 51^\circ 19').$$

Spaltbarkeit deutlich nach  $q = (021)$ .

Optische Axenebene  $b (010)$ .

Prof. Groth, bei dem diese Krystallmessungen vorgenommen wurden, fügt hinzu, dass die Krystallformen beider Salze, die nicht isomorph sind und die sich also wohl durch einen Gehalt an Krystallwasser unterschieden, es wahrscheinlich machen, dass beide die Lösung der Polarisationsenebene des Lichts drehen. Für das Jodhydrat habe ich diese Ansicht bestätigen können. Dasselbe ist linksdrehend.

Es bleibt mir noch übrig hinzuzufügen, dass Hr. Merck in Darmstadt auf meinen Wunsch die Darstellung grösserer Mengen von Hyoscinpräparaten ausgeführt hat, so dass diese bereits käuflich zu beziehen sind.

### 355. C. Pape: Ueber Siliciumpropylverbindungen.

[Mittheilung aus dem neuen chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 15. August.)

Hr. Professor Ladenburg veranlasste mich, Siliciumpropylverbindungen durch Einwirkung von Zinkpropyl auf Siliciumchloroform darzustellen. Ich theile hier die vorläufigen Resultate dieser Arbeit mit.

Das Siliciumchloroform stellte ich dar nach der von den Entdeckern dieser Verbindung, Buff und Wöhler, angegebenen Methode<sup>1)</sup>, indem ich einen Strom von trockenem Chlorwasserstoffgas über nicht ganz bis zum Glühen erhitztes, krystallisirtes Silicium leitete. Aus 145g Silicium erhielt ich nach dieser Methode 540g

<sup>1)</sup> Annalen der Chemie CIV, 94.

eines Gemenges von Siliciumchloroform und Siliciumtetrachlorid, aus dem ich durch fractionirte Destillation 160g reines Siliciumchloroform gewann. Nach Friedel und Ladenburg, welche zuerst diesen Körper in reinem Zustand unter Händen hatten und die Formel für denselben feststellten, siedet das Siliciumchloroform zwischen 34 bis 37°<sup>1)</sup>. Das Produkt, welches ich bei der folgenden Arbeit anwandte, destillirte zwischen 32—34°.

Zur Darstellung des Zinkpropyls liess ich Propyljodid auf trockene Zinkfeile einwirken. Das Gemenge wurde am Rückflusskühler erhitzt, bis bei 130° kein Sieden mehr stattfand; dann wurde aus dem Oelbade abdestillirt und das Rohprodukt über freier Flamme rectificirt. Ich erhielt circa 30 pCt. der theoretischen Ausbeute. Nach Gladstone und Tribe<sup>2)</sup> soll man durch Einwirkung eines Zink-Kupfer-Elementes auf Propyljodid 75 pCt. der theoretischen Ausbeute von Zinkpropyl erhalten. Mit Zinkfolie von 0.1 mm Dicke, die genau nach der Vorschrift<sup>3)</sup> präparirt war, erhielt ich nur 25 pCt. der theoretischen Ausbeute. Gladstone und Tribe geben an, dass das Zinkpropyl zwischen 142—143° siede. Nach meinen Beobachtungen liegt der Siedepunkt bei 150°. Im letzten Hefte dieser Berichte ist eine Methode zur Darstellung des Zinkpropyls von Schtscherbakow angegeben. Derselbe erhielt durch 4—5tägiges Erwärmen von Propyljodid mit angeätzten Zinkhobelspännen und Zinknatrium 43—50 pCt. der theoretischen Ausbeute. Das Zinkpropyl siedet nach Schtscherbakow bei 148°.

Zinkpropyl und Siliciumchloroform wirken bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf einander ein, erhitzt man aber das Gemenge im zugeschmolzenen Rohr auf 150°, so findet eine Abscheidung von Chlorzink statt und in 6 Stunden ist die Umsetzung vollendet. 22 Röhren mit je 7 g Siliciumchloroform und 14 g Zinkpropyl wurden auf 150° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhren entwichen unter starkem Druck brennbare Gase. Neben dem Zinkchlorid hatte sich auch metallisches Zink ausgeschieden, wodurch die Bildung der Gase erklärt wird. Die Flüssigkeit wurde von dem Zinkchlorid abgegossen, mit Wasser gewaschen, um das überschüssige Zinkpropyl zu zerstören, und getrocknet. Durch fractionirte Destillation gelang es mir, zwei Flüssigkeiten zu isoliren, von denen die eine bei 170—171°, die andere bei 213—214° siedet.

Eine Analyse des ersteren Körpers ergab:

	Gefunden	Berechnet für $\text{SiH}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$
C	68.73	68.35 pCt.
H	13.90	13.92 -

<sup>1)</sup> Annalen der Chemie CLIII, 118.

<sup>2)</sup> Bulletin de la société chimique de Paris, XIX, 552; XXI, 180.

<sup>3)</sup> Diese Berichte VI, 975.

Zur Bestätigung der Formel  $\text{SiH}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$  wurde eine Bestimmung der Dampfdichte nach Hofmann's Methode im Anilindampf ausgeführt. Sie ergab 164.3; die Formel verlangt 158.

Der bei  $213^\circ$  siedende Körper ist nach der Analyse Siliciumtetrapropyl, welches noch durch kleine Mengen von Siliciumtripropyl-oxd verunreinigt war.

	Gefunden	Berechnet für $\text{Si}(\text{C}_3\text{H}_7)_4$
C	71.43	72 pCt.
H	13.92	14 -

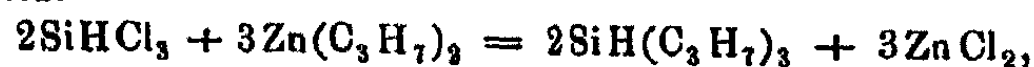
Nach der Angabe von Friedel und Crafts<sup>1)</sup> entstehen auch bei der Darstellung des Siliciumäthyls aus Siliciumchlorid und Zinkäthyl kleine Mengen von Siliciumtriäthyl-oxd, welches durch Waschen mit concentrirter Schwefelsäure entfernt werden kann. Nach dieser Methode gelang es mir ebenfalls das Siliciumtetrapropyl rein zu erhalten. Eine Analyse des mit Schwefelsäure gereinigten Siliciumpropyls lieferte folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{Si}(\text{C}_3\text{H}_7)_4$
C	71.67	72 pCt.
H	13.82	14 -

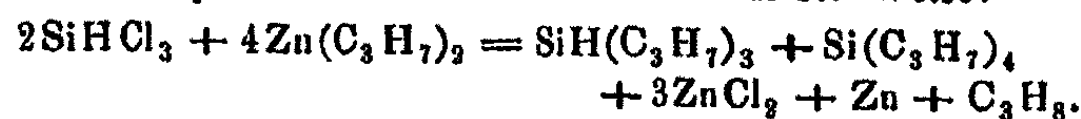
Eine Bestimmung der Dampfdichte nach V. Meyer ergab 199.3, während die Formel 200 verlangt.

Ausser diesen beiden Körpern erhielt ich noch eine beträchtliche Menge einer sehr hoch siedenden Verbindung, die ich noch nicht näher untersucht habe.

Die Einwirkung des Zinkpropyls auf Siliciumchloroform geht demnach nicht, wie zu erwarten war, nach folgender Gleichung vor sich:



sondern der Hauptsache nach wahrscheinlich in dieser Weise:



Ich wende mich jetzt zur näheren Besprechung der erhaltenen Verbindungen.

Das Silicododekan ist eine farblose, luftbeständige Flüssigkeit von schwachem Geruch. Es zeigt im Allgemeinen dieselben Eigenschaften wie das Silicobeptan, welches von Ladenburg als letztes Produkt der Einwirkung von Zinkäthyl und Natrium auf Kieselsäureäther erhalten wurde<sup>2)</sup>. In Wasser und concentrirter Schwefelsäure ist es unlöslich, löslich in Alkohol und Aether; es brennt mit leuchtender Flamme unter Abscheidung von  $\text{SiO}_2$ .

<sup>1)</sup> Annales de chimie et de Physique; Quatrième série, Tome XIX.

<sup>2)</sup> Annalen der Chemie 164, 300.

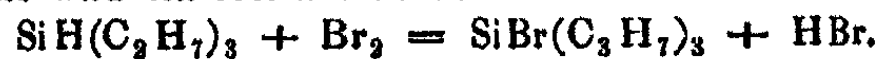
Für das specifische Gewicht des Silicodokans fand ich:

bei 0° = 0.7723,

- 15° = 0.7621,

bezogen auf Wasser von 4°.

Brom wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr energisch ein. Zur Darstellung des Bromürs lässt man das Brom aus einem Tropftrichter mit feiner Spitze langsam zu dem Silicodokan treten, welches im Anfang gekühlt werden muss. Gegen Ende der Reaktion kann man schwach erwärmen. Auf ein Molekül des Siliciumkohlenwasserstoffs wird ein Molekül Brom verbraucht nach der Gleichung:



Das Siliciumtripropylbromür ist eine gelbliche, stark rauchende Flüssigkeit, die bei 213° siedet und sich an der Luft langsam zersetzt.

Die Analysen des Bromürs lieferten folgende Zahlen:

		Gefunden	Berechnet für $\text{SiBr}(\text{C}_2\text{H}_7)_3$
I.	C	45.77	45.57 pCt.
	H	8.99	8.86 -
II.	Br	33.81	33.76 -

Durch wässriges Ammoniak wird das Bromür vollständig zerlegt. Es bildet sich dabei hauptsächlich Tripropylsilicol, welches zwischen 205—208° siedet. Daneben entsteht sehr hoch siedendes Siliciumtripropyloxyd.

Eine Elementaranalyse des Silicols ergab:

	Gefunden	Berechnet für $\text{SiOH}(\text{C}_2\text{H}_7)_3$
C	61.50	62.07 pCt.
H	12.58	12.64 -

Da diese Methode zur Darstellung des Siliciumtripropylalkohols schlechte Ausbeute lieferte, versuchte ich das Bromür zunächst in den Essigäther zu verwandeln und diesen dann zu verseifen.

Der Silicotripropylessigäther entsteht durch Einwirkung des Bromürs auf trockenes Silberacetat. Es findet dabei eine ziemlich starke Erwärmung statt. Das Acetat wird mit absolutem Aether ausgezogen, der Aether im Wasserbade abdestillirt und das zurückbleibende Oel fraktionirt. Die Hauptmenge destillirte zwischen 212—216°. Eine Analyse dieses Produktes ergab:

	Gefunden	Berechnet für $\text{SiC}_2\text{H}_3\text{O}_2(\text{C}_2\text{H}_7)_3$
C	60.60	61.11 pCt.
H	11.20	11.11 -

Der Essigäther hat einen angenehm ätherischen Geruch; an der Luft zersetzt er sich langsam in Essigsäure und Silicol. Um den Siliciumtripropylessigäther zu verseifen, kochte ich ihn am Rückflusskühler mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron. Ladenburg erhielt nach dieser Methode aus dem Siliciumtriäthyl-

essigäther reines Triäthylsilicol<sup>1)</sup>). Bei der Propylverbindung scheint die Reaktion nicht so glatt zu gehen. Es ist mir noch nicht gelungen, auf diese Weise das Silicol rein zu erhalten.

Das Siliciumtetrapropyl entsteht bei der Einwirkung von Zinkpropyl auf Siliciumchloroform ungefähr in gleicher Menge mit dem Silicodekan. Es ist eine farblose Flüssigkeit, welche in Wasser und concentrirter Schwefelsäure unlöslich, in Alkohol und Aether löslich ist. Das specifische Gewicht des Siliciumpropyls beträgt:

$$\begin{aligned} \text{bei } 0^{\circ} &= 0.7979, \\ - 15^{\circ} &= 0.7883. \end{aligned}$$

Das Studium der Siliciumpropylverbindungen werde ich in nächster Zeit fortsetzen.

### 356. A. Ladenburg: Die Alkamine.

(Eingegangen am 15. August.)

Ich verstehe unter Alkaminen tertiäre sauerstoffhaltige, im Allgemeinen unzersetzt flüchtige Basen, welche neben den Eigenschaften des Ammoniaks noch die eines Alkohols besitzen d. h. in salzsaurer Lösung ätherificirt werden. Für die so entstehenden Aether, welche noch immer Basen sind und den natürlichen Alkaloiden nahestehen, schlage ich den Namen Alkamine vor.

Bisher gab es nur eine Verbindung, welche in die so definierte Klasse von Körpern zu stellen wäre: das Tropin,  $C_8H_{15}NO$ . Aus diesem lassen sich, wie ich vor einiger Zeit zeigte, Atropin, Homatropin und andere Tropine gewinnen, wenn man es in verdünnter salzsaurer Lösung mit Tropasäure, Mandelsäure oder andern Säuren behandelt. Diese zunächst sehr überraschende Reaction hat eine gewisse Erklärung gefunden durch kürzlich von mir aufgefundene Thatsachen,<sup>2)</sup> welche eine alkoholische Hydroxylgruppe im Tropin wahrscheinlich machten. Schon damals habe ich darauf hingewiesen, dass mit dieser die Tropinbildung zusammenhänge, indem die Tropine als Aether des Tropins aufgefasst werden könnten.

Ich bringe jetzt den vollständigen Beweis für diese Ansicht und gleichzeitig die Methode zur Darstellung einer ganzen Reihe von dem Tropin analogen Körpern, die ich eben ihrer gemischten Funktion wegen Alkamine (aus Alkohol und Amin gebildet) zu nennen vorschlage.

Die Chlorhydrate der Alkamine entstehen durch Behandlung der gechlorten Alkohole (Chlorhydrine) mit sekundären (oder vielleicht

<sup>1)</sup> Annalen der Chemie 164, 318.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIV, 227.

auch primären) Aminbasen. Die Darstellung bietet keinerlei Schwierigkeiten und die Ausbeute ist eine sehr befriedigende. Die Abscheidung der Basen geschieht nach bekannten Methoden und führt ohne Weiteres zu reinen Verbindungen.

In dieser Weise wurde gewonnen: I. Das Piperäthylalkamin (Oxäthbenpiperidin),  $C_7H_{15}NO$ . Durch Erwärmen von Piperidin mit Aethylenchlorhydrat auf  $100^\circ$  erhält man das krystallisirte salzsaure Salz der Base, das in Wasser gelöst und durch Kali gefällt wird. Das Oel wird nach Zusatz von Aether abgehoben, die kalische Flüssigkeit noch 2—3 mal mit Aether geschüttelt, die ätherische Lösung über Kali getrocknet, der Aether abdestillirt und der Rückstand rectificirt.

Die Base siedet bei  $199^\circ$ , bildet eine farblose, schwach alkalisch riechende Flüssigkeit, die sich mit Wasser mischt und beim Versetzen damit erwärmt. Die Analyse gab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	64.88	65.11 pCt.
H	11.9	11.62 -
N	10.69	10.85 -

Die Base liefert ein zerfliessliches Platindoppelsalz und ein in hübschen Blättern krystallisirendes in kaltem Wasser nur mässig leicht lösliches, bei  $129-130^\circ$  schmelzendes Goldsalz:

	Gefunden	Berechnet für $(C_7H_{15}NOHCl)AuCl_3$
Au	41.81	41.90 pCt.

Dieses Alkamin geht sehr leicht in Alkamäine über. Von diesen habe ich einstweilen nur das Phenylacetalkamäin untersucht. Zu dessen Darstellung wird die Base  $C_7H_{15}NO$  in wässriger Lösung mit Phenyllessigsäure übersättigt, eingedampft und auf dem Wasserbade mit verdünnter Salzsäure behandelt. Schon nach kurzer Zeit hat sich das Alkamäin gebildet, was durch den Niederschlag, den dann Goldchlorid selbst in sehr verdünnter Lösung hervorbringt, bemerkbar wird. Man lässt die Einwirkung etwa 24 Stunden dauern und achtet darauf, dass stets freie Phenyllessigsäure vorhanden bleibt. Dann wird stark verdünnt, von der nicht gelösten Toluylsäure filtrirt und das Filtrat mit Goldchlorid gefällt. Es entsteht ein zunächst öliges, aber sehr bald zu feinen Nadeln erstarrender Niederschlag, der filtrirt und aus heissem Wasser umkrystallisirt wird. Das Filtrat wird durch Schwefelwasserstoff von Gold befreit, eingedampft und von Neuem der Einwirkung der Phenyllessigsäure in salzsaurer Lösung ausgesetzt, wo sehr bald neue Mengen des Alkamäins entstehen.

Das oben erwähnte Goldsalz schmilzt etwa bei  $100^\circ$  und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden		Berechnet
	I	II	für $(C_{15}H_{21}NO_2HCl)AuCl_3$
C	30.6	31.08	30.71 pCt.
H	4.36	4.30	3.8 -
Au	33.61	—	33.42 -

Dieses Golddoppelsalz ist in kaltem Wasser fast unlöslich und auch in heissem Wasser nur wenig löslich. Wird es in Wasser suspendirt der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs ausgesetzt, so lässt sich alles Gold ausfällen und das Filtrat enthält das salzsaure Salz des Alkamëins. Dieses giebt durch Kaliumcarbonat eine starke, ölige Ausscheidung, welche durch Chloroform aufgenommen werden kann, doch hinterbleibt das Alkamëin beim Verdunsten des Chloroforms als Oel, das bis jetzt nicht krystallisiren wollte. Nach dem Neutralisiren mit sehr verdünnter Jodwasserstoffsäure und Stehen krystallisirt das Jodhydrat in sehr hübschen, kleinen, glänzenden Prismen. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
		für $C_{15}H_{21}NO_2HJ$
C	47.80	48.00 pCt.
H	6.03	5.90 -

Wird die salzsaure Lösung mit Platinchlorid versetzt und im Exsiccator verdunstet, so erhält man ein in hübschen Blättern krystallisirendes Platindoppelsalz, das noch nicht analysirt wurde. Wird das Chlorhydrat mit Jod in Jodkalium versetzt, so entsteht ein schwarzer, öliger Niederschlag, der sehr bald krystallinisch erstarrt. Derselbe wurde mit kaltem Alkohol gewaschen und dann aus heissem Alkohol umkrystallisirt, wo er in hübschen, braunen Nadelchen mit grauem Glanz gewonnen wird. Es ist das Perjodid des Alkamëins.

	Gefunden	Berechnet
		für $C_{15}H_{21}NO_2HJ_2$
C	28.51	28.62 pCt.
H	3.72	3.50 -

Das Chlorhydrat des Alkamëins ist bei Gegenwart von überschüssiger Salzsäure wenig beständig. Es zerfällt damit in der Wärme rasch, in der Kälte langsam, was um so bemerkenswerther ist als es sich doch in salzsaurer Lösung, und zwar sehr leicht bildet. Das Phenylacetpiperäthylalkamëin ist ein starkes Gift, es wirkt auf die Respiration und das Herz; 0.02 g des Chlorhydrats lähmten einen Frosch vollständig und tödteten ihn nach kurzer Zeit, was mein College Prof. Quincke zu constatiren die Güte hatte.

II. Das Triäthylalkamin (Diäthylloxäthenamin)  $C_6H_{13}NO$  entsteht aus Diäthylamin und Aethylenchlorhydrat, das direkt gewonnene, schön krystallisirte Chlorhydrat wird wie oben auf Base verarbeitet. Diese siedet bei  $161^{\circ}$  und stellt eine farblose, schwach riechende, mit Wasser mischbare Flüssigkeit dar.



	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{15}NO$
C	61.24	61.53 pCt.
H	13.13	12.82 -

Die Salze, auch die Doppelsalze dieses Alkamins, sind in Wasser leicht löslich und scheinen zum Theil gut zu krystallisiren.

Auch hier tritt die Alkamäinbildung sehr leicht ein, doch habe ich bisher nur die durch Zimmtsäure entstehende Base in einer wohl definirten Form erhalten können. Es bildet nämlich dieses Alkamäin ein gut krystallisirendes Pikrat, das aus heissem Wasser in hübschen Nadeln erhalten wird. Die Analyse desselben ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{21}NO_2, C_6H_3N_3O_7$
C	52.78	52.94 pCt.
H	5.22	5.04 -

III. Das Diallyläthylalkamin. Das Diallylamin scheint bisher nicht dargestellt worden zu sein. Ich habe es aus Allylamin und Bromallyl, jedoch noch nicht in ganz reinem Zustand gewonnen.<sup>1)</sup> Der Siedepunkt desselben liegt etwa bei 111°. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{11}N$
C	74.42	74.21 pCt.
H	10.72	11.35 -

Die Behandlung mit Aethylenchlorhydrin geschieht am besten bei einer etwas über 100° liegenden Temperatur. Das Produkt erstarrt nur theilweise, führt aber doch nach Behandlung mit Kali u. s. w. (s. oben) leicht zu der reinen Base.

Das Alkamin ist eine bei 197° siedende in Wasser schwer lösliche Flüssigkeit von der Zusammensetzung des Tropins,  $C_8H_{15}NO$ .

	Gefunden	Berechnet
C	68.10	68.10 pCt.
H	10.93	10.64 -

Es ist eine starke Base, die sich in verdünnter Salzsäure leicht löst, ein in hübschen Nadeln krystallisirendes nur mässig lösliches Pikrat, ein leicht lösliches Platin- und Golddoppelsalze liefert. Durch Mandelsäure, Phenyllessigsäure u. s. w. entstehen leicht Alkamäine, die aber noch nicht näher untersucht wurden.

IV. Das Dipiperallylalkamin (Oxallyldipiperidin),  $C_{10}H_{23}N_2O$ , entsteht durch Behandlung von Piperidin mit Dichlorhydrin (des Glycerins). Die Base siedet nicht ganz ohne Zersetzung zwischen 280° und 290°. Ich habe sie einstweilen durch ein ganz prachtvoll krystallisirendes Platindoppelsalz charakterisirt:

<sup>1)</sup> Eine Reinigung durch Ueberführung in die Nitrosoverbindung und Zersetzung derselben erwies sich als sehr unzweckmässig.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{13}N_3O, 2 HClPtCl_4$
C	24.74	24.46 pCt.
H	4.7	4.39 -
N	4.10	4.41 -
Pt	30.53	30.85 -

Das Goldsalz ist in Wasser schwer löslich und lässt sich aus heissem Wasser in hübschen Krystallen erhalten, das Pikrat fällt ölig, krystallisirt aber bald.

V. Das Piperpropylalkamin (Oxypropylenpiperidin)  $C_8H_{17}NO$  leicht aus Piperidin und Propylenchlorhydrin<sup>1)</sup> darzustellen. Die Base bildet eine bei  $194^\circ$  siedende Flüssigkeit, deren Zusammensetzung durch die Analyse festgestellt wurde.

	Gefunden	Berechnet
C	66.85	67.13 pCt.
H	11.74	11.84 -

Es ist wohl kaum nöthig hinzuzufügen, dass ich diese vorläufigen Resultate demnächst vervollständigen werde, dass ich sowohl die Alkamine als besonders auch die Alkameine in chemischer und physiologischer Beziehung gründlich zu studiren mir vorbehalte. Auch werde ich versuchen, Alkamine aus Aldehyden und Ketonen durch Addition an sekundäre Basen darzustellen.

Schliesslich will ich nicht verfehlen Hrn. Dr. Klein, der mich wieder wesentlich unterstützte, meinen besten Dank zu sagen.

### 357. Georg Baumert: Zur Kenntniss der Lupinenalkaloide. I. (Eingegangen am 15. August.)

Alle seither angestellten Versuche aus dem Lupinin Wasser oder Methylgruppen abzuspalten, haben noch zu keinem sicheren Resultate geführt.

#### Einwirkung von rauchender Salzsäure auf Lupinin.

Liebscher<sup>2)</sup> liess 10 Stunden lang rauchende Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre bei  $150 - 200^\circ$  auf das Alkaloïd einwirken. Beim Aufblasen wurde die Flamme wie durch Chlormethyl grün ge-

<sup>1)</sup> Das Propylenchlorhydrin wurde aus Chlorallyl nach dem Verfahren von Oppenheim gewonnen (Ann. Chem. Suppl. 6, 858).

<sup>2)</sup> Berichte des landwirthschaftlichen Institutes der Universität Halle a./S., Heft II.

färbt. Der Röhreninhalt krystallisirte nicht, war in Wasser und Alkohol leicht löslich und schied nach Zusatz von Alkali eine leichtflüssige, im Wasserstoffstrome bei 220° siedende, schwach weingelb gefärbte Flüssigkeit aus, die sich an der Luft leicht oxydirte. Das salzsaure, schwefelsaure und salpetersaure Salz krystallisirte nicht, die Base selbst zeigte die wesentlichsten Coniinreaktionen. Ihre wässrige Lösung trübte sich beim Erhitzen und wurde beim Erkalten wieder klar; unter dem Einfluss gasförmiger, oder concentrirter wässriger Salzsäure trat violette Färbung ein; der Geruch war dem des Coniins sehr ähnlich, die physiologischen Wirkungen aber waren andere.

Das Platinsalz wurde einmal in schönen Krystallblättchen erhalten, welche sich beim Umkrystallisiren in warzenförmigen Gebilden wieder ausschieden und nach mehrfachem Umkrystallisiren Zersetzung zu erleiden schienen.

Die Analysen führten zu Zahlen, für welche Liebscher keine Erklärung zu geben vermochte, nämlich:

	A. Bei 150° erhalten	B. Bei 200° erhalten und 2 Mal aus Wasser umkrystallisirt	C. Bei 200° erhalten und 5 Mal aus Wasser umkrystallisirt
C	30.09 pCt. 30.26 - —	33.89 pCt. 33.63 - —	32.43 pCt. 32.52 - 32.33 -
H	5.44 - 5.34 - —	6.03 - 5.91 - —	4.98 - 7.04 - 6.78 -
Pt	24.96 - 25.07 - —	26.67 - 26.62 - —	24.75 - 24.69 - 24.85 -

Dass diese Zahlen keine Beziehungen aufweisen zu Liebscher's Lupininformel,  $C_{10}H_{20}NO$ , war nicht zu verwundern, da diese Formel ja nicht die richtige war. Dagegen war es leicht möglich, dass Beziehungen zwischen diesen Zahlen und meiner Lupininformel,  $C_{21}H_{40}N_3O_2$ , sich auffinden liessen. So abweichend obige analytische Daten unter einander sind, so zeigen sie zunächst doch soviel, dass eine Methylabspaltung nicht stattgefunden haben kann, denn die unter B und C angegebenen Analysen zeigen bei B einen weit höheren, bei C einen nahezu gleichen Kohlenstoffgehalt wie die ur-

sprüngliche Base (32.78° C) und die unter A aufgeführten Zahlen weisen auf dieselbe Substanz hin, die ich durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid erhalten habe und von der später die Rede sein wird.

Dass Liebscher beim Aufblasen der Röhre eine auf Chlor-methyl zu deutende Flammenreaktion wahrnahm, erklärt sich wohl am einfachsten durch meine beim Studium der Lupininsalze gemachte Beobachtung, dass dieselben, besonders das salzsaure Salz, in die Flamme gebracht, derselben eine intensiv grüne Färbung ertheilen.

Während also auf Grund der vorliegenden Analysenresultate ein Kohlenstoffverlust vom ursprünglichen Molekül durch Austritt von Methylgruppen nicht angenommen werden kann, scheinen die unter B angegebenen Zahlen mit grosser Wahrscheinlichkeit auf ein Platinsalz der Base  $C_{21}H_{40}N_2O_2 \dots H_2O$  hinzudeuten, denn:

	Gefunden (Liebscher)		Berechnet für $C_{21}H_{38}N_2O \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$
C	$\left. \begin{array}{l} 33.89 \\ 33.63 \end{array} \right\}$	Mittel 33.76	33.73 pCt.
H	$\left. \begin{array}{l} 6.03 \\ 5.91 \end{array} \right\}$	Mittel 5.97	5.35 -
Pt	$\left. \begin{array}{l} 26.67 \\ 26.62 \end{array} \right\}$	Mittel 26.64	26.51 -

Es würde damit die Existenz einer Base von der Zusammensetzung  $C_{21}H_{38}N_2O$  angezeigt sein.

358. Georg Baumert: Zur Kenntniss der Lupinenalkaloide. II.  
(Eingegangen am 15. August.)

Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf  
salzsaures Lupinin.

1 g salzsaures Lupinin wurde mit der 3 bis 4 fachen Menge von Phosphorsäureanhydrid in einer Lintner'schen Druckflasche in einem Paraffinbade erhitzt. Bei 175—180° C. begann der Flascheninhalt glasig zu werden, sich zu bräunen und zusammenzuschmelzen. Beim Oeffnen der Flasche machte sich ein scharfer, an Phosphor oder Phosphorwasserstoff erinnernder Geruch bemerkbar. Der Flascheninhalt wurde in Wasser gelöst und durch Filtration von einer braunen, amorphen, wie Phosphor verbrennenden Masse befreit. Aus dem Filtrat schied Aetznatron eine schwach gelbe, ölige Flüssigkeit aus, die einen unangenehmen, an Mäuse erinnernden Geruch besass, im Wasserstoffstrome bei circa 215°, jedoch anscheinend nicht ganz un-

zersetzt, destillierte, in Wasser unlöslich und leichtflüssig war, kurz Eigenschaften zeigte, wie sie von Liebscher an seiner durch Einwirkung von Salzsäure auf Lupinin erhaltenen Base beobachtet worden waren.

Das Platinsalz schied sich aus wässriger Lösung in kurzer Zeit in Form orangerother, streifenförmig aneinander gelagerter Blätter aus, die beim Umkrystallisiren als Warzen wieder erschienen.

Die Analysen, deren Belege sich in meiner Originalarbeit befinden, führten zur Formel  $C_{21}H_{40}N_2O_5 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$

	Gefunden		Berechnet
C	30.78	30.92	30.99 pCt.
H	5.20	5.29	5.16 -
Pt	24.37	24.34	24.35 -

Eine nachträglich ausgeführte Stickstoffbestimmung bestätigte die angenommene Formel:

0.2365 g der bei 105° kein Wasser abgebenden Substanz lieferten 7.5 ccm N bei 18.5° C. und 744 mm Ba. entsprechend 0.00845655 g = 3.57 pCt. N, während die Theorie 3.44 pCt. verlangt.

Die Analysen stammen von Präparaten verschiedener Darstellungen:

Demnach wäre bei dreistündiger Erhitzung von salzsaurem Lupinin mit Phosphorsäureanhydrid auf 180° kein Wasseraustritt erfolgt, sondern es hätte eine Oxydation (Addition von 3 Atomen Sauerstoff) stattgefunden.

Die von Liebscher angegebene Zusammensetzung des Platinsalzes der durch Einwirkung von Salzsäure auf Lupinin bei 150° erhaltenen Base: C 30.26 : H 5.34 : Pt 24.96 pCt. stimmt zwar mit den von mir gefundenen Zahlen wenig überein, indessen ist es bei der Gleichheit der Eigenschaften seiner Substanz mit der meinigen durchaus wahrscheinlich, dass beide identisch sind.

Meine oben angegebenen Analysenresultate beziehen sich nur auf das nicht umkrystallisirte Platinsalz, an dessen Reinheit trotzdem nicht zu zweifeln ist. Krystallisirt man aber die Blätter um — dieselben sind nur durch anhaltendes Kochen in wässrige Lösung zu bringen, in Alkohol sind sie ganz unlöslich —, so scheiden sie sich beim Erkalten, auch wenn ein Ueberschuss von Wasser vermieden wird, nicht sogleich wieder aus. Erst beim Verdunsten des Lösungsmittels erscheinen sie — ganz wie es bei Liebscher der Fall war — in hellrothen Warzen wieder, die wohl mit dem ursprünglichen Salze nicht mehr identisch sind; denn abgesehen davon, dass das umkrystallisirte Salz seine Schwerlöslichkeit und seine charakteristischen

krystallographischen Eigenschaften verloren hat, ist auch seine Zusammensetzung anscheinend verändert; denn

0.1670 g verloren bei 105° C. 0.0028 g = 1.68 pCt. H<sub>2</sub>O und hinterliessen beim Verbrennen 0.0416 g = 25.33 pCt. Pt.

Das vorher wasserfreie Salz scheint nun offenbar Krystallwasser zu enthalten und der Platingehalt ist um 1 pCt. gestiegen.

Demselben würde ein Salz von der Zusammensetzung



entsprechen und die Zusammensetzungsänderung der ursprünglichen Blättchen beim Umkrystallisiren fände demnach in einer Wasserabspaltung ihre Erklärung.

Mag dem sein, wie ihm wolle, sicher ist nur soviel, dass das ursprüngliche Platinsalz, ein durch Eigenschaften und Zusammensetzung scharf charakterisirtes Individuum, schon beim Kochen mit Wasser seine eigenthümlichen Merkmale verliert und eine andere Zusammensetzung annimmt.

Es beschäftigen mich weitere Versuche dem Lupinin ein oder zwei Moleküle Wasser zu entziehen.

Halle a/S., August 1881. Laboratorium der agric.-chem. Versuchstation.

### 359. B. Reinitzer: Ueber die Existenz des Phosphorigsäureanhydrids.

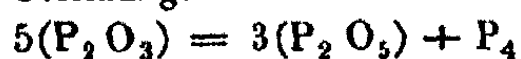
(Eingegangen am 15. August.)

In einer von mir mit H. Goldschmidt gemeinsam ausgeführten, in Jahrgang XIII, S. 845 dieser Berichte im Auszug publicirten Arbeit haben wir auf die Nothwendigkeit einer Revision der Arbeiten der älteren Chemiker über die sogenannten Phosphorsuboxyde hingewiesen. Die von mir aufgenommene Untersuchung, deren Resultate zur Veröffentlichung in den Sitzungsberichten der Kaiserl. Akademie zu Wien bestimmt sind, muss gegenwärtig eine Unterbrechung erfahren, und es sollen daher die bisher erlangten Resultate in kurzem Auszuge hier angeführt werden, wobei bezüglich aller Einzelheiten auf die später folgende ausführliche Darlegung in den Akademieberichten verwiesen werden muss.

Es gilt als eine seit 80 Jahren sicher stehende, in allen Lehrbüchern angeführte Thatsache, dass das Produkt der Verbrennung des gewöhnlichen Phosphors bei sehr allmähigem Luftzutritt das Anhydrid der Phosphorigen Säure, Phosphortrioxyd sei. Eine Reihe von Gründen theoretischer Art, die sich bei dem Studium der Verhältnisse des Phosphorsuboxyds von Leverrier ergaben, liessen mich die Un-

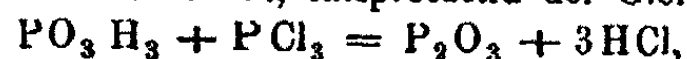
wahrscheinlichkeit der Anschauung, dass es sich in dem erwähnten Körper um das Anhydrid der Phosphorigen Säure handle, erkennen. Die in dieser Richtung angestellte Untersuchung bestätigte die Richtigkeit der Argumentation und zeigte, dass das als Phosphorigsäureanhydrid betrachtete Verbrennungsprodukt des Phosphors bei der Behandlung mit Wasser unter den geeigneten Vorsichtsmaassregeln eine intensiv goldgelbe Lösung liefere, die alle Eigenschaften einer Lösung des von Leverrier entdeckten, von ihm als „Phosphorsaures Phosphoroxyd“ bezeichneten, wasserlöslichen Körpers besitze, dass sie also bei der Erhitzung auf etwa 80° sogleich, beim Stehen in der Kälte aber nach einiger Zeit coagulire u. s. w.

Als Zersetzungsprodukte treten dabei auf: Ein gelber, flockiger Körper, von Leverrier als Phosphoroxhydrat ( $P_4O + 2H_2O$ ) bezeichnet und in der farblosen Lösung Phosphorsäure, Phosphorige Säure, Unterphosphorige Säure und Phosphorwasserstoff. Uebergiesst man das Verbrennungsprodukt des Phosphors ohne weitere Vorsichtsmaassregeln mit Wasser, dann tritt eine so starke Erhitzung ein, dass die obige Zersetzung ohne das Zwischenstadium der gelben Lösung verläuft; ferner tritt nicht ein gelber, sondern ein rother, flockiger Körper auf, den man wohl bisher für rothen Phosphor gehalten hat, den man von dem weissen  $P_2O_3$  eingeschlossen wähnte. Da ferner in der farblosen wässrigen Lösung reducirende Säuren des Phosphors, auch Phosphorige Säure in bedeutender Menge, freilich neben Phosphorsäure und Unterphosphoriger Säure auftreten, so ist die Entstehung des Irrthums begreiflich. Eine Analyse des sogenannten Phosphorigsäureanhydrids ist bisher von Niemandem ausgeführt worden, und man schloss daher offenbar nur aus dem Auftreten von Phosphoriger Säure in der wässrigen Lösung auf die Formel  $P_2O_3$ . — Ich verschaffte mir zunächst die Ueberzeugung, dass auch ein ganz weisses, durch Sublimation gereinigtes, daher von eingeschlossenem amorphen Phosphor vollkommen freies Produkt, mit Wasser übergossen, einen tiefrothen, flockigen Körper ausscheide, daher auf keinen Fall Phosphorigsäureanhydrid sein könne. Nach einigen Versuchen gelang es mir dann die Umstände zu finden, unter denen der Körper die gelbe Lösung giebt. Bemerken möchte ich noch, dass alle Chemiker, welche den Körper in Händen gehabt haben, denselben als einen an der Luft von selbst entzündlichen bezeichnen. Wislicenus giebt ferner an, dass der Körper im Lichte roth werde, indem ein Zerfall, wahrscheinlich nach der Gleichung:



stattfinde, wobei der Phosphor als amorpher, rother Phosphor sich abscheide. Beide Behauptungen sind vollkommen richtig, allein nach allen bisherigen Erfahrungen scheint mir die Annahme näher zu liegen, dass wenigstens die Selbstentzündlichkeit des Körpers auf einen Ge-

halt an mitsublimirtem, in dem flockigen Körper höchst fein vertheilten gewöhnlichen Phosphor zurückzuführen sei. Es ist mir zuweilen gelungen auch ein nicht selbstentzündliches Produkt zu erhalten. Ob der Körper, auch wenn er frei ist von Phosphor, im Lichte roth werde, konnte ich bisher nicht entscheiden, behalte mir aber weitere Untersuchungen in dieser Richtung vor. Die wichtigste Frage, was dem Körper für eine Formel zukomme, kann vorläufig noch nicht als gänzlich gelöst betrachtet werden, da zunächst bloß Analysen der gelben, wässrigen Lösung desselben vorgenommen wurden und da auch diese nur über das Verhältniss des Phosphors zum Sauerstoff, nicht aber über die wahre Molekularformel Aufschluss geben können. Das Studium der Eigenschaften der gelben wässrigen Lösung brachte mich zu der Ueberzeugung, dass die in derselben enthaltene gelbe Phosphorverbindung ein sogenanntes Colloid sei, in dessen Molekül der Phosphor zum Sauerstoff in dem Verhältnisse 2:3 stehe, dem man also vorläufig die Formel  $m(P_2O_3) + n(H_2O)$  geben könne. Die Erkenntniss, dass der Körper ein Colloid sei, führte zu dessen Reindarstellung mit Zuhülfnahme der Dialyse. Es zeigte sich dabei, dass der Körper im reinen Zustande vollkommen neutral reagire, dass seine verdünnte Lösung, entsprechend dem Verhalten aller bisher bekannt gewordenen Colloide, beim Kochen nicht coagulire, wohl aber sehr rasch auf Zusatz von Säuren oder Salzlösungen. Das Sauerstoffverhältniss wurde durch Bestimmung des Phosphorgehaltes einerseits und der Menge des aus Silbersulfat reducirten metallischen Silbers andererseits durch mehrere Analysen sicher gestellt. Es liegt demnach vorläufig keine Veranlassung vor dem fraglichen Verbrennungsprodukt des Phosphors eine andere Formel zu geben, als  $P_2O_3$  oder richtiger wohl  $P_4O_6$ . Entschieden falsch ist es aber, den Körper als Anhydrid der Phosphorigen Säure zu bezeichnen, da seine wässrige Lösung vollkommen neutral reagirt und ein gelbes Colloid enthält. Durch die Erkenntniss dieser Verhältnisse wird es nicht schwer werden, auch die chemische Natur der von Ar. Gautier neuererzeit dargestellten Phosphorsuboxyde sicher zu stellen. Es kann kaum daran gezweifelt werden, dass durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Phosphorige Säure im zugeschmolzenen Rohre bei  $70^\circ C.$ , entsprechend der Gleichung:



zunächst derselbe Körper entsteht, der auch bei der langsamen Verbrennung von Phosphor sich bildet, der aber dann entweder mit Phosphortrichlorid oder mit phosphoriger Säure weiter in Reaktion tritt und die gelbe Substanz liefert, die, wie Gautier beschreibt, sich in Wasser löst und bei  $80^\circ$  coagulirt u. s. w. Sicher ist, dass bei der Behandlung von durch Verbrennung von Phosphor entstandenem  $P_4O_6$



mit Phosphortrichlorid die Farbe der Substanz sofort bei der Berührung in Gelb übergeht. Alle diese Verhältnisse, sowie das Verhalten des  $P_4O_6$  gegen Salzsäure, Chlor, Phosphorpentachlorid u. s. w. bin ich im Begriffe weiter zu verfolgen. Interessant ist es, dass durch die angeführten Verhältnisse auch alle übrigen, von älteren Chemikern angegebenen Bildungsweisen der sogenannten Phosphoroxyde unter einem einheitlichen Gesichtspunkt erscheinen. Es bildet sich immer unter Einwirkung des Oxydationsmittels auf Phosphor erst  $P_4O_6$ , das dann mit Wasser sofort wegen der hohen Reaktionswärme zerfällt unter Abscheidung des rothen Körpers, (über dessen Natur bisher noch nichts gesagt wurde): So bei der Verbrennung von Phosphor unter Wasser durch Sauerstoffgas, (Vogel), so bei der Oxydation des Phosphors durch wässrige Jod- oder Ueberjodsäurelösung, (Benckiser), so bei der Verbrennung von Phosphor durch Ammoniumnitrat (Marchand). Was die bei der Zersetzung von  $P_4O_6$  mit Wasser auftretenden, theils gelben, theils rothen, amorphen, flockigen Körper betrifft, so scheint es, dass ihre Zusammensetzung je nach den Umständen bei ihrer Bildung sehr wechselt. So viel steht aber bereits durch eine grosse Reihe von Analysen völlig sicher, dass diese Körper Verbindungen von Phosphor mit Wasserstoff, vielleicht auch von Phosphor mit Wasserstoff und Sauerstoff zugleich sind, in denen jedoch meistens der Wasserstoff gegenüber dem Sauerstoff überwiegt, was daraus hervorgeht, dass die meisten dieser Körper mehr Silber aus dessen Lösungen reduzieren, als das gleiche Gewicht reinen Phosphors. Trotzdem ich bei meiner Arbeit von der Untersuchung dieser Substanzen ausging und sehr zahlreiche Analysen derselben gemacht habe, bin ich doch noch nicht völlig im Klaren über dieselben. Das Wahrscheinlichste ist vorläufig, dass man es in ihnen mit einer Reihe von Substitutionsprodukten des festen Phosphorwasserstoffs zu thun hat, aus dessen Molekül  $n(P_4H_2)$  sie sich durch verschieden weit gehende Substitution von Wasserstoff durch Sauerstoff ableiten und als deren letztes Glied demnach der Körper  $P_4O$  anzusehen ist. Vor Allem ist eine genaue Untersuchung der chemischen Verhältnisse des festen Phosphorwasserstoffs nöthig, die ich denn auch ehestens vorzunehmen beabsichtige.

Prag, im Juni 1881.

Chemisches Laboratorium des Prof. Dr. W. Gintl, an der deutschen techn. Hochschule.

**360. O. Hesse: Bemerkungen zu der Mittheilung des Herrn Skraup über Cinchonidin und Homocinchonidin.**

(Eingegangen am 15. August.)

Einem Versprechen gemäss, das ich 1879 Hrn. Skraup gab, sandte ich diesem Chemiker nach Veröffentlichung meiner Untersuchung über Cinchonidin und Homocinchonidin (Liebig's Annalen 205, 194) die genannten Alkaloide und Sulfate derselben. Erstere waren in der Weise dargestellt worden, dass man die Sulfate in gewissen Mengen verdünnten Alkohols gelöst und die Basen mit Ammoniak abgeschieden hatte. Waren die Sulfate frei von anderen Alkaloïden, so mussten die erhaltenen Basen selbst von gleicher Qualität, das heisst, ebenfalls frei von anderen Alkaloïden sein.

Das zur Darstellung von Cinchonidin dienende Sulfat war im Juli 1879 dargestellt worden und zeigte damals in seiner Auflösung in verdünnter Schwefelsäure keine blaue Fluorescenz.<sup>1)</sup>

Vor der Absendung desselben an Hrn. Skraup habe ich es leider nicht weiter geprüft; dazu wurde ich erst durch die obengenannte Mittheilung<sup>2)</sup> veranlasst, von welcher mir derselbe gütigst einen Abzug zugehen liess. Bei dieser Prüfung stellte sich nun allerdings heraus, dass das Sulfat in schwefelsaurer Lösung blaue Fluorescenz zeigte, es daher inzwischen auf irgend eine Weise mit Chinin verunreinigt worden war. Diese Eigenschaft des Sulfats in schwefelsaurer Lösung zu fluoresciren, steht indess im Widerspruch mit meinen Angaben über die Eigenschaften des Cinchonidins (l. c. 197) und hätte meines Erachtens Hrn. Skraup wohl veranlassen müssen, bei mir nach dem Grund dieses Widerspruchs anzufragen, namentlich als ich Hrn. Skraup das fragliche Sulfat für rein bezeichnete.

Uebrigens ist diese Beimengung äusserst gering; sie beträgt keineswegs 1—2 pCt., wie in dem in diesen Berichten XIV, 1717 enthaltenen Referate angegeben ist, sondern nur 0.2 pCt. Daraus erklärt es sich auch, dass Skraup erfolglos sich bemühte, das Chinin aus fraglichem Sulfat darzustellen und sich darauf beschränken musste, aus den Resultaten einiger Krystallisationsversuche auf die Menge des vorhandenen Chinins zu schliessen.

Allein diese Resultate sind unrichtig, denn 0.5 g eines Gemisches von 99 Theilen Homocinchonidinsulfat und 1 Theil Chininsulfat in 25 g Wasser gelöst, giebt beim Erkalten nicht die leiseste Spur jener

<sup>1)</sup> Chinin zeigt in saurer schwefelsaurer Lösung noch bei 1:300000 blaue Fluorescenz. Ist Cinchonidin zugegen, so leidet dadurch die Empfindlichkeit dieser Reaktion, doch zeigt 1 g Cinchonidinsulfat, das 0.5 pCt. Chininsulfat enthält, in 400 g schwefelsaurem Wasser gelöst, noch die Eigenschaft zu fluoresciren. In diesem Falle ergibt sich für Chinin das Verhältniss von etwa 1:100000.

<sup>2)</sup> Sitzungsberichte d. Wien. Akad. d. Wissenschaften, II. Abth., Mai-Heft 1881.

glänzenden Nadeln, welche mit denen vom Cinchonidinsulfat Aehnlichkeit haben. Diese Formen beobachtet man erst, wenn man die Chininmenge auf etwa 4 pCt gesteigert hat. Schon früher<sup>1)</sup> habe ich mich bezüglich dieser Krystallisationsprobe dahin ausgesprochen, dass die Gegenwart einer kleinen Menge Chinin das Resultat nicht beeinträchtigt.

Aus solchem Cinchonidinsulfat erhält man aber leicht das reine Alkaloïd, wenn man die mit Ammoniak gefällte Substanz aus kochendem Alkohol wiederholt umkrystallisirt. Leider habe ich diese Prozedur bei der Probe Cinchonidin, von welcher Hr. Skraup erhielt, wie oben angegeben, nicht vorgenommen, woran lediglich die gute Meinung Schuld war, welche ich über die Qualität dieses Sulfates hatte.

Ich habe nun nachträglich einen Theil des noch vorhandenen Präparates aus kochendem Alkohol umkrystallisirt und dabei derbe Krystalle erhalten, welche bei 201° C. schmolzen, jedoch in saurer schwefelsaurer Lösung noch äusserst schwache, blaue Fluorescenz zeigten. Nach dem abermaligen Umkrystallisiren der Substanz aus Alkohol war indess die obengenannte Eigenschaft vollständig verschwunden und es ergaben die nun erhaltenen Krystalle einen Schmelzpunkt von 200 bis 201°. Da diesen Schmelzpunkt, wie auch Skraup gefunden hat, schon die ursprüngliche Substanz zeigte, so geht aus meinen Versuchen hervor, dass die kleine Menge Chinin, welche anfänglich vorhanden war, keinen Einfluss auf den Schmelzpunkt des Cinchonidins ausgeübt hat. Auch Hr. Skraup konnte keine Aenderung des Schmelzpunktes bemerken, nachdem er das Alkaloïd in das Chlorplatinat verwandelt, daraus wieder abgeschieden und aus Alkohol umkrystallisirt hatte. Erst dann soll sich der Schmelzpunkt der Base auf 202° erhoben haben, als sie in das Chlorhydrat verwandelt wurde, und endlich auf 203°, als man daraus das neutrale Tartrat bereitete.

Da nach Claus in Uebereinstimmung mit meiner bezüglich der Erfahrung das neutrale Tartrat im vorliegenden Falle am besten Aufschluss über die Individualität des Alkaloïds giebt, so habe ich von einer Verwandlung der wiederholt aus Alkohol krystallisirten Base in das Chlorhydrat abgesehen, dagegen mich umso mehr mit dem betreffenden Tartrat befasst. Allein diese Versuche führten weder eine Veränderung des Schmelzpunktes der Base herbei, noch liessen sie die Beimengung einer fremden Substanz erkennen.

Dieses Resultat bestimmt mich daher, die weitere Behauptung des Hrn. Skraup, mein Cinchonidin sei unreines Homocinchonidin, als irrthümlich zurückzuweisen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 1521.

Was die ferneren Angaben des Hrn. Skraup über das Sulfat betrifft, so glaube ich dieselben nach dem Vorliegenden übergahen zu können. Nur daran mag erinnert werden, dass das Cinchonidinsulfat in zwei Formen krystallisirt, von denen die eine, von mir früher „Aricinform“ genannt, jetzt aber mit II bezeichnet, grosse Aehnlichkeit mit der des Homocinchonidinsulfates hat. In dieser Form liegt nun aber eine durch gewisse äussere Verhältnisse bedingte Modification des Cinchonidinsulfates vor, über deren Verhalten bezüglich ihres Krystallwassers ich bisher Abstand genommen habe zu berichten, um nicht dadurch Veranlassung zur Vermehrung von Unklarheiten zu geben, welche sich bei Einigen in Betreff der Individualität von Cinchonidin und Homocinchonidin eingenistet haben.

Sehe ich ferner von einer Erwiderung auf einige persönlich gehaltene Bemerkungen des Hrn. Skraup ab, so bleibt mir jetzt nur noch übrig, dessen Vorschlag zurückzuweisen, nach welchem man fernerhin das bei 205—206° schmelzende Chinaalkaloïd nur Cinchonidin nennen solle. Würde dieser Vorschlag angenommen, so würden wir unter dem Namen Cinchonidin zwei ganz verschiedene Chinaalkaloïde zu verstehen haben, was in jedem Falle zu allerhand Missverständnissen führen wird. Auch Hr. Koch, der vor 27 Jahren den Namen Cinchonidin für das bei 205—206° schmelzende Chinaalkaloïd wählte, findet diese Bezeichnung, wie mir derselbe 1877 schrieb, fehlerhaft. Da nun aber der Name Homocinchonidin für das fragliche Alkaloïd diese voraussichtlichen Missverständnisse ausschliesst und nicht allein in der bezüglichen Literatur Eingang gefunden hat, sondern auch im Handel mehr und mehr gebraucht wird, so dürfte es sich wohl doch empfehlen, diesen Namen auch ferner beizubehalten.

**361. O. Hesse: Beitrag zur Kenntniss des Cinchonidins und Homocinchonidins.**

(Eingegangen am 15. August.)

Aus der seit Jahren bestehenden Controverse über Cinchonidin ergiebt sich unzweifelhaft, dass unter diesem Namen zwei in mancher Beziehung sich äusserst ähnliche Alkaloïde verstanden werden und dass diese Alkaloïde es sind, welche ich 1877 erstmal genau auseinander hielt und unter dem Namen Cinchonidin und Homocinchonidin kurz beschrieb. Davon kommt das erstere Alkaloïd in mehreren südamerikanischen Chinarinden vor, so namentlich in den Rinden von *C. lancifolia* und *C. Tucujensis*, ferner in den Rinden der in Ostindien mit Vorliebe cultivirten Species *C. succicubra* und *C. officinalis*. Von den letzteren beiden Species sind gegenwärtig nahe an 50 Mil-

lionen Pflanzen angebaut und darf daher erwartet werden, dass schon nach wenigen Jahren gewaltige Mengen von Cinchonidin in den Verkehr gelangen werden. Homocinchonidin haben diese letzteren Species bisher nur in wenigen Fällen und dann auch nur Spuren davon producirt und es wird daher dasselbe, nach Allem zu urtheilen, auch fernerhin nicht in nennenswerther Menge in den betreffenden Rinden zu erwarten sein. Dieses Alkaloid findet sich dagegen in erheblicher Menge in einigen rothen südamerikanischen Chinarinden vor, die zwar im Laufe der letzten 30 Jahre wiederholt in grösseren Mengen nach Europa gelangten, jedoch nur ein vorübergehendes Interesse der betreffenden Fabrikanten für dieselben erregen konnten und jetzt fast ganz unbeachtet gelassen werden. Damit ist aber wohl das Loos des Homocinchonidins entschieden: es wird immer ein seltener Körper bleiben.

Beide Alkaloide, das Cinchonidin und das Homocinchonidin, krystallisiren nun unter den gleichen Verhältnissen genau in derselben Form; allein während das letztere bei  $205-206^{\circ}$  C. schmilzt, kommt das erstere schon bei  $200-201^{\circ}$  C.<sup>1)</sup> in Fluss. Beide Alkaloide, in Alkohol und Chloroform gelöst, drehen die Ebene des polarisirten Lichtes unter sonst gleichen Verhältnissen gleich stark nach links, dagegen verschieden stark in saurer Lösung.

Aehnliches finden wir bei ihren Chlorhydraten wieder. Auch diese krystallisiren unter denselben Verhältnissen vollkommen gleich und zeigen in neutraler Lösung ein gleiches, in saurer ein verschiedenes Drehungsvermögen<sup>2)</sup>.

Ich habe die beiden Chlorhydrate wiederholt umkrystallisirt, theils aus Wasser, theils aus Alkohol, in der Erwartung, damit eine Aenderung der Schmelzpunkte der betreffenden Basen zu erzielen. Allein beide Basen gingen aus diesem Process unverändert hervor.

Vermischt man die concentrirte wässrige Lösung der beiden Chlorhydrate je mit dem halben Gewichte der letzteren an Glaubersalz, dasselbe in möglichst wenig Wasser gelöst, so erfolgt in beiden

<sup>1)</sup> Ich habe in meiner früheren Mittheilung (Liebig's Annalen 205, 197) den Schmelzpunkt des Cinchonidins zu  $199-200^{\circ}$  C. angegeben, dabei jedoch die Gradbruchtheile vernachlässigt. Das niedrigste Resultat war damals  $199.7^{\circ}$ , das höchste  $200.5^{\circ}$ . Da meine neuesten Bestimmungen des Schmelzpunkts vom Cinchonidin niemals weniger als  $200^{\circ}$  ergaben, dagegen meist  $200.5^{\circ}$ , in einigen Fällen auch  $201^{\circ}$ , so glaube ich, dass es richtiger sein wird, die Schmelztemperatur des Cinchonidins zu  $200-201^{\circ}$  C. zu bezeichnen. Diese Angabe coincidirt dann mit der gleichen von Hrn. Claus.

<sup>2)</sup> Bei  $p = 10$ ,  $t = 20^{\circ}$  C. und  $l = 220$  ergab mir die Auflösung von Cinchonidinchlorhydrat in Wasser  $+2$  Mol.-Gewicht HCl  $\alpha_D = -31.26^{\circ}$ , jene vom Homocinchonidinchlorhydrat  $\alpha_D = -30.60^{\circ}$ . Daraus berechnet sich für das Cinchonidinsalz,  $C_{19}H_{21}N_2O$ , HCl +  $H_2O$   $(\alpha)_D = -142.1^{\circ}$  und für das gleich zusammengesetzte Homocinchonidinsalz  $(\alpha)_D = -139.0^{\circ}$ .

Fällen käsiges Abscheidung des betreffenden Alkaloïdsulfates. Verfäbrt man jedoch in der Weise, dass man je 0.5 kg der Chlorhydrate in der 60fachen Menge heissen Wassers löst und dazu die berechnete Menge Glaubersalz bringt, so entstehen in dem einen Falle prächtige Krystallnadeln von Cinchonidinsulfat, welches nach dem Trocknen an der Luft ein lockeres Hautwerk von langen, glänzenden Prismen darstellt, die zwar nach kurzer Zeit mattglänzend werden, indem sie verwittern, jedoch nach monatelanger Aufbewahrung noch 11.5 pCt. Krystallwasser =  $5H_2O$  enthalten. In dem anderen Falle dagegen bilden sich zarte, weisse, büschelförmig vereinigte Krystallnadeln von Homocinchonidinsulfat, welche, wenn man sie aus der Flüssigkeit herausnimmt und an der Luft trocknen lässt, zu unansehnlichen Massen einschrumpfen, die bald kein Krystallwasser mehr enthalten <sup>1)</sup>.

Ein namhafter Unterschied der beiden Sulfate tritt übrigens auch in der Löslichkeit derselben hervor, sobald nur gewisse Temperaturen eingehalten werden. Ich habe früher schon angeführt, dass sich das Homocinchonidinsulfat bei 22° C. etwas schwerer in Wasser löst, als das Cinchonidinsulfat. Bei etwa 30° besitzen die beiden Sulfate die gleiche Löslichkeit, mit zunehmender Temperatur wird aber dann das Homocinchonidinsulfat löslicher. Bemerkenswerth ist das Verhalten der bei 50° gesättigten, wässerigen Lösung der beiden Sulfate beim Erkalten. Bringt man nämlich davon je ca. 50 ccm in zwei kleine 40—50 mm im Durchmesser haltende Bechergläser, so erstarrt sehr bald in dem einen Gefässe dessen Inhalt zu einer gallertartigen, aus zarten Krystallen bestehenden Masse, die so beschaffen ist, dass man das Gefäss umkehren kann, ohne befürchten zu müssen, dass dessen Inhalt herausfällt. Nicht einmal ein Tropfen Flüssigkeit fliesst ab. In dem anderen Falle dagegen, beim Cinchonidinsulfat, bilden sich durchgehends glänzende Nadeln, die beim Umkehren des Gefässes zum grösseren Theil sammt der ganzen Mutterlauge <sup>2)</sup> herausfallen. Damit sind wir aber in die Lage versetzt, den Unterschied der beiden Sulfate selbst bei geschlossenen Augen nämlich durch das Gefühl, Gehör und den Geschmack constatiren zu können.

Ich habe seiner Zeit die Vermuthung ausgesprochen, dass die Verschiedenheit der beiden Alkaloïde möglicherweise auf einer verschiedenen Einlagerung der Hydroxylgruppe beruht, die jedes derselben enthält. Es war darnach anzunehmen, dass das aus Cinchonidin mittelst Kaliumpermanganat zu erhaltende Cinchotenidin verschieden sei von dem, welches Skrap und Vortmann aus Homocinchonidin

<sup>1)</sup> Auf der gegenwärtig in Stuttgart stattfindenden Gewerbeausstellung sind in dem Schranke von Friedr. Jobst die beiden Formen, noch in der Lösung sich befindlich, ausgestellt worden.

<sup>2)</sup> Bringt man diese Krystalle auf ein Filter, so lassen sich dann gegen 40 ccm Mutterlauge gewinnen.

dargestellt haben. Der Versuch hat indess gelehrt, dass bei der angedeuteten Oxydation aus Cinchonidin genau dasselbe Cinchotenidin<sup>1)</sup> entsteht wie aus Homocinchonidin. Allerdings bleibt in beiden Fällen die Ausboute an diesem Oxydationsprodukt wesentlich gegen die Berechnung zurück. Man wird daher annehmen müssen, dass die Zersetzung der beiden Basen unter diesen Verhältnissen noch in anderer Weise verläuft. Dass dabei kein Hydrocinchonidin entsteht, wie unlängst Forst und Böhringer behaupteten, habe ich vorerst ermitteln können. Wendet man übrigens nicht hinreichend gereinigte Präparate an, so kann allerdings der Fall eintreten, dass nach der Oxydation in der Lösung noch ein Alkaloid enthalten ist, das sich gegen Kaliumpermanganat sehr beständig zeigt und mit Weinsäure ein ziemlich schwer lösliches Salz bildet. Allein dieses Alkaloid stimmt in jeder Weise mit dem neulich von mir beschriebenen Cinchamidin überein.

Das Cinchamidin krystallisirt leicht mit Cinchonidin und Homocinchonidin zusammen, nicht minder dessen Sulfat mit Homocinchonidinsulfat und auch dann mit Cinchonidinsulfat, wenn letzteres sich in der Form II<sup>2)</sup> abscheiden kann. Das Gemisch der letzteren Art hat dann grosse Aehnlichkeit mit Homocinchonidinsulfat und scheint bisweilen auch wirklich dafür genommen worden zu sein. Denn nur so erklären sich die bezüglichen Meinungen von Claus<sup>3)</sup>, dass 1) das Cinchonidin und Homocinchonidin ein und dieselbe Substanz im Zustande verschiedener Reinheit sei und 2) das Homocinchonidin keinen constanten Schmelzpunkt besitze. Diese Meinungen sind daher zurückzuweisen.

<sup>1)</sup> Das Cinchotenidin bildete in beiden Fällen farblose, nach  $C_{18}H_{20}N_2O_3 + 8H_2O$  zusammengesetzte Prismen, deren Auflösungen in verdünnter Schwefel- oder Salpetersäure, entgegen den betreffenden Angaben von Skraup und Vortmann, keine Fluorescenz zeigten. Bei  $p = 5$  (wasserfrei),  $t = 15^\circ$ ,  $l = 220$  wurde für die Auflösung der Substanz in Wasser + 8 Molekulargewichte HCl im Mittel  $\alpha_D = -23.16^\circ$  erhalten, woraus  $(\alpha)_D = -201.4^\circ$  folgt.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIV, 45.

<sup>3)</sup> Hr. Claus hat sich in seiner mir gewidmeten Paraphrase über Cinchonidin (S. 413—416) bemüht zu zeigen, wie Unrecht ich ihm gethan habe, als ich in meiner Mittheilung (S. 47) sagte, Hr. Claus sei bei der Untersuchung über die Frage der Identität von Cinchonidin und Homocinchonidin zu einer definitiven Erledigung dieser Frage noch nicht gelangt. Angesichts dieses Vorwurfes bitte ich Hrn. Claus sich noch weiter zu bemühen und in seiner in diesen Berichten XIII, 2184—2187 enthaltenen Mittheilung gefälligst nachzulesen. Dort wird Derselbe und zwar gleich am Anfang lesen, dass „er zu einer vollständigen Beantwortung dieser Frage noch nicht gelangt ist: Im Gegentheil haben ihn vielseitige Untersuchungen gelehrt, dass eine definitive Erledigung derselben nicht so leicht und nicht so bald zu erwarten sein dürfte.“

**362. J. Mauthner und W. Suida: Erwiderung auf die Notiz des Herrn H. B. Hill, betreffend eine Di- und Tribromacrylsäure.**

(Eingegangen am 15. August.)

Im 13. Hefte dieser Berichte findet sich auf pag. 1682 eine Notiz von Herrn H. B. Hill, an die wir einige Worte knüpfen möchten.

Herrn Hill stand, als er seine Bemerkung schrieb, nicht unsere Abhandlung selbst, sondern bloss ein Referat in diesen Berichten zu Gebote<sup>1)</sup>. Aus unserer Abhandlung geht aber hervor, dass uns bei unseren Versuchen zunächst nur das Streben geleitet hat, in den Besitz einer vierfach gebromten Propionsäure zu gelangen, und dass wir die Darstellung einer Tribromacrylsäure aus derselben bloss als ein Corollar zu unseren Versuchen betrachteten.

Die kurze Mittheilung des Herrn Hill über Tribromacrylsäure<sup>2)</sup> ist unserer Aufmerksamkeit leider entgangen, wie übrigens auch aus unserer Abhandlung hervorgeht. Wir bedauern unser Uebersehen auf das Lebhafteste, müssen aber hinzusetzen, dass wir, wäre uns die Mittheilung bekannt gewesen, vielleicht die Darstellung der Tribromacrylsäure unterlassen hätten, dass wir uns dadurch aber nicht hätten irre machen lassen in dem gewiss nicht unberechtigten Streben, eine Tetrabrompropionsäure darzustellen. Wir konnten von vornherein gar nicht wissen, ob die von uns darzustellende Dibromacrylsäure mit der von Jackson und Hill identisch sein werde oder nicht; wir wussten dies auch thatsächlich nicht, als wir unser Ziel, die Tetrabrompropionsäure, schon erreicht hatten, und erst durch die Frage nach der Constitution dieser letzteren wurden wir dazu geführt, die Constitution jener Säuren zu discutiren, aus denen wir sie erhalten hatten.

Herr Hill bezweifelt übrigens<sup>3)</sup> die Stringenz der Beweisgründe, die wir für die Identität unserer Säure mit der von Jackson und ihm aus Mucobromsäure dargestellten Dibromacrylsäure angeführt haben<sup>4)</sup>, wie wir nach dem Folgenden glauben mit Unrecht.

In unserer Abhandlung führen wir an, dass Michael und Norton eine Tribrompropionsäure dargestellt haben. Nach dem Wenigen, was wir damals kurz vor der Publication unserer Arbeit über diese Säure erfahren hatten<sup>5)</sup>, waren wir der Meinung, Michael und Norton hätten eine andere Säure als wir in Händen gehabt<sup>6)</sup>, da

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 1676.

<sup>2)</sup> Zur Geschichte der disubstituirten Acrylsäuren. Diese Berichte XII, 658.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XIV, 1676.

<sup>4)</sup> In dem Referat über unsere Arbeit ist die Ueberführung der Dibromacrylsäure in Malonsäure nicht erwähnt.

<sup>5)</sup> Siehe Monatsh. II, 102. Anm.

<sup>6)</sup> Vorsichtshalber hatten wir in der Abhandlung die Frage offen gelassen.



wir annehmen mussten, sie seien von einer anderen Monobromacrylsäure ausgegangen, als wir. Nun geht aus dem Referate im 9. Hefte dieser Berichte, p. 1202, sowie aus den Worten, mit denen Herr Hill die Mittheilung über seine in Gemeinschaft mit Andrews ausgeführte Arbeit<sup>1)</sup> einleitet, hervor, dass die Herren Michael und Norton dieselbe Säure in Händen gehabt haben müssen, wie wir, und es muss daher die Dibromacrylsäure, deren Identität mit jener aus Mucobromsäure die Herren Hill und Andrews nun beweisen, auch mit unserer Dibromacrylsäure identisch sein.

Ferner findet Herr Hill nach seinen neuesten Versuchen die Annahme kaum vermeidlich, dass der aus Mucobromsäure dargestellten Dibromacrylsäure die Formel  $CBr_2 = CH - COOH$  zukomme.

Ist nun unsere Vermuthung über die Identität unserer Tribrompropionsäure mit der von Michael und Norton richtig (und es scheint uns jetzt kein Zweifel darüber zu existiren), so hat nun Herr Hill nicht nur selbst den Beweis dafür geliefert, dass seine Dibromacrylsäure mit der unserigen identisch ist, er hat auch gleichzeitig durch seine neuesten Versuche ein ferneres Argument erbracht, das sehr für die von uns aufgestellten, unlängst von Erlenmeyer<sup>2)</sup> einer Kritik unterzogenen Formeln zu sprechen scheint.

Wir haben an den höher bromirten Propion- und Acrylsäuren einen hohen Grad von Zersetzlichkeit unter Bildung von Kohlensäure und substituirtem ungesättigten Kohlenwasserstoff constatiren können, eine Art des Zerfalles, wie sie schon mehrfach an Additionsprodukten ungesättigter Säuren, in hervorragender Weise besonders von Fittig in einer Reihe von Fällen beobachtet und besprochen worden war<sup>3)</sup>.

An dieser Zersetzlichkeit sind auch die Versuche gescheitert, um deren willen wir die Darstellung einer vierfach substituirten Propionsäure unternommen hatten, so dass wir uns dadurch veranlasst sehen, uns mit dem fraglichen Gegenstande nicht weiter zu beschäftigen.

Wien, Laboratorium des Prof. Ludwig, 12. August 1881.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 1676.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIV, 1818.

<sup>3)</sup> Siehe dessen Abhandlungen über die ungesättigten Säuren und besonders Ann. Chem. Pharm. 195, 169.

363. A. Breuer und Th. Zincke: Ueber das Verhalten des Oxychinons  $C_{16}H_9(OH)O_2$ , bei der Oxydation.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 15. August.)

Vor einiger Zeit haben wir in diesen Berichten (XI, 1403 und 1996, XIII, 631) Mittheilungen über einen Kohlenwasserstoff,  $C_{16}H_{12}$ , aus Styrolenalkohol, über das aus demselben darstellbare Chinon,  $C_{16}H_{10}O_2$ , und über das Oxychinon,  $C_{16}H_9(OH)O_2$ , gemacht.

Den Kohlenwasserstoff haben wir seiner Bildung zufolge als ein Diphenyltetrol,  $\left. \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \right\} C_4H_2$ , angesehen; für das Chinon ergibt sich dann die Formel:  $\left. \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \right\} C_4O_2$ , für das Oxychinon die Formel:  $\left. \begin{matrix} C_6H_4(OH) \\ C_6H_5 \end{matrix} \right\} C_4O_2$ .

Mit dieser Auffassung steht das schon beschriebene Verhalten des Kohlenwasserstoffs und des Chinons bei der Oxydation in vollem Einklange: beide Körper liefern nahezu die aus jenen Formeln sich berechnende Menge von Benzoësäure. Aus dem Oxychinon erhielten wir, ebenfalls in Uebereinstimmung mit der gegebenen Formel, halb soviel Benzoësäure als aus dem Chinon, gleichzeitig aber Phtalsäure, deren Bildung nicht erwartet werden konnte; man durfte eher an das Auftreten einer Oxybenzoësäure oder an ein völliges Zerfallen des Restes denken. Die Phtalsäure entsteht hier wahrscheinlich in ähnlicher Weise wie bei gewissen Oxydationen aus Benzoësäure, die Reaktion ist jedoch eine ziemlich glatte und erhebliche Mengen der Säure bilden sich; ein Umstand, der durch das Vorhandensein der Hydroxylgruppe bedingt sein kann, welche, vielleicht in der Orthostellung befindlich, gegen COOH sich austauscht. Die Bildung der COOH-Gruppe könnte dann unabhängig von dem Reste  $C_6H_4(OH)$  aus den Kohlenstoffatomen des Tetrolringes erfolgen. Dass zunächst Oxybenzoësäure sich bildet und diese dann Phtalsäure liefert, glauben wir verneinen zu dürfen, wenigstens ist es uns in keiner Weise gelungen, aus den drei Oxybenzoësäuren zu einer Benzolbicansäure zu gelangen; Oxydation findet wohl statt, und bei der Para- und Metasäure bilden sich auch kleine Mengen hochschmelzender Säuren, dieselben sind aber keine Bicansäuren, sondern scheinen Oxypolycarbonsäuren zu sein, ihre Menge war bei wiederholten Versuchen zu gering, um eine Untersuchung vornehmen zu können.

Die Ueberführung des Oxychinons in Benzoësäure und Phtalsäure mit übermangansaurem Kali (chromsaures Kali und Schwefel-

säure giebt naturgemäss nur wenig Phtalsäure) erfolgt indessen sehr langsam und haben wir deshalb noch einige Versuche unter anderen Bedingungen angestellt; wir haben die Oxydation in alkalischer Lösung vorgenommen, sie verläuft dann sehr rasch, man erhält die erforderliche Menge Benzoësäure, aber keine Phtalsäure, sondern eine andere Säure, die aber zu der Phtalsäure in naher Beziehung stehen muss.

Man nimmt die Oxydation am besten in stark verdünnter Lösung im Wasserbade vor und hört mit dem Zusatz von übermangansaurem Kali auf, sobald die rothe Färbung nicht mehr verschwindet (auf 10 g Oxychinon in Natronlauge und  $\frac{1}{2}$  L Wasser gelöst wurden 17 g  $\text{KMnO}_4$  verbraucht); ein etwaiger Ueberschuss des Oxydationsmittels wird durch schwefligsaures Salz zerstört, angesäuert und dann mit Aether ausgezogen. Der Aether hinterlässt beim Verdunsten die entstandenen Säuren, deren Trennung mit Hülfe der Baryumsalze gelingt. Zuerst krystallisirt das Baryumsalz der neuen Säure in breiten, glänzenden Blättern, welche sich beim Umkrystallisiren in dicke, glänzende, sechseitige Tafeln umwandeln, während benzoësaurer Baryt in der Mutterlauge bleibt. Aus 10 g Oxychinon wurden 6.1—6.5 g des ersteren Salzes und 5.2 g reine Benzoësäure erhalten.

Aus dem Baryumsalz lässt sich durch Ansäuern und Ausschütteln mit Aether die Säure darstellen, doch ist es nicht möglich gewesen, dieselbe in einem zur Untersuchung geeigneten Zustand zu erhalten. Beim Verdunsten hinterblieb die Säure in Form eines farblosen, in Wasser löslichen Oels; nach monatelangem Stehen erstarrte sie krystallinisch, die krystallinische Säure schmolz bei 177—197°, löste sich in den meisten Lösungsmitteln leicht auf und wurde beim Verdunsten das Lösungsmittel wieder als Oel erhalten, nur in Chloroform war sie schwer löslich, hinterblieb aber auch hier als ölige Masse, welche nach Jahresfrist nicht wieder fest geworden ist. Die Säure ist nicht unzersetzt flüchtig, sie liefert beim Erhitzen und zwar anscheinend ohne alle Nebenprodukte, Phtalsäureanhydrid.

Dieses sehr charakteristische Verhalten legte die Vermuthung nahe, die Säure könne eine Tricarbonsäure des Benzols und zwar die von Baeyer entdeckte Hemimellithsäure sein; die bei der Untersuchung der Salze erhaltenen Resultate sprechen aber gegen diese Möglichkeit, die Säure enthält augenscheinlich nur 2 Carboxylgruppen.

Von den Salzen haben wir das Baryumsalz, Kaliumsalz, Silbersalz und Kupfersalz dargestellt, ausserdem noch den Aethyläther, welcher aber nur in flüssigem Zustande erhalten wurde.

Das Baryumsalz krystallisirt aus Wasser in grossen, wasserhellen, hexagonalen Tafeln, welche Krystallwasser enthalten. Bei 135—140° verliert es 5.08 pCt.  $\text{H}_2\text{O}$ , bei 180° betrug der Wasser-

verlust 9.25 pCt., bei 220—230° 10.31 pCt. Das so getrocknete Salz ergab 41.86 pCt. Ba, das krystallisirte 37.46 pCt. Ba. Das Baryumsalz kann auf 300° erhitzt werden ohne dass Veränderung eintritt; es konnte weder das Auftreten von Kohlensäure noch die Bildung von phtalsaurem Baryt beobachtet werden.

Das Silbersalz wird aus dem Baryumsalz durch Fällung mit Silbernitrat erhalten, es bildet einen weissen, krystallinischen Niederschlag; beim Erhitzen desselben entsteht in Menge Phtalsäureanhydrid. Ueber Schwefelsäure getrocknet ergab die Analyse:

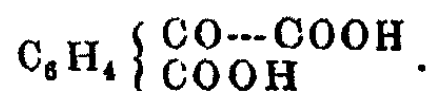
- 1) 52.01 pCt. Ag;
- 2) 26.78 pCt. C, 1.19 pCt. H und 52.05 pCt. Ag;
- 3) 26.44 pCt. C, 1.15 pCt. H und 52.13 pCt. Ag.

Aus dem krystallisirten Kaliumsalz dargestelltes Silbersalz ergab 52.71 pCt. Ag.

Das Kaliumsalz wurde aus dem Baryumsalz durch Zusatz von kohlensaurem Kali erhalten. In Wasser ist es sehr leicht löslich, aus verdünntem Alkohol wird es in feinen, weissen Krystallnadeln, oder in farrenkrautähnlichen Blättchen erhalten. Es ist wasserfrei und enthält 29.29 pCt. Kalium.

Das Kupfersalz, aus der freien Säure durch Behandeln mit basisch kohlensaurem Kupfer dargestellt, bildet dicke, blaue, leicht lösliche Krystalle, welche 28.29 pCt. Krystallwasser enthalten. Das trockene Salz ergab 36.19 pCt. Kupfer.

Aus den Analysen des Baryum, Silber und Kaliumsalzes berechnet sich nun für die Säure die Formel:  $C_9H_6O_5$ , welche aufgelöst werden kann in



Das Baryumsalz entspricht dann der Formel:  $C_9H_4O_5Ba$ ,  $2H_2O$  (berechnet: 9.9 pCt.  $H_2O$ , 41.64 pCt. Ba im wasserfreien und 37.53 pCt. im wasserhaltigen).

Das Silbersalz,  $C_9H_4O_5Ag_2$ , verlangt: 52.94 Ag, 26.47 C, 0.98 H; das Kaliumsalz,  $C_9H_4O_5K_2$ , 28.88 pCt. Kalium.

Das Kupfersalz würde dann als  $C_9H_4O_5Cu$ ,  $Cu(OH)_2$ ,  $6H_2O$  aufzufassen sein; dasselbe enthält 27.4 pCt. Wasser und wasserfrei 35.9 pCt. Cu.

Wir geben die obige Formel der Säure natürlich mit einigem Vorbehalt, da wir für dieselbe ausser den Analysen der Salze vorläufig keine weiteren Beweise beibringen können. Die Bildung einer solchen Säure aus dem Oxychinon ist allerdings ebenso gut möglich wie die der Phtalsäure, und auch das Auftreten von Phtalsäureanhydrid beim Erhitzen spricht nicht gegen jene Auffassung, da nach Clais-



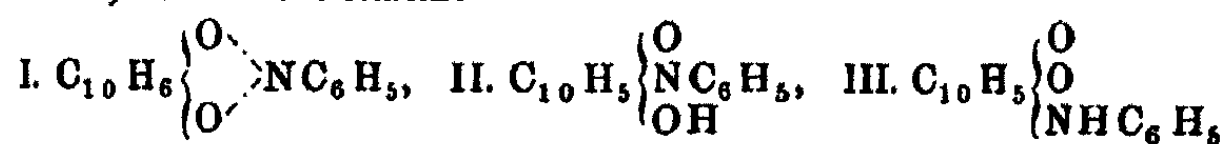
sen's<sup>1)</sup> Versuchen die Benzoylameisensäure,  $C_6H_5---CO---COO$  ein entsprechendes Verhalten zeigt. Bei der Oxydation sollte aber eine derartige Säure Phtalsäure liefern und diese haben wir bei einem, freilich mit sehr wenig Material ausgeführten Versuch nicht finden können; die Säure schien vielmehr ganz verbrannt zu sein.

### 364. C. Baltzer: Ueber $\alpha$ -Naphtochinonanilid und einige Derivate desselben.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 15. August.)

Die Verbindungen des  $\alpha$ -Naphtochinons mit Anilin, Toluidin, Methyl- und Aethylamin sind zuerst von Plimpton<sup>2)</sup> dargestellt und untersucht worden; doch lässt sich aus Plimpton's Beobachtungen für die in Rede stehenden Verbindungen mit Sicherheit keine Formel ableiten. Für das Anilid  $C_{16}H_{11}NO_2$  stellte Plimpton<sup>3)</sup> z. B. die Formeln:



auf und schien ihm anfangs die erste Formel den Vorzug zu verdienen, während er später, nachdem auch das Dimethylamin eine ähnliche Verbindung geliefert hatte, die dritte für mehr wahrscheinlich hielt. Nach den von Zincke und Wülfing<sup>4)</sup> bei den Methylaminderivaten des Thymochinon gemachten Beobachtungen liegt es nahe anzunehmen, dass in allen derartigen Chinonabkömmlingen die Aminreste an Stelle von Wasserstoffatomen getreten sind, während die Sauerstoffatome intakt bleiben und man wird voraussetzen dürfen, dass alle diese Derivate durch geeignete Reaktionen sich in correspondirende Oxychinone werden überführen lassen; aus dem  $\alpha$ -Naphtochinonanilid z. B. wird ein Oxynaphtochinon, aus dem Dianilid des gewöhnlichen Chinon, wenn es derselben Classe von Verbindungen angehört, ein Dioxychinon darzustellen sein.

Das  $\alpha$ -Naphtochinonanilid verhält sich in der That den Methylaminderivaten des Thymochinon analog, es lässt sich leicht in Oxynaphtochinon und Anilin spalten. Diese Spaltung

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 1668.

<sup>2)</sup> Dissertat. Marburg 1880. Diese Berichte XII, 1644.

<sup>3)</sup> Journ. of the chem. Soc. 1880.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XIV, 92.

gelingt, wie auch Liebermann (diese Berichte XIV, 1666) gefunden hat, mit verdünnter Natronlauge oder noch besser durch Kochen mit Schwefelsäure und Alkohol am Rückflusskühler. Nach der Zersetzung wurde die Säure zum Theil abgestumpft, der Alkohol verdunstet und die alkalisch gemachte Flüssigkeit mit Aether ausgezogen, der Aether hinterliess ein Oel, welches sich leicht als Anilin zu erkennen gab.

Aus der alkalischen Flüssigkeit fällte Salzsäure gelbe, krystallinische Flocken, die aus Alkohol in dicken, rothbraunen Krystallen vom Schmelzpunkt 187—189° krystallisirten. Die Verbindung hatte die Zusammensetzung des Oxynaphtochinons.

Gefunden	Berechnet
3.61 H und 68.49 C	3.44 H und 68.96 C.

Der Habitus der Krystalle schien von dem des gew. Oxychinon abzuweichen und der Schmelzpunkt lag etwas höher als er für das letztere angegeben wird<sup>1)</sup>. Da die Bildung eines noch unbekanntes Oxychinons nicht ausgeschlossen war, so habe ich das gewöhnliche Oxychinon dargestellt und das Baryum- und Silbersalz, sowie den Aethyläther desselben mit den betreffenden Derivaten des Spaltungsproduktes verglichen; ich fand vollständige Uebereinstimmung.

Der Aethyläther,  $C_{10}H_5\{O_2C_2H_5$ , über den ich in der Litteratur keine Angabe finde, wurde aus dem Silbersalz mit Bromäthyl dargestellt. Er krystallisirt aus Alkohol in langen, gelben Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 126—27° liegt.

Nach diesen Versuchen muss die erste der drei obigen von Plimpton in Betracht gezogenen Formeln fallen gelassen werden; die zweite ist, obgleich ein so zusammengesetzter Körper bei der Spaltung ebenfalls Oxychinon und Anilin liefern wird, und die leichte Ueberführung des Oxynaphtochinons in das Anilid, welche Liebermann<sup>2)</sup> zuerst mitgetheilt hat, sich ebenfalls sehr einfach durch einen Austausch von O gegen  $NC_6H_5$  erklären lässt, doch sehr wenig wahrscheinlich<sup>3)</sup>. Es ist mir ebenso wenig wie Plimpton gelungen, das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe in dem Anilid nachzuweisen. Für dieses wird deshalb die Formel III. anzunehmen

<sup>1)</sup> Diehl und Merz geben 179° an, Liebermann neuerdings 190. Nach meinen Beobachtungen findet man den Schmelzpunkt etwas verschieden, je nachdem rasch oder langsam zum Schmelzen erhitzt wird.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIV, 1664.

<sup>3)</sup> Aus dem Oxynaphtochinon habe ich bis jetzt nur das  $\alpha$ -Monanilid erhalten können, verwandelte aber das Oxynaphtochinon in den Aethyläther und behandelte diesen in essigsaurer Lösung mit Anilin, so entsteht fast ausschliesslich ein Dianilid,  $C_{22}H_{16}N_2O$ , welches bei 180—181° schmilzt und schwach basische Eigenschaften besitzt. Dasselbe Dianilid entsteht auch aus  $\beta$ -Naphotochinon und Anilin, sowie aus den Aetherarten des  $\beta$ -Naphotochinonmonanilids beim Erhitzen mit Essigsäure.

sein und dasselbe den Anilinrest an der Stelle enthalten, an welcher sich in dem Oxychinon die Hydroxylgruppe befindet.

#### Brom und Nitroderivate des $\alpha$ -Naphtochinons.

Im Anschluss an die obigen Versuche habe ich noch einige Derivate des Naphtochinonanilids dargestellt und auf ihr Verhalten gegen alkoholische Schwefelsäure und verdünnte Natronlauge untersucht. Die Substitutionsprodukte sind im Allgemeinen leicht zugänglich und können direct aus dem Anilid oder indirect durch Einwirkung von substituirten Anilinen auf Naphtochinon oder Oxynaphtochinon oder auch aus substituirten Oxynaphtochinonen (z. B. Brom- oder Chloroxynaphtochinonen) erhalten werden. Bei direkter Substitution scheint der Anilinrest leichter angegriffen zu werden als der Rest des Naphtochinons; wie bei anderen Aniliden entstehen auch hier vorzugsweise Paraderivate.

Bei Darstellung der Bromderivate lässt man die Einwirkung des Broms in Schwefelkohlenstoff oder Eisessig vor sich gehen. Bei Anwendung von Schwefelkohlenstoff und 2 Molekülen Brom auf 1 Molekül Anilid erwärmt sich die Mischung sofort unter Bildung von Bromwasserstoffdämpfen. Das gebildete schwarze Produkt wurde mit Alkohol ausgekocht, dann in Eisessig gelöst, aus dem sich die Verbindung in tiefrothen, glänzenden Nadeln abschied, die bei  $245^{\circ}$ , bei nochmaligem Umkrystallisiren bei  $238-40^{\circ}$  schmolzen. In Alkohol sind dieselben schwer löslich, leichter in Toluol und Benzol, aus welchen Lösungsmitteln ebenfalls schön rothe Nadeln erhalten werden.

Die Analyse ergab 39.44 pCt. Br, während sich für ein Bibromid  $C_{16}H_9BrO_2N$  39.31 pCt. Br berechnen. Ueber die Stellung der Bromatome gab die Spaltung mit verdünnter Natronlauge oder mit alkoholischer Schwefelsäure Aufschluss. Erst bei längerem Kochen wurde Lösung und dementsprechend Zersetzung erzielt. Die mit Schwefelsäure erhaltene Lösung schied bei Wasserzusatz gelbe Nadeln aus, welche durch Natriumcarbonat, in dem sie löslich, von etwas noch unzersetztem Bibromid getrennt wurden. Die blutrothe Lösung des Natriumsalzes, angesäuert, schied eine gelbe, flockige Masse ab, welche durch Ueberführung in das Baryumsalz gereinigt und, aus diesem abgeschieden, eine hellgelbe Substanz darstellt, die aus Alkohol in schönen, gelben Krystallen sich ausschied, deren Schmelzpunkt bei  $196-197^{\circ}$  lag. Mit der Kupfersalzperle zeigt die Verbindung starke Bromreaktion, sie ist mit dem von Merz und Diehl<sup>1)</sup> aus  $\alpha$ -Naphtol und Dinitronaphtol dargestellten Bromoxychinon identisch. Charakteristisch ist für dasselbe das Baryumsalz, welches aus der wässrigen Lösung sich in verfilzten, gelben Nadeln ausscheidet.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 1066.

Die alkoholische, Schwefelsäure enthaltende Flüssigkeit, aus welcher durch Wasser das Bromoxychinon gefällt worden war, wurde alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt, welcher eine ölige Substanz zurückliess, die, nach dem Erstarren in Alkohol gelöst, aus diesem sich in Oktaedern abschied, die bei 63–64° schmelzen und als Parabromanilin zu betrachten sind. Unsere Bromverbindung hätte somit die Zusammensetzung:  $C_{10}H_4BrO_2NHC_6H_4Br$ .

Die nämliche Verbindung erhält man, wenn einer warmen Lösung des Anilids in Eisessig Brom zugefügt wird. Die auf diese Weise dargestellte Verbindung ist schon ziemlich rein.

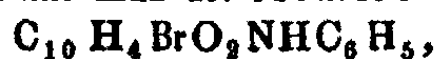
Auch aus den Componenten erhält man die Verbindung, wenn Bromoxychinon und Parabromanilin längere Zeit in kochendem Eisessig aufeinander einwirken.

Mit dem Bromid wurden verschiedene Versuche vorgenommen, namentlich hoffte ich, das eine Bromatom durch den Hydroxylrest ersetzen zu können und so weiter zu einem Dioxychinon gelangen zu können, doch ist dieses nicht gelungen. Reducirenden Agentien gegenüber verhielt sich dies Bromid wie die Anilinverbindung; sowohl Zinn und Salzsäure als auch Schwefelammonium lieferten Reduktionsprodukte, welche beim Stehen an der Luft in die ursprüngliche Substanz zurückgingen. Wässrige schweflige Säure, die ich auf die Bromverbindung im geschlossenen Rohr einwirken liess, war ohne Wirkung.

Wurde das Bibromid längere Zeit mit concentrirter, alkoholischer Kalilauge, in der es sich mit prachtvoll blauer Farbe löst, gekocht, dann Wasser zugegeben, so schied sich eine rothe flockige Masse ab, welche, aus Eisessig und Toluol umkrystallisirt, rothe Nadeln darstellt, welche bei 266–269° schmelzen. Die Analyse ergab, dass die Verbindung nur noch ein Bromatom enthielt und die Spaltung lieferte Parabromanilin und Oxychinon, welches sich bei einem Versuch mit der Kupfersalzperle als ganz bromfrei erwies. Diese Umwandlung des Bibromides in ein Monobromid ist wohl als eine Folge der reducirenden Eigenschaft der alkoholischen Kalilauge zu betrachten.

Ganz dasselbe Monobromid erhielt ich auch bei der Einwirkung von Parabromanilin auf  $\alpha$ -Naphtochinon oder Oxynaphtochinon, seine Zusammensetzung ist:  $C_{10}H_5O_2NHC_6H_7Br$ .

Lässt man in Eisessiglösung Bromoxychinon und Anilin auf einander wirken, so erhält man die isomere Verbindung



welche in schönen, rubinrothen, vier- und achtseitigen Prismen krystallisirt und bei 165–166° schmilzt. In heissem Alkohol und heisser Essigsäure ist die Verbindung ziemlich leicht löslich. Natronlauge löst sie schon in der Kälte mit braunrother Farbe, die Lösung enthält das



Natriumsalz des Bromoxychinons, die Abspaltung des Anilinrestes findet hier sehr leicht statt.

Wie oben erwähnt wurde bei der Darstellung der Dibromverbindung das erhaltene Produkt mit Alkohol ausgekocht; aus ihm schied sich beim Erkalten ein krystallinischer Körper ab, welcher aus Eisessig umkrystallisirt, bei  $191^{\circ}$ , bei nochmaligem Umkrystallisiren bei  $185-87^{\circ}$  schmolz. Die Verbindung stellt hellrothe Nadeln vor, welche in rosettenartigen Aggregaten anschiessen.

Eigenthümlich ist, dass die Substanz beim Umkrystallisiren aus Alkohol bald theilweise, bald vollständig in blauschwarzen Nadeln sich abschied, welche in Form und Gruppierung ganz mit den rothen übereinstimmen.

Eine Analyse dieser nur in geringer Menge entstandenen Verbindung ergab 47.89 pCt. Brom, die Formel verlangt für den Eintritt von 3 Bromatomen 49.28 pCt. Brom, die Verbindung ist vielleicht als Tribromid zu betrachten, da der Mindergehalt an Brom möglicher Weise durch eine Verunreinigung der Substanz mit Dibromid verursacht sein könnte. Eine Spaltung der Verbindung konnte nicht vorgenommen werden, da sie nicht wieder in genügender Menge erhalten wurde.

Bei einem Versuch in das Anilid möglichst viel Brom einzuführen, wurde fast nur Bromoxychinon und eine kleine Menge einer bromhaltigen Substanz erhalten, die bei  $116^{\circ}$  schmolz.

Da Brom so leicht substituierend auf das Anilid einwirkt, so ist auch anzunehmen, dass durch Einwirkung von Chlor ähnliche Produkte erhalten werden können. Ich beschränkte mich auf folgenden Versuch. Lässt man auf in Schwefelkohlenstoff suspendirtes Anilid Chlor wirken, so erhält man fast nur harzige Produkte, dagegen wurde bei Anwendung von Eisessig ein gelber Körper erhalten, welcher bei  $100$  bis  $110^{\circ}$  schmolz.

**Nitroverbindungen.** Wird eine kleine Menge der trockenen Anilinverbindung mit kalter, rauchender Salpetersäure versetzt, so geht die Substanz mit heftigem Aufzischen in Lösung. Diese scheidet, giebt man, sobald die Reaktion beendet ist, sofort Wasser zu, ziegelrothe Flocken aus, die von einem ihnen beigemengten, gelben Körper durch Natriumcarbonat, in welchem letzterer löslich, gereinigt werden können. Die so erhaltene rothe Verbindung ist in Alkohol fast unlöslich, löst sich aber in heissem Toluol und Eisessig, aus welchem sie in flachen Nadeln sich ausscheidet, die bis  $270^{\circ}$  nicht zum Schmelzen kommen. Concentrirte Schwefelsäure löst die Verbindung leicht auf und scheidet sie bei Wasserzusatz unverändert ab.

Die Analyse ergab, dass nur eine Nitrogruppe eingetreten, die wie die Spaltung lehrte in der Seitenkette sich befindet. Die Spaltung vollzieht sich bei dieser Verbindung viel schwieriger als bei dem

einfachen Anilid. Nachdem die Substanz mit alkoholischer Schwefelsäure in Lösung gegangen, wurde mit kohlensaurem Natron alkalisch gemacht, der Alkohol verdunstet und mit Aether ausgeschüttet, welcher eine gelbe Substanz zurückliess, die nach dem Sublimiren bei 140—43° schmolz und Paranitranilin war. Die alkalische Lösung, welche das gebildete Oxychinon enthalten musste, wurde angesäuert und schied eine gelbe Masse aus, welche durch ihren Schmelzpunkt u. s. w. sich als Oxynaphtochinon zu erkennen gab. Hiernach käme der erhaltenen Nitroverbindung die Formel zu  $C_{10}H_5O_2NHC_6H_4NO_2$ .

Bei Anwendung kleiner Mengen lässt sich aus dem Anilid die Nitroverbindung nach der angegebenen Methode ohne grossen Verlust erhalten. Operirt man aber mit grösseren Quantitäten, so ist die Ausbeute stets eine geringe, indem fast nur der oben erwähnte gelbe, in Natriumcarbonat lösliche Körper sich bildet.

Lässt man auf eine alkoholische Lösung des Anilids rauchende Salpetersäure wirken, so erhält man die Verbindung in guter Ausbeute und schon ziemlich rein, während bei Anwendung von Eisessig als Lösungsmittel nur eine gelbe, harzige, in kohlensaurem Natron unlösliche Substanz erhalten wurde.

Da zu erwarten war, dass das Anilid als Diamin mit salpetriger Säure ein Nitrosoprodukt liefern würde, wurde auf die in Alkohol suspendirte Anilinverbindung salpetrige Säure einwirken gelassen. Die erhaltene Verbindung stellte, aus Eisessig umkrystallisirt, rothe Nadeln vor, welche bis 270° nicht schmolzen, in Alkohol fast unlöslich waren, dagegen von heissem Toluol aufgenommen wurden.

Die Analyse ergab:	64.76 C	3.89 H
für Nitroverbindung berechnet	65.30 C	3.49 H
für Nitrosoverbindung berechnet	69.06 C	3.59 H;

stimmt also besser auf die Nitroverbindung, mit der auch die Verbindung sich als vollständig identisch herausstellte.

Die Spaltung derselben lieferte Paranitranilin vom Schmelzpunkt 146—147° und Oxynaphtochinon.

Die alkoholische, Salpetrigsäureäthyläther enthaltende Lösung, in welcher sich der eben beschriebene Körper gebildet hatte, schied bei Wasserzusatz neben unzersetztem Anilid eine gelbe, in Natriumcarbonat unlösliche Substanz ab; letztere entstand ausschliesslich, als salpetrige Säure in eine Lösung des Anilids in Eisessig eingeleitet wurde. Dieselbe ist wohl identisch mit der durch Salpetersäure entstehenden, doch habe ich die Natur dieses Nebenproduktes nicht aufklären können.

Die Nitroverbindung lässt sich auch aus Paranitranilin und  $\alpha$ -Naphtochinon in alkoholischer Lösung bei längerem Kochen erhalten; bessere Ausbeute erhält man bei der Einwirkung des Nitra-

nilin auf das Chinon im geschlossenen Rohr und auch aus Oxychinon und Nitranilin in essigsaurer Lösung geht die Bildung leicht vor sich.

Wird die Nitroverbindung mit alkoholischem Schwefelammon erwärmt, so resultirt eine dunkelviolette Lösung, welche mit Wasser versetzt schwärzliche Nadeln ausscheidet, die aus Alkohol umkrystallisirt bei 175—180° schmelzen. Mit Thierkohle oder etwas Eisenchlorid, welches anhaftendes Chinhydrin oxydirt, in alkoholischer Lösung erhitzt, erhält man die Verbindung in feinen, rothen Nadeln vom Schmelzpunkt 175—177°. In Benzin ist die Verbindung schwer löslich, leicht dagegen in Toluol. Dieselbe ist natürlich ein Phenylendiaminaphtochinon,  $C_{10}H_5O_2C_6H_4(NH_2)_2$ , sie lieferte bei der Spaltung Oxychinon. Die nämliche Verbindung wurde bei der Reduktion der aus Naphtochinon und Paranitranilin erhaltenen Verbindung gewonnen. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	71.54	72.72 pCt.
H	4.78	4.54 -

Auch die Metanitrilanverbindung des Naphtochinons lässt sich bei längerem Kochen des Chinon mit *m*-Nitranilin in alkoholischer Lösung erhalten; die Verbindung gleicht durchaus der *p*-Verbindung, sie ist in Alkohol schwer löslich, lässt sich aus Eisessig umkrystallisiren und schmilzt über 270°.

In ähnlicher Weise wie Naphtochinon oder Oxynaphtochinon geben auch Dichlor- und Dibromnaphtochinon mit primären Aminen charakteristische Verbindungen; ich habe dieselben nicht weiter untersucht, da Herr Plagemann im hiesigen Institut sich mit denselben beschäftigt.

### 365. Emil Fischer: Ueber das Caffein.

[Zweite Mittheilung.]

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

(Eingegangen am 15. August.)

In der ersten Mittheilung<sup>1)</sup> habe ich eine Reihe von Derivaten des Caffeins beschrieben, welche durch allmähliche Zufuhr von Sauerstoff und durch successive Abspaltung von Methylamin und Kohlensäure entstehen. Das einfachste derselben war das Hypocaffein, welches die Zusammensetzung  $C_6H_7N_3O_3$  besitzt und welches ich für ein Imidoderivat des Dimethylallaxons hielt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 687.

Diese Vermuthung hat sich nicht bestätigt. Alle Zersetzungen der Verbindung deuten vielmehr darauf hin, dass bei ihrer Bildung der Dimethylharnstoffkern des Caffeins zerstört wird. Dagegen scheint die Substanz die zweite, einfach methylierte Harnstoffgruppe, welche, wie ich später zeigen werde, in dem Caffein vorhanden ist, in unveränderter Form zu enthalten.

#### Hypocaffein.

Die früher zur Darstellung der Verbindung angegebene Methode ist nicht allein sehr umständlich, sondern lässt auch in Bezug auf Ausbeute viel zu wünschen übrig. Inzwischen ist es mir gelungen, dieselbe so zu modificiren, dass man grössere Mengen des Körpers ohne besondere Mühe gewinnen kann. Diese Verbesserung besteht darin, die Umwandlung des Hydroxycaffeins in den Diäthyläther mittels Brom und Alkohol in einer Operation auszuführen.

Man suspendirt zu dem Zwecke 10 Theile fein zerriebenes Hydroxycaffein in 50 Theilen absolutem Alkohol, kühlt stark ab und fügt 12 bis 15 Theile Brom zu. Beim Umschütteln entsteht eine klare Lösung, aus der sich nach einigen Augenblicken das Diäthoxyhydroxycaffein als dicker Krystallbrei abscheidet. Das Produkt braucht nur filtrirt und bis zur Entfärbung mit kaltem Alkohol gewaschen zu werden.

Zur Gewinnung des Apocaffeins wird der so erhaltene Aether direkt mit dem gleichen Gewichte rauchender Salzsäure auf dem Wasserbade bis zur Syrupsdicke verdampft.

Versetzt man den Rückstand mit etwa dem gleichen Volumen lauwarmen Wassers, so erstarrt derselbe nach kurzer Zeit krystallinisch. Die salzsaure Mutterlauge wird abfiltrirt und das Apocaffein ohne weitere Reinigung in 5 Theilen heissen Wassers gelöst und bis zur Beendigung der Kohlensäureentwicklung gekocht.

Aus dieser Lösung scheidet sich in der Kälte das Hypocaffein zum grössten Theile in derben Krystallen ab. Dasselbe wird durch zwei- bis dreimaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser ganz rein erhalten.

Die Ausbente beträgt etwa 30 pCt. des angewandten Hydroxycaffeins. Auf die Nebenprodukte werde ich später zurückkommen.

Das Hypocaffein besitzt saure Eigenschaften. Sein Barytsalz ist in Wasser ausserordentlich leicht, in Alkohol sehr schwer löslich. Das Silbersalz, welches bei der Behandlung mit Silberoxyd entsteht, ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich und krystallisirt in schönen, weissen Tafeln. Beide Salze haben indess eine complicirte Zusammensetzung.

Gegen Oxydations- und Reduktionsmittel ist das Hypocaffein ausserordentlich beständig. Es wird von rauchender Salpetersäure,

Chromsäure, Uebermangansäure und concentrirter Jodwasserstoffsäure selbst bei längerem Erhitzen nicht angegriffen. Um so leichter wird es von starken Basen verändert.

Wie ich früher schon angegeben habe, entweicht beim längeren Kochen der Verbindung mit überschüssigem Baryt ein Gemenge von Ammoniak und Methylamin und es bildet sich ein reichlicher, krystallinischer, stickstoffreier Niederschlag.

Derselbe enthält neben Baryumcarbonat und Baryumoxalat ein Barytsalz, welches Silberlösung stark reducirt und welches ich für eine Verbindung der Mesoxalsäure hielt.

Die Isolirung der Säure ist mir jedoch damals ebenso wenig wie bei neueren Versuchen gelungen. Ihre Menge ist zu gering und die Trennung von der Oxalsäure zu schwierig. Ihre Identität mit Mesoxalsäure bleibt deshalb vorläufig noch zweifelhaft.

Die nähere Untersuchung des Vorgangs hat mir inzwischen gezeigt, dass diese Spaltung des Hypocaffeins in zwei Phasen verläuft.

Zuerst findet die Abspaltung von Kohlensäure statt, und es bildet sich ein Körper von der Zusammensetzung  $C_5H_9N_3O_2$  nach der Gleichung  $C_6H_7N_3O_3 + H_2O = C_5H_9N_3O_2 + CO_2$ .

Diese Verbindung, welche ich Caffolin nenne, liefert dann bei weiterer Einwirkung des Baryts die oben erwähnten Produkte.

#### Caffolin.

Dasselbe entsteht aus dem Hypocaffein bei gelindem Erwärmen mit überschüssigem Barytwasser, ferner beim Erhitzen mit Wasser auf  $150^\circ$ . Am Leichtesten und Reinsten wird es erhalten durch Einwirkung von basisch essigsaurem Blei.

Erwärmt man Hypocaffein mit einer concentrirten Lösung dieses Salzes auf dem Wasserbade, so scheidet sich bald ein dicker Niederschlag von Bleicarbonat ab. Nach zweistündigem Erhitzen ist die Reaktion in der Regel beendet.

Die Lösung wird zur Entfernung des Bleis mit Schwefelwasserstoff gefällt und das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft.

Es bleibt dabei eine weisse Krystallmasse zurück, welche aus heissem Alkohol umkrystallisirt wird. Zur vollständigen Reinigung löst man das so erhaltene Produkt in warmem Wasser. In der Kälte scheidet sich dann die Substanz in langen, weissen Prismen ab, welche, über Schwefelsäure getrocknet, die Zusammensetzung  $C_5H_9N_3O_2$  haben.

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_9N_3O_2$
C	42.04	41.96 pCt.
H	6.04	6.29 -
N	29.1	29.37 -

Das Caffein schmilzt zwischen 194 und 196° und zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen unter theilweiser Verkohlung und Entwicklung stechend riechender Dämpfe. Es ist in Wasser leicht, in Alkohol ziemlich schwer löslich.

Von dem Hypocaffein unterscheidet sich die Verbindung am meisten durch ihre Unbeständigkeit gegen Säuren.

Schon beim Abdampfen mit Salzsäure auf dem Wasserbade wird sie verändert. Es entsteht ein Syrup, welcher in Alkohol sehr leicht löslich ist und beim langen Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 100° unter Bildung von Ammoniak und Methylamin vollständig zersetzt wird. Von salpetriger Säure wird das Caffolin bereits in der Kälte unter lebhafter Gasentwicklung gänzlich zerstört.

Beim Kochen mit concentrirtem Barytwasser wird es sehr langsam gespalten in Ammoniak, Methylamin, Kohlensäure und Oxalsäure.

Ausserdem entsteht in geringer Menge eine Säure, welche ammoniakalische Silberlösung stark reducirt und vielleicht Mesoxalsäure ist.

Besonders interessant ist die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure und der Chromsäure.

#### Reduktion des Caffolins.

Eine Lösung von Caffolin in concentrirter Jodwasserstoffsäure färbt sich schon bei 30° durch Bildung von Jod dunkelbraun. Befördert man die Einwirkung durch Erwärmen auf dem Wasserbade unter Zusatz von Jodphosphonium zur Reduktion des freien Jods, so ist die Reaktion in kurzer Zeit beendet.

Die farblose Lösung wurde mit Wasser verdünnt und zur Entfernung der Jodwasserstoffsäure mit überschüssigem Bleihydroxyd behandelt.

Aus dem zum Syrup eingedampften Filtrate schieden sich nach längerer Zeit farblose, prismatische Krystalle ab, welche von der Mutterlauge durch Pressen zwischen Fliesspapier getrennt wurden.

Dieselben sind reiner Monomethylharnstoff.

	Gefunden	Berechnet für $C_2H_6N_2O$
C	32.39	32.4 pCt.
H	8.0	8.1 -
N	37.8	37.8 -

Die Menge desselben betrug ungefähr 50 pCt. des Caffolins.

Das zweite Spaltungsprodukt habe ich bisher trotz vieler Bemühungen nicht fassen können.

#### Oxydation des Caffolins.

Erwärmt man 1 Theil Caffolin mit 1 Theil Kaliumdichromat, 1.4 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 10 Theilen Wasser am

Rückflusskühler, so färbt sich die Lösung bald grün und nach zwei Stunden ist die Reaktion beendet.

Aus der bis auf die Hälfte eingedampften Flüssigkeit scheidet sich in der Kälte eine reichliche Menge von blättrigen Krystallen ab, welche die Zusammensetzung, den Schmelzpunkt und alle Eigenschaften des Cholestrophans zeigen.

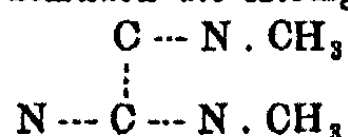
	Gefunden	Berechnet
C	42.38	42.25 pCt.
H	4.44	4.22 -

In der chromhaltigen Mutterlauge sind reichliche Mengen von Ammoniak enthalten. Die Oxydation des Caffolins erfolgt also nach der Gleichung:  $C_5H_9N_3O_2 + O = C_5H_6N_2O_3 + NH_3$ .

Dieser Vorgang scheint jedoch nicht der einzige zu sein, denn die Ausbeute an Cholestrophan betrug nicht mehr als 40 pCt. des angewandten Caffolins, während nach obiger Gleichung 90 pCt. entstehen mussten.

Aus allen diesen Reaktionen des Caffolins lässt sich eine Constitutionsformel mit Sicherheit noch nicht ableiten. Es bleibt zweifelhaft, ob dasselbe ein Abkömmling der Oxalsäure oder Mesoxalsäure ist. Viel sicherer kann man dagegen die Stellung der drei Stickstoffgruppen an dem Kohlenstoffkern bestimmen. Die Bildung des Monomethylharnstoffes bei der Reduktion beweist, dass der Ammoniakrest mit einem Methylaminrest an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden ist, und die Entstehung des Cholestrophans wird nur dann verständlich, wenn man die beiden Methylamingruppen schon in dem Caffolin an zwei benachbarte Kohlenstoffatome gebunden annimmt.

Das Caffolin muss demnach die Atomgruppe



enthalten.

#### Caffursäure.

Diese leicht lösliche Säure entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung des Hypocaffeins und findet sich in der betreffenden Mutterlauge.

Zur Isolierung derselben werden die Laugen auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft und der Rückstand mit eiskaltem Wasser ausgezogen. Hierbei bleibt der Rest von Hypocaffein zurück, während Caffursäure in Lösung geht. Man verdampft abermals zur Trockene und löst den Rückstand in heissem Alkohol. Bei längerem Stehen scheidet sich dann die Säure in prächtig ausgebildeten, glänzenden, schiefen Tafeln ab, welche indessen an der Luft nach kurzer Zeit verwittern und ganz undurchsichtig werden.

Die Caffursäure hat die Formel  $C_6H_9N_3O_4$ .

	Gefunden	Berechnet
C	39.0	38.5 pCt.
H	4.86	4.81 -
N	22.57	22.46 -

Sie unterscheidet sich von dem Hypocaffein, zu dem sie jedenfalls in naher Beziehung steht, durch den Mehrgehalt der Elemente des Wassers.

Die Verbindung verliert beim Trocknen nicht an Gewicht und schmilzt erst zwischen 210 und 220° unter Zersetzung und lebhaftem Aufschäumen. Sie ist leicht löslich in Wasser und ziemlich schwer in kaltem Alkohol.

Sie ist eine schwache Säure; ihr leicht lösliches Barytsalz wird bereits durch Kohlensäure zersetzt.

Charakteristisch ist das Silbersalz, welches sich beim Zusammenbringen der Säure mit überschüssigem Silberoxyd und wenig Ammoniak nach einiger Zeit in schön ausgebildeten, farblosen und lichtbeständigen Tafeln abscheidet. Dasselbe hat die Zusammensetzung  $C_6H_9N_3O_4Ag$ .

Es verliert bei 110° nicht an Gewicht; bei höherer Temperatur färbt es sich unter Zersetzung dunkelbraun.

Von Reduktionsmitteln wird die Caffursäure leicht verändert. Erwärmt man dieselbe mit concentrirter Jodwasserstoffsäure unter zeitweisem Zusatz von Jodphosphonium auf dem Wasserbade, bis die Lösung farblos bleibt, so entsteht eine sauerstoffärmere Säure, welche ich Hydrocaffursäure nenne.

Dieselbe scheidet sich nach Entfernung der Jodwasserstoffsäure mit Bleihydroxyd aus der stark eingedampften Lösung beim Erkalten in farblosen Nadeln ab.

Sie hat die Zusammensetzung  $C_6H_9N_3O_3$ :

	Gefunden	Berechnet
C	41.6	42.1 pCt.
H	5.26	5.26 -
N	24.8	24.56 - ,

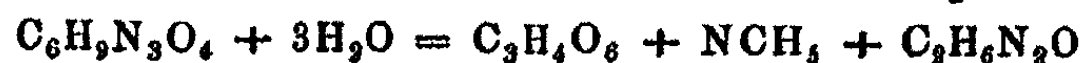
schmilzt bei ungefähr 245° und ist sehr unbeständig gegen oxydirende Agentien.

Beim Kochen mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure wird die Caffursäure rasch verändert.

Ganz verschieden von dem Caffolin liefert sie dabei jedoch kein Cholestrophan, sondern einen in Wasser und Alkohol leicht löslichen Körper, über dessen Natur ich noch im Unklaren bin.



Wichtiger als alle Reaktionen ist die Spaltung der Caffursäure mit basisch essigsaurem Blei, wobei sie glatt in Mesoxalsäure, Methylamin und Monomethylharnstoff zerfällt nach der Gleichung:



Erwärmt man die Säure mit einer concentrirten Lösung von basisch essigsaurem Blei bis zum Kochen, so scheidet sich sofort mesoxal-saures Blei als dicker Niederschlag ab. Die aus dem Salze dargestellte freie Säure krystallisirt in weissen, zum Theil deutlich ausgebildeten Prismen, welche an der Luft zerfliessen und bei 119—120° unter beginnender Zersetzung schmelzen. Dieselbe zeigt alle Reaktionen der Mesoxalsäure. Mit Silbernitrat und wenig Ammoniak liefert sie das charakteristische, in feinen Nadeln krystallisirende Silbersalz, welches sich am Lichte rasch bräunt und beim Erwärmen mit Wasser unter Abscheidung von metallischem Silber vollständig zersetzt wird.

Die vom Niederschlage abfiltrirte Mutterlauge enthält das Methylamin und den Monomethylharnstoff.

Zum Nachweis derselben wurde die Lösung nach Entfernung des Bleies durch Schwefelwasserstoff im luftverdünnten Raume destillirt.

Das Destillat gab beim Verdampfen mit Salzsäure und Platinchlorid die charakteristischen, sechseitigen Blättchen von Methylaminplatinchlorid, ohne die Oktaëder des Platinsalmiaks.

Der im Rückstand befindliche Monomethylharnstoff schied sich beim längeren Stehen im Exsiccator in prismatischen Krystallen ab, welche, in wenig Alkohol gelöst und mit Aether abgeschieden, den Schmelzpunkt 102° zeigten und bei der Analyse folgende Zahlen gaben:

	Gefunden	Berechnet
C	32.26	32.43 pCt.
H	8.14	8.1 -
N	37.82	37.84 -

Die Bildung des Methylharnstoffes aus der Caffursäure, welche durch relativ sehr einfache Reaktionen aus dem Caffein entsteht, machte es mir in hohem Grade wahrscheinlich, dass das letztere ebenfalls neben der Gruppe des Dimethylalloxans einen Monomethylharnstoffrest enthalte.

Der Versuch hat diese Vermuthung in der schönsten Weise bestätigt.

**Zersetzung des Caffeins durch Salzsäure und chlorsaures Kali.**

Nach den Untersuchungen von Rochleder<sup>1)</sup> soll das Caffein bei der Einwirkung von Chlor in wässriger Lösung zerfallen in Amalinsäure (Tetramethylalloxantin), Chlorcyan und Methylamin.

Man erhält diese Körper in der That, wenn man genau in derselben Weise wie Rochleder verfährt. Dieselben sind jedoch alle drei Produkte einer secundären Reaktion.

Bei vorsichtiger Oxydation des Caffeins mit Salzsäure und chlorsaurem Kali zerfällt dasselbe gerade auf in Dimethylalloxan und Monomethylharnstoff.

Am glattesten verläuft die Reaktion unter folgenden Bedingungen:

Zu einer Lösung von 15 Theilen Caffein in 20 Theilen Salzsäure (spec. Gewicht 1.19) und 45 Theilen Wasser gibt man bei einer Temperatur von etwa 50° chlorsaures Kali in kleinen Mengen zu. Nach kurzer Zeit scheidet sich ein dicker Brei von Chlorcaffein ab. Man fährt dann unter zeitweisem gelinden Erwärmen auf dem Wasserbade und häufigem Schütteln mit dem Zusatze von Kaliumchlorat fort, bis eine klare Lösung entstanden ist. Die Operation dauert 1—2 Stunden und erfordert etwa 7 Theile Kaliumchlorat.

Aus dieser Lösung lässt sich das Dimethylalloxan nicht direkt abscheiden. Dampft man dieselbe ein, so beobachtet man die von Rochleder beschriebene Erscheinung, das Auftreten eines stechenden Geruches (vermuthlich Chlorcyan) und die Abscheidung von kleinen Mengen Amalinsäure.

Die letztere entsteht unzweifelhaft aus dem vorher in der Lösung vorhandenen Dimethylalloxan, analog der von Wöhler und Liebig<sup>2)</sup> beobachteten Bildung von Alloxantin beim Erhitzen von Alloxan mit Salzsäure.

Viel glatter findet diese Umwandlung bekanntlich statt bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff, und diese Reaktion benutzt man am besten auch zur Darstellung von Amalinsäure aus Dimethylalloxan. Man verdünnt zu dem Zweck die salzsaure Lösung mit dem gleichen Volumen Wasser, zerstört das überschüssige Chlor durch vorsichtigen Zusatz von schwefliger Säure und leitet Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein. Hierbei scheidet sich die Amalinsäure sofort, mit Schwefel gemengt, als dicker, krystallinischer Niederschlag ab. Derselbe wird filtrirt und die Säure durch Auskochen mit grossen Mengen Wasser gelöst.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 71, 9.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 26, 307.

Beim Erkalten scheidet sich dieselbe in rein weissen, kleinen Prismen ab. Bei richtiger Leitung der Operation erhält man leicht 60 pCt. der theoretischen Menge an reinem Produkte.

Durch vorsichtige Oxydation mit Salpetersäure erhält man aus der Amalinsäure wiederum das noch unbekannte Dimethylalloxan; dasselbe bleibt beim Verdunsten der Lösung als Syrup zurück, den ich bisher nicht krystallisirt erhielt; es zeigt alle Reaktionen des Alloxans.

Der neben Dimethylalloxan gebildete Monomethylharnstoff befindet sich in der mit Schwefelwasserstoff behandelten Lösung.

Will man denselben gewinnen, so neutralisirt man die Flüssigkeit zunächst mit Bleiweiss und verdampft das Filtrat im luftverdünnten Raume auf dem Wasserbade. Aus dem Rückstande wird der Harnstoff mit Alkohol ausgezogen und bleibt beim Verdampfen des Alkohols, gemengt mit salzsaurem Methylamin, als Syrup zurück.

Versetzt man den letzteren unter guter Abkühlung mit kalter, ausgekochter Salpetersäure, so scheidet sich das Nitrat des Harnstoffs als dicker Krystallbrei ab, welcher von der Mutterlauge durch Absaugen und Waschen mit eiskaltem Alkohol befreit wird. Das zur Reinigung aus Alkohol krystallisirte Salz enthielt 30.75 pCt. Stickstoff, während die Formel  $C_2H_6N_2O \cdot HNO_3$  30.65 pCt. verlangt.

Der aus dem Nitrat gewonnene freie Harnstoff krystallisirt in farblosen Prismen vom Schmelzpunkt  $102^\circ$  und gab bei der Verbrennung folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	32.54	32.43 pCt.
H	8.1	8.1 -

Erhalten wurden an Harnstoff 60 pCt. der berechneten Ausbeute. Die Menge desselben ist jedoch jedenfalls viel grösser, da eine quantitative Abscheidung des leicht löslichen Nitrates nicht möglich ist.

Diese Resultate beweisen unzweideutig, dass das Caffeïn ein Diureid der Mesoxalsäure ist. Die Zersetzung durch Chlor ist ganz analog dem Zerfall der Harnsäure in Alloxan und Harnstoff und man sollte danach glauben, dass beide Körper eine entsprechende Atomverkettung haben.

In der That unterscheidet sich das Hydroxycaffeïn in seiner Zusammensetzung von der Harnsäure nur durch den Mehrgehalt von drei Methyl.

Ich habe deshalb versucht, die von Hill und Mabery<sup>1)</sup> beschriebene Dimethylharnsäure durch weitere Methylierung in Hydroxycaffeïn überzuführen. Das Resultat war jedoch negativ.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 1829.

Durch Erhitzen von dimethylharnsaurem Natron mit Jodmethyl erhält man höher methylierte Produkte, welche sich jedoch von dem Hydroxycafein besonders durch ihr Verhalten gegen Brom und Alkohol scharf unterscheiden.

Ich werde jedoch den Versuch unter anderen Bedingungen wiederholen.

#### Constitution des Cafeins.

Aus dem jetzt vorliegenden thatsächlichen Materiale über das Cafein sind für die Aufstellung einer rationellen Formel folgende Punkte als besonders wichtig hervorzuheben.

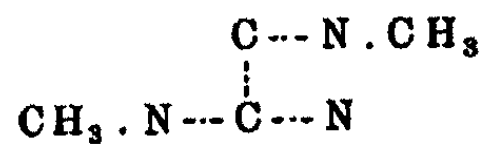
1) Die Base zerfällt bei der Behandlung mit Chlor in Dimethylalloxan und Monomethylharnstoff.

2) Von den 10 Wasserstoffatomen lässt sich eines durch Brom, die Amido- und Hydroxylgruppe ersetzen. (Dass in dem Hydroxycafein wirklich eine Hydroxylgruppe enthalten ist, geht sowohl aus seiner Bildungsweise, wie aus dem Verhalten gegen Chlorphosphor hervor.)

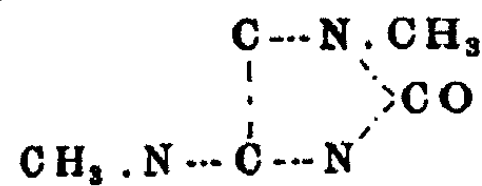
3) Das Hydroxycafein addirt mit der grössten Leichtigkeit Brom und tauscht dasselbe bei der Behandlung mit Alkohol gegen zwei Aethoxyl aus. Dieses Verhalten deutet entschieden auf das Vorhandensein einer doppelten Bindung hin.

4) Bei der Zersetzung des Diäthoxyhydroxycafeins mit Säuren wird ein Methylamin losgelöst, welches der Dimethylalloxangruppe angehört, denn die hierbei entstehende Caffursäure enthält noch den Monomethylharnstoffrest des Cafeins. Da das Hypocafein bei derselben Reaktion entsteht, so gilt auch für dieses aller Wahrscheinlichkeit nach dieselbe Schlussfolgerung.

5) Das Caffolin enthält, wie früher ausgeführt wurde, die Atomgruppe:

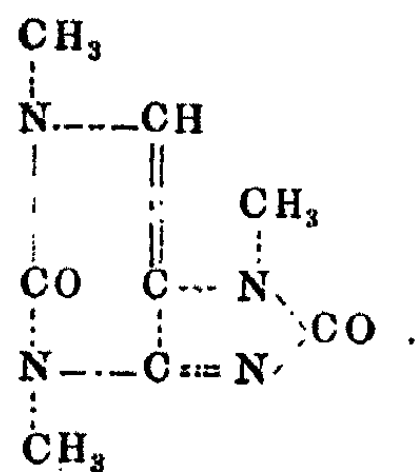


Wenn die unter 4) angeführten Schlüsse richtig sind, so folgt daraus weiter, dass das Hypocafein die Gruppe

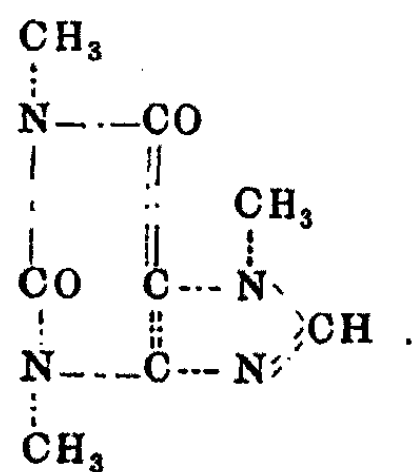


enthalten muss.

Combinirt man diese Resultate, so gelangt man für das Caffeïn zu folgender Constitutionsformel:



Dieselbe hat grosse Aehnlichkeit mit der von L. Medicus<sup>1)</sup> auf Grund eines ganz ungenügenden experimentellen Materials aufgestellten Formel:



Sie verdient jedoch vor der letzteren nach meiner Ansicht entschieden den Vorzug, weil sie die Bildung und die Zersetzungen des Hydroxycaffeïns besser erklärt.

Selbstverständlich betrachte ich die neue Caffeïnformel nur als den einfachsten Ausdruck der bis jetzt bekannten Thatsachen; um sie definitiv festzustellen, ist noch manche Frage experimentell zu erledigen.

Auf die Constitution des Apocaffeïns, Hypocaffeïns und Caffolins, welche eigenthümliche anhydridartige Derivate der Mesoxalsäure von bisher unbekanntem Typus zu sein scheinen, werde ich später zurückkommen.

Schliesslich sage ich Hrn. Dr. M. Bösler für seine eifrige Unterstützung bei der Ausführung dieser Versuche meinen besten Dank.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 175, 250.

**366. Paul Friedländer und Hermann Ostermaier: Ueber das Carbostyryl.**

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Akad. der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 15. August.)

Seit wir durch die Untersuchungen von A. Baeyer den nahen Zusammenhang kennen, welcher zwischen dem Chinolin und den inneren Anhydriden der Orthoamidozimmtsäure resp. der Orthoamido-hydrozimmtsäure, dem Carbostyryl und dem Hydrocarbostyryl besteht, hat ein erneutes Studium dieser beiden Substanzen ein wesentliches Interesse gewonnen. Wir haben daher eine eingehendere Untersuchung dieser Verbindungen begonnen, und theilen im nachfolgenden die ersten Ergebnisse derselben mit, um uns die ungestörte Weiterführung der Arbeit zu sichern.

Was zunächst die Darstellung des Carbostyryls anbetrifft, so haben wir hierfür nur eine Methode, nämlich die von Morgan<sup>1)</sup> angegebene Reduktion des Orthonitrozimmtsäureäthers mit Schwefelammonium, zweckmässig gefunden. Bei der Reduktion der freien Nitrosäure beeinträchtigt die Bildung bedeutender Mengen harziger Substanzen wesentlich die Ausbeute und erschwert die Reinigung des Carbostyryls, eine Thatsache, die bei dem schwierigen Uebergang der zunächst entstehenden Orthoamidozimmtsäure in Carbostyryl<sup>2)</sup> leicht erklärlich ist. Verwendet man bei Darstellung von Carbostyryl aus Orthonitrozimmtsäureäther alkoholisches Schwefelammonium, so verläuft die Reduktion ohne die geringste Harzbildung; indessen entsteht hierbei neben Carbostyryl stets in grösserer oder geringerer Menge ein dem Carbostyryl ähnlicher Körper, das Oxycarbostyryl, der bei der Reduktion mit wässerigem Schwefelammonium nur spurenweise auftritt; ohne dass es uns gelungen ist durch Variiren der Concentration oder der Quantität des Reduktionsmittels, oder der Dauer der Einwirkung seine Entstehungsbedingungen zu präcisiren; die einmal gebildete Substanz wird durch Schwefelammonium nicht weiter angegriffen. Wir verfahren zur Gewinnung beider Substanzen in folgender Weise.

Orthonitrozimmtsäureäther wird in Portionen von 30—40 g mit einem Ueberschuss von concentrirtem, alkoholischem Schwefelammonium einige Stunden in starkwandigen Sodawasserflaschen im Wasserbade erwärmt. Nach vollendeter Reduktion scheidet sich aus der erkalteten Flüssigkeit ein Theil des Oxycarbostyryls als Ammoniak-salz in glänzenden Blättchen aus und kann durch Abfiltriren und Zer-

<sup>1)</sup> Chem. News, 86—269.

<sup>2)</sup> A. Baeyer und C. R. Jackson, diese Berichte XIII, 116. Ferd. Tie-mann und J. Oppermann, diese Berichte XIII, 2070.

setzen mit Säuren direkt rein erhalten werden. Die alkoholische durch ausgeschiedenen Schwefel stark braun gefärbte Lösung wird zur Trockne verdampft und der Rückstand mit sehr verdünnter heisser Natronlauge extrahiert. Kohlensäure fällt aus der alkalischen Lösung reines Carbostyryl in feinen, weissen, verfilzten Nadeln, während sich Oxycarbostyryl erst auf Zusatz von Schwefelsäure ausscheidet und durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt wird.

#### Carbostyryl.

Die vorliegenden Angaben über das Carbostyryl können wir fast durchweg bestätigen. Der Schmelzpunkt der reinen Verbindung wurde bei 198—199° gefunden. Der schwach saure Charakter des Carbostyryls zeigt sich in der Fähigkeit mit kaustischen Alkalien und alkalischen Erden Salze zu bilden, die indessen schon durch Kohlensäure vollständig zersetzt werden, ein Verhalten, das sich sehr zur Reinigung des Carbostyryls eignet. Das Kalium und Natriumsalz sind in Wasser leicht löslich, werden aber durch überschüssiges Alkali in silberglänzenden Blättchen ausgefällt. Das Barytsalz fällt auf Zusatz von Barytwasser zu einer heissen wässerigen Lösung von Carbostyryl in glänzenden, schwerlöslichen Blättchen. Es besitzt die Zusammensetzung  $(C_9H_6NO)_2Ba$ . Zu den Schwermetallen besitzt das Carbostyryl keine Verwandtschaft. Bei Einwirkung von Jodäthyl auf das Kalisalz des Carbostyryls bildet sich ein Aethyläther, in welchem bereits die nahe Verwandtschaft des Carbostyryls zum Chinolin deutlich hervortritt.

#### Aethylcarbostyryl.

Zur Darstellung dieser Verbindung werden gleiche Moleküle Carbostyryl und Jodäthyl in Alkohol gelöst und am Rückflusskühler unter allmählichem Zusatz der berechneten Menge Aetzkali in concentrirter wässriger Lösung einige Zeit erwärmt. Nach dem Abdestilliren der Hauptmenge des Alkohols übersättigt man mit Natronlauge und destillirt mit Wasserdampf, womit der gebildete Aether als farbloses Oel übergeht. Neben Aethylcarbostyryl bildet sich hierbei stets eine gewisse Menge eines mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen basischen Oels von sehr hohem Siedepunkt. Das so dargestellte Aethylcarbostyryl bildet ein farbloses, etwas dickflüssiges Oel von durchdringendem, süsslichen und zugleich etwas an Chinolin erinnernden Geruch. Mit Wasserdämpfen ist es leicht und ohne Zersetzung flüchtig, für sich erhitzt siedet es bei circa 250° unter geringer Zersetzung. In einer Kältemischung erstarrt es bei sehr niedriger Temperatur krystallinisch und wird schon unter 0° wieder flüssig. Es besitzt die Zusammensetzung:  $C_9H_6NO \cdot C_2H_5$ .

	Gefunden	Berechnet
C	76.21	76.30 pCt.
H	6.38	6.36 -

Das Aethylcarbostyryl ist im Gegensatz zum Carbostyryl eine starke tertiäre Base und löst sich leicht in verdünnten Mineralsäuren und in Essigsäure, mit denen es zerfliessliche Salze bildet. Mit Platinchlorid erhält man aus der salzsauren Lösung ein leicht lösliches, gut krystallisirendes Platindoppelsalz; gelbes Blutlaugensalz erzeugt in sauren Lösungen der Base einen schwer löslichen krystallinischen Niederschlag von ferrocyanwasserstoffsäurem Aethylcarbostyryl. Hervorzuheben ist die leichte Verseifbarkeit des Aethers beim Behandeln mit Mineralsäuren, während er Alkalien gegenüber äusserst beständig ist. Schon beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure wird der Aether langsam in Carbostyryl zurückverwandelt, so dass hier die  $\text{NC}_2\text{H}_5$ -Gruppe ein dem Aethoxyl analoges Verhalten zeigt.

#### Oxycarbostyryl.

Das bei der Reduktion des Orthonitrozimmtsäureäthers neben Carbostyryl auftretende Oxycarbostyryl (s. oben) zeigt in seinem physikalischen Verhalten grosse Aehnlichkeit mit Carbostyryl. Es besitzt nahezu denselben Schmelzpunkt  $190.5^\circ$  und sublimirt beim Erhitzen wie Carbostyryl in feinen Nadeln. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln löst es sich etwas schwerer als Carbostyryl. In kaltem Wasser ist es nahezu unlöslich, schwer löslich in heissem, aus dem es in perlmutterglänzenden farblosen Blättchen krystallisirt. Seine Zusammensetzung ist  $\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}_2$ .

	Gefunden	Berechnet
C	67.24	67.08 pCt.
H	4.34	4.35 -
N	8.72	8.69 -

Es bildet daher einen Uebergang von Carbostyryl,  $\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}$ , zu Orthonitrozimmtsäure,  $\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}_4$ , mit welcher es noch die Eigenschaft theilt, sich am Licht oberflächlich intensiv roth zu färben.

Das Oxycarbostyryl ist eine starke einbasische Säure, welche kohlen-saure Salze zersetzt. Das Kalium- und Natriumsalz sind in Wasser leicht löslich und werden wie die entsprechenden Verbindungen des Carbostyryls durch Alkalien in glänzenden Blättchen gefällt. Das Barytsalz ist in Wasser schwer löslich und krystallisirt daraus in haarförmigen, verfilzten, weissen Nadeln. Es besitzt die Zusammensetzung  $(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO}_2)_2\text{Ba}$ .

	Gefunden	Berechnet
Ba	29.49	29.97 pCt.

Die Verbindungen der Schwermetalle mit Oxycarbostyryl bilden unlösliche Niederschläge. Das Eisenoxyd- und das Oxydulsalz zeichnen



sich durch eine intensive, violettbraune, respective ziegelrothe Färbung aus und gestatten, schon minimale Spuren der Verbindung sicher nachzuweisen. Charakteristisch für das Oxycarbostryl ist ferner die intensive Rothfärbung, welche beim Erwärmen einer wässrigen Lösung mit einigen Tropfen Salpetersäure auftritt. Concentrirte Salpetersäure erzeugt gefärbte Nitroderivate. Bei Einwirkung von Bromdämpfen wurde die Bildung gut krystallisirender Bromderivate beobachtet.

Bei raschem Erhitzen ist ein deutlicher Geruch nach Indol bemerkbar, welcher besonders stark beim Schmelzen mit Baryhydrat hervortritt.

Saure Reduktionsmittel, wie Salzsäure und Zinkstaub, Zinn und Eisessig verwandeln das Oxycarbostryl schon bei gelindem Erwärmen glatt und quantitativ in Carbostryl. Natriumamalgam bewirkt in alkalischer Lösung die Bildung eines hochschmelzenden neutralen Condensationsprodukts.

#### Aethyloxycarbostryl.

Trotz des ausgesprochenen Säurecharakters des Oxycarbostryls findet die Bildung eines Aethyläthers desselben beim Behandeln mit Alkohol und gasförmiger Salzsäure nicht statt. Dagegen erhält man die gesuchte Verbindung leicht bei der Einwirkung von Jodäthyl auf das Kaliumsalz des Oxycarbostryls. Man verfährt wie bei der Darstellung des Aethylcarbostryls. Nach dem Verjagen des Alkohols wird das entstandene Aethyloxycarbostryl mit verdünnter Natronlauge gewaschen und aus einer Mischung von Aether und Ligroin umkrystallisirt, man erhält es so in prachtvollen, mehrere Centimeter langen, dicken Prismen, welche bei 73° schmelzen und bei höherem Erhitzen fast unzersetzt destilliren, mit Wasserdämpfen ist es nicht flüchtig. Es löst sich leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, ist dagegen in Wasser unlöslich. Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_6(C_2H_5)NO_2$
C	70.02	69.84 pCt.
H	5.91	5.82 -

Wie das Aethylcarbostryl ist auch das Aethyloxycarbostryl eine starke Base, die sich z. Th. schon in kohlenstoffhaltigem Wasser löst. Beim Einleiten von Salzsäuregas in eine entwässerte ätherische Lösung erhält man ein salzsaures Salz der Base als weissen, krystallinischen, äusserst hygroskopischen Niederschlag, welcher in Folge seiner ausserordentlichen Zerfliesslichkeit nur annähernd stimmende Zahlen gab.

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{11}NO_2HCl$
Cl	14.65	15.74 pCt.

Dagegen erhält man auf Zusatz von Platinchlorid zu einer salzsauren Lösung des Aethyloxycarbostryls ein gut krystallisirendes Platindoppelsalz, welches nach vorherigem Trocknen bei  $100^{\circ}$ , bei der Analyse gut stimmende Zahlen lieferte.

	Gefunden	Berechnet für $(C_{11}H_{11}NO_2HCl)_2PtCl_4$
. Pt	25.04	25.03 pCt.

Bei der Einwirkung saurer Reduktionsmittel wie Eisessig und Zinn auf Aethyloxycarbostryl bildet sich direkt Carbostryl, ohne dass jemals das Auftreten von Aethylcarbostryl beobachtet werden konnte.

#### Oxydation des Oxycarbostryls und des Carbostryls.

Von sauren Oxydationsmitteln, wie Chromsäure in wässriger oder essigsaurer Lösung, chromsaurem Kali und Eisessig, verdünnter Salpetersäure wird das Oxycarbostryl beim Kochen verhältnissmässig schnell unter Kohlensäureentwicklung angegriffen. Indessen verläuft die Reaktion niemals glatt und die entstehenden Produkte sind zu genauerer Untersuchung wenig einladend. Bemerkenswerth ist hierbei die Bildung einer geringen Menge von Carbostryl, welches sich durch Extrahiren der harzigen Oxydationsprodukte mit heissem Wasser leicht isoliren lässt.

Glatter verläuft die Oxydation in alkalischer Lösung bei Anwendung von übermangansaurem Kali, von dem Oxycarbostryl schon in sehr verdünnter Lösung und in der Kälte rasch angegriffen wird. Nach vollendeter Oxydation lässt sich in der von ausgeschiedenem Mangansuperoxyd abfiltrirten und angesäuerten Flüssigkeit durch Aether in reichlicher Menge eine Säure extrahiren, welche in heissem Wasser leicht löslich ist und daraus in weissen Nadeln krystallisirt erhalten wird. Sie besitzt alle Eigenschaften der Ortho-nitrobenzoesäure, schmilzt bei  $147-148^{\circ}$  (Widmann, Ann. 193, 221,  $147^{\circ}$ ) bildet ein äusserst leicht lösliches Barytsalz und schmeckt intensiv süss. Bei der Verbrennung wurden folgende Zahlen erhalten.

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_5NO_4$
C	50.35	50.30 pCt.
H	3.05	3.00 -

In ganz anderer Weise verläuft die Oxydation des Carbostryls in alkalischer Lösung mittelst übermangansaurem Kali. Man oxydirt in der Kälte und in verdünnter ( $1-1\frac{1}{2}$  pCt.) Lösung mit circa der 3fachen Menge Permanganat. Nach Entfernung des abgeschiedenen Mangansuperoxyd wird die alkalische Oxydationsflüssigkeit zweckmässig durch Eindampfen auf dem Wasserbade concentrirt und hier-

auf in der Kälte mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert. Es scheiden sich sofort in reichlicher Menge weisse Nadeln einer neuen sauerstoffreichen Säure aus, welche durch rasches Abfiltriren von der rothgefärbten Mutterlauge getrennt werden. Nach einigem Stehen scheiden sich aus derselben schöne, braunrothe Nadeln ab, die sich in der Kälte in Natronlauge mit tief violetter, beim Erwärmen in hellgelb umschlagender Farbe lösen und in Schwefelsäure gelöst mit Benzol die Indopheninreaktion zeigen. Die Substanz verhält sich in jeder Hinsicht wie Isatin und lieferte auch bei der Verbrennung hiermit übereinstimmende Zahlen.

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_5NO_2$
C	65.64	65.31 pCt.
H	3.38	3.40 -

Weitere Mittheilungen über die hier angeführten Reaktionen behalten wir uns vor und bemerken, dass wir auch das Hydrocarbostyryl in ähnlicher Weise zu untersuchen begonnen und bereits z. Th. analoge Resultate erzielt haben.

### 367. Ad. Claus und H. Weller: Zur Kenntniss des Cinchonidins.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 15. August.)

Wie bekannt, wird bei der Oxydation der Chinaalkaloide aus einem Theil des Moleküls Cinchoninsäure, d. i. Chinolincarbonensäure, gebildet, während der Rest des Moleküls einer tiefergehenden Zersetzung unter Bildung von Kohlensäure und Ammoniak u. s. w. anheimfällt; für die Interpretation der Halogenalkylverbindungen der Chinabasen und der aus diesen Verbindungen durch Kalihydrat erhaltenen, alkylirten Alkaloide musste es von Wichtigkeit erscheinen, zu untersuchen, in welcher Weise sich bei der Oxydation der eingeführte Alkylrest betheiligt.

Wenn nämlich derselbe an ein zur Bildung der Chinolincarbonensäure dienendes Kohlenstoffatom angelagert ist, dann ist zu erwarten, dass er zur Carboxylgruppe oxydirt wird, dass also eine Chinolindicarbonensäure entsteht; ist er dagegen an das bei der Cinchoninsäurebildung betheiligte, Stickstoffatom getreten, dann muss es bei vorsichtiger Oxydation mittelst Chromsäure gelingen, eine äthylirte Cinchoninsäure zu erhalten, und wenn endlich die Alkylanlagerung an einer Stelle des der weitergehenden Zersetzung anheimfallenden Theiles des Cinchonidinmoleküles stattgefunden hat, dann ist einfach Cinchoninsäure als Produkt der Oxydation zu erwarten.

In diesem Sinne haben wir sowohl das Bromäthylcinchonidin wie das daraus dargestellte krystallisierte Aethylcinchonidin der Oxydation mit Chromsäure unterworfen und in beiden Fällen nur die bekannte Chinolinmonocarbonsäure erhalten: das durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Aether gereinigte Produkt zeigt den Schmelzpunkt von  $250^{\circ}\text{C}$ . (uncorr.) in Uebereinstimmung mit der von uns aus Cinchonin direkt dargestellten Cinchoninsäure und stimmt auch mit dem letzteren Präparat in allen anderen Eigenschaften so vollkommen überein, dass eine weitere Constatirung überflüssig erscheinen musste. — Mit dem Resultat dieser Versuche, die es, gering gesagt, unwahrscheinlich erscheinen lassen, dass die Alkylierung des Cinchonidins an derjenigen Gruppe erfolgt, aus welcher bei der Oxydation Cinchoninsäure gebildet wird, steht es in vollstem Einklang, dass die Halogenalkyladditionsprodukte der Chinabasen sich so wesentlich von den analogen Derivaten des Chinolins unterscheiden: dass ihre Zersetzung durch Kali nur schwierig erfolgt und dass die aus den erhaltenen substituirten Basen dargestellten halogenwasserstoffsäuren Salze mit den ursprünglichen Halogenadditionsprodukten nicht identisch sind. (Vergl. diese Berichte XIII, 2047.)

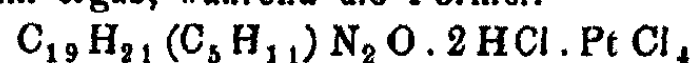
Während die Addition von Bromäthyl zum Cinchonidin so leicht vor sich geht, dass beim Stehenlassen einer alkoholischen Lösung beider Ingredienzien schon bei gewöhnlicher Temperatur Krystalle<sup>1)</sup> der Verbindung erhalten werden, zeigt Bromamyl<sup>2)</sup> (Siedep.  $118^{\circ}\text{C}$ .) die gleiche Additionsfähigkeit nicht; man kann eine alkoholische Lösung beider Körper tagelang im Wasserbade am Rückflusskühler kochen, ohne dass — abgesehen von der Bildung einer geringen Menge salzsäuren Cinchonidins — Reaktion erfolgt; erst wenn man die beiden Körper im zugeschmolzenen Rohr über  $150^{\circ}\text{C}$ . — am besten bis gegen  $210^{\circ}\text{C}$ . — längere Zeit erhitzt, tritt vollständige Umsetzung ein. Das in den Röhren befindliche Reaktionsprodukt bildet eine feste, unkrySTALLINISCHE, braune Masse, die einen tief grünen Metallschimmer zeigt und einen eigenthümlichen, widrigen Geruch besitzt; von Wasser wird dieselbe bis auf eine geringe Menge einer schwarzen Substanz leicht gelöst und beim Eindampfen dieser wässrigen Lösung hinterbleibt sie wieder in vollkommen unkrySTALLINISCHER, harziger Form. Ammoniak fällt aus der wässrigen Lösung in dicken, braunen Flocken eine sich in Salzsäure wieder leicht lösende Base, die, auch in Aether leicht löslich, nicht krystallisiert erhalten werden kann, sondern aus allen

<sup>1)</sup> Das Bromäthylcinchonidin wird aus wässriger Lösung leicht in sehr schönen, rein weissen, würfelartigen Krystallen erhalten, die auch in Alkohol leicht löslich sind; sie fangen bei  $280^{\circ}\text{C}$ . an sich zu bräunen und schmelzen bei etwa  $250^{\circ}\text{C}$ . zu einer vollständig zersetzten, dunkelbraunen Masse.

<sup>2)</sup> Das Studium der Einwirkung dieses Bromalkyls auf die Chinabasen musste gegenüber der merkwürdigen Umsetzung desselben mit Dimethylanilin (vergl. diese Berichte XIV, 620) von besonderem Interesse erscheinen.

ihren Lösungen sich wieder als braunes Harz abscheidet; sie besitzt nach der Analyse ihres Platindoppelsalzes die Zusammensetzung eines amylierten Cinchonidins und dürfte ihren Eigenschaften nach wohl als Amylcinchonidin anzusprechen sein.

Der Verlauf dieser Reaktion ist also ein ganz anderer, wie der der Einwirkung von Bromamyl auf Dimethylanilin, und als besonders bemerkenswerth dürfte hier die Thatsache hervorzuheben sein, dass durch die Einwirkung von Bromamyl auf Cinchonidin nicht ein quartäres Ammoniumbromid erzeugt, sondern das bromwasserstoffsäure Salz einer tertiären Base entstanden ist, wie das die Zersetzbarkeit der Verbindung durch wässriges Ammoniak unzweifelhaft beweist. Nach wiederholtem Reinigen der amylierten Base wurde das Platindoppelsalz derselben dargestellt; dieses konnte durch fraktionirte Fällung leicht in Form eines schön gelben Niederschlages erhalten werden, der nach dem Trocknen bei 140° C. einen Gehalt von 25.10 pCt. Platin ergab, während die Formel:



25.3 pCt. Platin verlangt.

Da ich von verschiedenen Seiten Anfragen darüber erhalten habe, welches mein Standpunkt in der Cinchonidin- resp. Homocinchonidin-Frage gegenüber der neuesten Notiz Skraup's (Wiener Monatsh. II, 345) sei, so benutze ich, auch um für die Zukunft Irrthümern vorzubeugen, diese Gelegenheit gern, meine Ansicht präzise nochmals auszusprechen.

Nachdem ich aus den verschiedensten Quellen bezogene Präparate, welche unter dem Namen von Cinchonidin oder Homocinchonidin (resp. Salzen derselben) bis vor etwa  $\frac{3}{4}$  Jahren<sup>1)</sup> in den Handel kamen, auf das Genaueste untersucht habe, kann es für mich keinem Zweifel mehr unterliegen, dass denselben Allen als wesentlicher Bestandtheil ein und dieselbe Base zu Grunde liegt, dass also die Unterscheidung des Cinchonidins und Homocinchonidins als zweier verschiedenen chemischen Individuen absolut unhaltbar ist und dass die zu verschiedenen Zeiten beobachteten Verschiedenheiten in den physikalischen Eigenschaften des Alkaloïdes selbst sowohl, wie seiner Derivate, nur durch Verunreinigung bedingt sind.

<sup>1)</sup> Gegenüber der Note<sup>1)</sup>, diese Berichte XIV, 1685, muss ich bemerken, dass mir die neueren Präparate der Firma Jobst unbekannt sind, und dass Herrn Weller, als er sich im November vorigen Jahres an diese Firma um reines Cinchonidin (resp. Sulfat) wendete, die Antwort wurde, man habe gegenwärtig dieses Präparat im reinen Zustand nicht in grösserer Menge vorrätzig. — Dagegen hatte ich durch die hiesige Franck'sche Apotheke etwas früher aus der genannten Stuttgarter Fabrik Cinchonidinsulfat bezogen, aus welchem durch fraktionirte Fällung der Base und fraktionirtes Krystallisiren der aus den einzelnen Fraktionen hergestellten schwefelsauren Salze auf das Deutlichste einzelne Krystallisationen in der Form des sogenannten Homocinchonidinsulfats erhalten werden konnten.

Das reine Cinchonidin, wie man es aus allen diesen Präparaten durch wiederholtes Abscheiden des schwer löslichen Tartrates erhält, ist charakterisirt durch die früher als b) bezeichneten Formen seines, mit 6 Molekülen Krystallwasser krystallisirenden, Sulfates und seinen Schmelzpunkt von  $200^{\circ}$  C. Seine Zusammensetzung entspricht in der Regel der Formel  $C_{19}H_{22}N_2O$ ; doch ist es mehr als wahrscheinlich, dass in manchen Fällen die Formel gleich  $C_{20}H_{24}N_2O$  ist, ohne dass bei dieser Differenz in der Zusammensetzung eine prägnante Verschiedenheit in den Eigenschaften des Alkaloids oder seiner Derivate — vielleicht abgesehen von einer Differenz von 1 bis  $2^{\circ}$  im Schmelzpunkt — zu constatiren ist. Ueber die verunreinigenden Substanzen, welche die vielfach besprochenen Abweichungen in den Eigenschaften der Cinchonidinsalze bedingen, kann ich vor der Hand nur soviel mit Sicherheit anführen, dass dieselben je nach dem Ursprung der Präparate sehr mannigfaltiger Natur sind, und dass sie in ihrem Einfluss auf die abweichenden Formen der Salze, namentlich des Sulfats, sich je nach Umständen gegenseitig aufheben können. In den beim Fällen des Cinchonidintartrats in Lösung bleibenden, leichter löslichen Tartraten sind immer noch geringe Mengen Cinchonidin enthalten, so dass man für die Isolirung der einzelnen verunreinigenden Bestandtheile von grösseren Quantitäten und, wie ich schon früher hervorgehoben habe, von Material sicheren einheitlichen Ursprungs ausgehen muss.

In dem letzten Hefte dieser Berichte (XIV, 1683) ist unter dem Namen von Cinchamidin ein neues Alkaloid als Begleiter des Cinchonidins angeführt, das durch fraktionirtes Fällen der überschüssige Salzsäure enthaltenden Lösungen mit neutralem Natriumtartrat gereinigt wurde: In wie weit diese Substanz als Verunreinigung der käuflichen Cinchonidinpräparate in Betracht zu ziehen ist, darüber lässt sich vor der Hand nichts Bestimmtes sagen; nur soviel scheint mir nach den a. a. O. mitgetheilten analytischen Belegen sicher, dass die ihm vindicirte Formel  $C_{20}H_{26}N_2O$ , wenigstens was den Wasserstoffgehalt anbetrifft, nicht wohl als richtig angesehen werden kann: denn während diese Formel mit  $H_{26}$  einen Gehalt von 8.38 pCt. Wasserstoff verlangt, sind in zwei Analysen nur 8.32 und 8.23 pCt. Wasserstoff gefunden.

Dass aus den beim Fällen mit Seignettesalz gelöst bleibenden Tartraten in manchen Fällen ein gegen  $230^{\circ}$  C. ( $224 - 230^{\circ}$  C.) schmelzendes Alkaloid isolirt werden kann, habe ich schon vor längerer Zeit gefunden (vergl. diese Berichte XIII, 2186) und so scheint mir denn mit der Notiz über Cinchamidin vor der Hand Nichts weiter erreicht zu sein, als dass unsere Literatur der Chinaalkaloide um einen neuen Namen bereichert ist.

Freiburg, den 12. August 1881.

**368. R. Blochmann: Die entleuchtende Wirkung der Luft in der Flamme des Bunsen'schen Brenners.**

(Eingegangen am 15. August.)

Unter dieser Ueberschrift bespricht K. Heumann <sup>1)</sup> Einiges von dem, was ich über die Ursachen des Leuchtendwerdens der Flamme des Bunsen'schen Brenners in Folge des Erhitzens der Brenneröhre vor kurzem in den Ann. Chem. Pharm. <sup>2)</sup> veröffentlichte.

Bereits 1875 beobachtete Wibel u. A., dass die Flamme des Bunsen'schen Brenners, wenn man in die Brennermündung eine Platinröhre steckt und dieselbe erhitzt, leuchtend wird. Er zog aus diesem Versuch Schlüsse, die fast unmittelbar darauf von K. Heumann, wie ich genügend hervorgehoben zu haben glaube, zurückgewiesen wurden.

Heumann änderte zunächst die Versuchsbedingungen ab, beobachtete aber unter den veränderten Bedingungen im Wesentlichen dasselbe, nämlich: dass ein Luft- und Leuchtgasgemisch, wie es sich unter normalen Verhältnissen im Bunsen'schen Brenner bildet, nach dem Erhitzen mit leuchtender Flamme brennt.

Als ich genau in der Weise, wie Heumann den Versuch beschreibt <sup>3)</sup>, denselben zu verschiedenen Malen mit dem Königsberger Leuchtgas anstellte, als ich ihn mit anderem Leuchtgas in Danzig auf der 53. Naturforscherversammlung wiederholte, konnte ich in keinem Falle den von Heumann mitgetheilten Effekt beobachten. Dies Mislingen war mir eine neue Veranlassung auf den Wibel'schen Versuch zurückzukommen, wenn auch demselben von anderer Seite ausgedehnte Beachtung geworden war. Heumann stützt seine Schlussfolgerungen ausschliesslich auf experimentelle Beweise, ich bin bei meinen Betrachtungen von den Ergebnissen quantitativer Analysen ausgegangen.

Diese zeigen unzweifelhaft, dass das Gemenge von Luft und Leuchtgas nach dem Passiren der glühenden Röhre keinen Sauerstoff mehr enthält. Die Flamme, die dasselbe nun beim Entzünden giebt, ist nicht mehr vergleichbar der Flamme des Bunsen'schen Brenners, welcher mit dem Leuchtgas etwa ein Drittel des zur vollständigen Verbrennung erforderlichen Sauerstoffs durch die Brennermündung zuströmt. Es sind Rückschlüsse aus dem Verhalten der einen Flamme auf die Natur der anderen unbegründet.

Wibels Folgerung, dass die Entleuchtung durch Luft nur eine Folge der Abkühlung sei, wies Heumann schon allein durch die

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 1250.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 207, 167.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 181, 137; siehe auch 207, 170.

Hindeutung auf die tägliche Erfahrung, dass die blaubrennende Flamme eine viel höhere Temperatur besitzt als die leuchtende, genügend zurück. Wenn er aber sagt: „Bei der Entleuchtung mit Luft im Bunsen'schen Brenner wird die Flamme in Folge der concentrirteren Verbrennung bei weitem heisser und leuchtet doch erst dann, wenn durch Erhitzen der Brennerröhre die Flammtemperatur noch mehr erhöht wird,“ so sprach er hiermit dem Wibel'schen Versuche Gültigkeit zu. Es ist aber der Wibel'sche Versuch mit dem Bunsen'schen Brenner ein Scheinversuch.

Die nach dem Erhitzen der Brennerröhre leuchtende Flamme ist nicht heisser, wie Heumann annimmt. Ich habe den pyrometrischen Effekt der zur Ausströmung gelangenden Gase berechnet und gefunden, dass die Temperatur, auf welche dieselben durch die Heizflamme gebracht werden müssen, um denselben pyrometrischen Effekt zu erzielen, welchen die normale Flamme des Bunsen'schen Brenners giebt, 2400° beträgt, eine Temperatur, die höher liegt als der Schmelzpunkt des Platins, und Platinröhren sind es, die man bei Ausführung des Wibel'schen Versuches am zweckmässigsten verwendet.

Heumann hält jedoch seine Ansicht fest. Mit einer wohl nicht glücklich gewählten Hindeutung auf die Lehre von der Erhaltung der Kraft u. s. w. hält er entgegen: „dass in beiden Fällen dieselben Verbrennungsprodukte entstehen und dabei, gleichen Gasconsum vorausgesetzt, auch gleichviel Wärme erzeugt werden muss. Bei glühender Brennerröhre wird ausserdem den Gasen von aussen noch eine weitere erhebliche Wärmemenge zugeführt, welche, da sie nicht verloren gehen kann, sich direkt zu der durch die Verbrennung erzeugten Wärme addiren muss“. Wenn man die Luftzufuhröffnungen am Fusse eines Bunsen'schen Brenners schliesst, so wird der Gasconsum nicht geändert, es entstehen dieselben Verbrennungsprodukte und die nicht leuchtende Flamme ist doch heisser, als die leuchtende, weil der Verbrennungsprocess ein concentrirter ist. Bei dem Wibel'schen Versuch mit dem Bunsen'schen Brenner findet im Gegensatz hierzu die Verbrennung räumlich getrennt, erst im Innern der glühenden Platinröhre, dann in der Flamme statt. Diese Verbrennung an zwei verschiedenen Orten erklärt die niedere Temperatur der Flamme trotz der Wärmezufuhr, welche die ihr zuströmenden, bereits zum Theil verbrannten Gase <sup>1)</sup> von aussen erfahren.

<sup>1)</sup> Der von mir angestellte Versuch ergab, dass 38.7 Vol. Proc. Leuchtgas und 61.3 Vol. Proc. Luft (dem Gemisch im Bunsen'schen Brenner entsprechend) nach dem Passiren der glühenden Platinröhre nur 18.8 Vol. Proc. brennbare und 81.2 Vol. Proc. nicht brennbare Gase enthielten.



Weiter spricht K. Heumann die schon früher von ihm vertretene Ansicht, dass bei der Entleuchtung durch Luft sowohl Wärmebindung als Oxydation und Verdünnung gleichzeitig wirksam seien, auch fernere Gültigkeit zu, wogegen ich die vorher allgemein anerkannte Anschauung, dass hier lediglich die oxydirende Wirkung des beigemischten Sauerstoffs die Entleuchtung bewirke, aufrecht halte.

Heumann stützt sich auf die Thatsache, dass die Menge Stickstoff, welche, für sich allein dem Leuchtgas beigemischt, Entleuchtung bewirkt und die, welche die vom Bunsen'schen Brenner eingesaugte Luft enthält, ungefähr die gleiche ist. In beiden Fällen ist, gleichen Gasconsum vorausgesetzt, dieselbe Luftmenge zur vollständigen Verbrennung erforderlich. Wo der Sauerstoff der an die Flamme andringenden Luft Verbrennung bewirkt, wird auch der ihn begleitende Stickstoff auf die hierbei erzeugte Temperatur erhitzt. Mit den Verbrennungsprodukten bewegt er sich zum Theil in das Innere der Flamme, zum Theil in die umgebende Atmosphäre. An die Flamme, welche durch die Luft und Leuchtgasmischung erzeugt wird, tritt von aussen so viel weniger Luft heran, als dem Leuchtgas vorher beigemischt war, in das Innere dieser Flamme wird entsprechend weniger Stickstoff diffundiren. Bei der Entleuchtung durch Stickstoff gelangt die ganze zur vollständigen Verbrennung erforderliche Luftmenge von aussen an die Flamme, eine grössere Menge in dieselbe. Beide Flammen sind zudem sehr verschieden, die durch Stickstoff entleuchtete ist mehr als doppelt so gross als die andere. Wenn daher auch beide Mischungen vor der Verbrennung gleiche Mengen Stickstoff enthalten, so werden doch die Verhältnisse im Innern der durch sie erzeugten Flammen — und diese sind zu vergleichen — ganz andere sein.

Ich habe die früher von Landolt ausgeführten Analysen der Gase aus dem Innern der leuchtenden Gasflamme mit denen der Gase aus dem Innern der Flamme des Bunsen'schen Brenners zusammengestellt und gezeigt, dass die Zahlen für den Stickstoffgehalt in entsprechenden Höhen annähernd dieselben sind. Wenn also, indem ich die Flamme des Bunsen'schen Brenners durch Zudrehen der Luftzufuhröffnungen leuchtend mache<sup>1)</sup>, der Stickstoffgehalt in entsprechenden Höhen des Flammeninnern nicht geändert wird und die eine Flamme leuchtet, die andere nicht, dann kann ich, da doch die wärmebindende und verdünnende Wirkung des vorhandenen Stickstoffs u. s. w. in beiden Fällen in gleicher Weise existirt, dieselbe nicht als Ursache für das Nichtleuchten der einen anerkennen.

<sup>1)</sup> Hierbei wird die Flamme um ein Viertel grösser.

Dem Leser der Annalen bringe ich nichts Neues, da dieselben aber nicht die ausgedehnte Verbreitung haben, wie diese Berichte, in welchen K. Heumann unter obiger Ueberschrift die erörterten Entgegnungen veröffentlichte, bin ich hier auf dieselben zurückgekommen.

### 369. Conrad Laar: Ueber Azophenyldiparasulfonsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 15. August.)

In einer Arbeit über Sulfanilinsäure<sup>1)</sup> habe ich mitgetheilt, dass durch Oxydation des Kalisalzes derselben mittelst Chamäleonlösung das entsprechende Salz der Azophenyldiparasulfonsäure entsteht. In vorliegender Abhandlung wird diese Säure zunächst genauer charakterisirt und sodann über die Bildung derselben aus Azobenzol berichtet. Ueber die durch Sulfurirung des letzteren entstehenden Disulfonsäuren sind neuerdings zwei Publikationen von Janovsky<sup>2)</sup> und von Limpricht<sup>3)</sup> erschienen. Aus dem Nachstehenden ergibt sich, dass die Azophenyldiparasulfonsäure identisch ist mit der von Limpricht (Heinzelmann und Moser) erhaltenen  $\alpha$ -Azobenzoldisulfonsäure; dagegen stimmt die von Janovsky (und Weigl) dargestellte Säure weder mit dieser noch mit der isomeren  $\beta$ -Säure überein.

Anhangsweise finden sich dann noch einige nachträgliche Bemerkungen über die Sulfanilinsäure.

Azophenyldiparasulfonsaures Kali,  $\text{K SO}_3\text{---C}_6\text{H}_4\text{---N} \equiv \text{N---C}_6\text{H}_4\text{---SO}_3\text{K} \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Dieses Salz wurde bereits früher beschrieben. Es bildet im Allgemeinen Blättchen, welche von der schmalen Seite fast durchgehends als schwalbenschwanzförmige Berührungs- oder Durchkreuzungszwillinge erscheinen, auch kleine, häufig aggregirte Prismen oder Platten. Die Farbe variirt zwischen Orange und tiefem Weinroth, was auf der verschiedenen Ausbildung der ziemlich ausgesprochen trichroitischen Krystalle beruht. Sehr ungleich aussehende Präparate zeigten sämmtlich denselben Wassergehalt von  $2\frac{1}{2}$  Molekülen. — In Alkohol ist das Salz ganz unlöslich. Wie mit salpetersaurem Silber und Chlorbaryum, so giebt es auch

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chemie [2] 20, 242.

<sup>2)</sup> Monatshefte für Chemie 2, 219.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XIV, 1356.

mit essigsauerm Blei einen schwer löslichen, mikrokristallinen Niederschlag.

Die Ausbeute beträgt etwa 30 pCt. der theoretisch möglichen. Bei verschiedenen Darstellungen, bei welchen der Gehalt der Chamäleonlösung von 24 bis 50 g Kaliumpermanganat im Liter differirte, wurden stets auf 1 Theil wasserfreien sulfanilinsäuren Kalis 2.6 bis 3 Theile übermangansaures Kali gebraucht, und scheint demnach die Concentration jener Lösung auf den Verlauf des Processes von untergeordnetem Einfluss zu sein.

Die freie Säure wurde durch Zersetzen des durch Fällung erhaltenen, ein gelbes Pulver oder orangefarbige Rosettchen bildenden Silbersalzes mit Salzsäure und Eindampfen erhalten. Die Lösung erstarrt schliesslich zu einem äusserst zerfliesslichen, dunkelrothen, strahligen Krystallkuchen. Isolirte Krystalle, und zwar orangerothe, derbe Nadeln oder Prismen, lassen sich kaum auf andere Weise erhalten, als indem man die Masse aus wenig, verdünnter Schwefelsäure umkrystallisirt. Da die Krystalle in feuchter Luft zerfliessen, in trockner aber Krystallwasser verlieren, so lässt sich letzteres nicht genau bestimmen. Im Vacuum verloren sie etwas über 20 pCt. an Gewicht und färbten sich orangebraun; bei 100° trat dann keine weitere Abnahme ein, doch ging die Farbe in Grüngelb über. Es scheint der Säure somit etwa die Zusammensetzung  $C_{12}H_8N_2(SO_3H)_2 \cdot 5H_2O$  zuzukommen. Da die entwässerte Substanz etwas zersetzt aussah, wurde von einer Analyse Abstand genommen. Mit ihrem vollen Krystallwassergehalt schmilzt die Säure schon in gelinder Wärme, bei etwa 60°; entwässert verkohlt sie von ca. 150° an. Selbst nach Verlust des Krystallwassers ist sie übrigens noch zerfliesslich.

Das Natronsalz,  $C_{12}H_8N_2(SO_3Na)_2$ , durch vorsichtige Zersetzung des Silbersalzes mit Chlornatrium erhalten, bildet orangerothe, häufig zu Rosetten vereinigte Schüppchen, ohne Krystallwasser.

0.3023 g gaben 0.1097 g  $Na_2SO_4$ , entsprechend 11.75 pCt. Na.  
Berechnet 11.92 pCt.

Das Ammoniaksalz krystallisirt sehr schön in orangefarbenen oder rothen, rechteckig begrenzten Platten, welche in Wasser sehr leicht löslich sind. Es wurde aus der freien Säure und Ammoniak dargestellt.

Azophenyldiparasulfonchlorid,  $C_{12}H_8N_2(SO_2Cl)_2$ . Das entwässerte Kalisalz und überschüssiger Fünffachchlorphosphor wirken in der Wasserbadwärme nur langsam auf einander ein; die Reaktion muss daher durch vorsichtiges Erwärmen über freiem Feuer zu Ende geführt werden. Die dabei verflüssigte Masse wird nach dem Erstarren in Wasser eingetragen und das rohe Chlorid dann aus siedendem Benzol umkrystallisirt, aus welchem es in rothen,

lanzettförmigen Blättchen, welche bis  $\frac{1}{2}$  cm lang und über 1 mm breit erhalten wurden, anschießt. Das ganz reine Chlorid schmilzt bei  $222^{\circ}$  <sup>1)</sup> und ist ohne Geruch. In heissem Benzol sowie Chloroform löst es sich leicht, weniger in Aether. Von kochendem Wasser wird es nicht, von heisser Natronlauge langsam angegriffen; von siedendem Alkohol wird es ebenfalls langsam zersetzt, wobei ein niedriger schmelzender Aether zu entstehen scheint.

0.3160 g Chlorid gaben 0.3984 g BaSO<sub>4</sub>.

0.3853 g gaben 0.2897 g AgCl.

0.1970 g gaben 11 ccm N bei  $2.75^{\circ}$  und 748.5 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet
S	17.31	16.89 pCt.
Cl	18.61	18.73 -
N	6.79	7.39 -

Amid, C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>(SO<sub>2</sub>·NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Das fein gepulverte Chlorid wird durch concentrirtes Ammoniak in das Amid verwandelt. Ein Theil bleibt dabei ungelöst, ein anderer kann durch Austreiben des überschüssigen Ammoniaks aus der Lösung gefällt werden. Aus kochendem Alkohol, worin ich es im Widerspruch mit Limplricht's Angaben schwer löslich fand, umkrystallisirt, stellt es orangefarbige Schuppen mit silberglänzendem Reflex dar. In Benzol, Chloroform und Aether ist es nicht, in Wasser spurenweise löslich, auch in Salzsäure und Eisessig löst es sich schwierig. Von etwa  $250^{\circ}$  an verkohlt es, ohne zu schmelzen. Es enthält kein Krystallwasser.

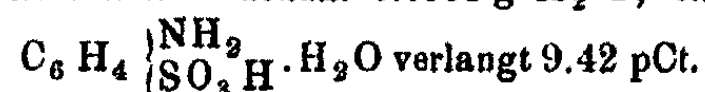
0.2241 g gaben 31.7 ccm N bei  $22.5^{\circ}$  und 755.5 mm Druck; entsprechend 15.88 pCt. N. Berechnet 16.47 pCt.

Reduktion der Azophenyldiparasulfonsäure. Ich unterwarf zunächst die freie Säure der Behandlung mit Zinnchlorür. Die schön rothe Lösung entfärbte sich dabei schon in der Kälte fast vollständig, indem sie nur einen Stich in's Bräunliche beibehielt, der auch durch Kochen nicht zu entfernen war. Nach Abscheidung des Zinns durch Schwefelwasserstoff wurde das nun ganz farblose Filtrat eingedampft, wobei es sich schliesslich wieder etwas bräunlich färbte und dann eine Krystallisation schwach lila gefärbter Nadeln gab. Dieselben waren in Wasser ziemlich schwer, in Alkohol nicht löslich,

<sup>1)</sup> Die bezüglich der *o*-, *m*- und *p*-substituirten Phenylsulfonchloride von Lenz (diese Berichte XII, 582) zusammengestellten Schmelzpunktregel-mässigkeiten finden sich auch hier bestätigt, da das Azophenyldimetasulfonchlorid nach Limplricht und Mahrenholtz bei  $167^{\circ}$  (nach Claus und Moser bei  $145^{\circ}$ ) schmilzt. — Die von demselben Autor gegebene Uebersicht über die Schmelzpunkte der entsprechenden Amide, sowie die Angaben von Müller und Hübner, Claesson und Wallin über die drei Toluolsulfonamide, -anilide und -toluidide zeigen übrigens, dass für diese Körperklasse jene sonst durchgängig beobachtete Regelmässigkeit keine allgemeine Geltung besitzt, zufolge welcher Paraderivate einen höheren Schmelzpunkt haben, als ihre Isomeren.

färbten sich von ungefähr 280° an langsam dunkel und lieferten beim Umkrystallisiren Blättchen von der Form der Sulfanilinsäure. Auch ihre Zusammensetzung entsprach dieser Säure.

0.3590 g verloren im Vacuum 0.0332 g H<sub>2</sub>O, entsprechend 9.25 pCt.

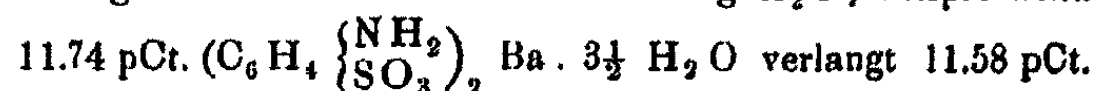


Beim Erhitzen auf 100° trat keine wesentliche weitere Abnahme ein.

0.2784 g entwässerte Substanz gaben 17.5 ccm N bei 6° und 753.0 mm Druck, entsprechend 7.59 pCt. N. Berechnet 8.09 pCt.

Durch Einwirkung von Zinnchlorür auf die heisse, concentrirte Lösung des  $\alpha$ -azobenzoldisulfonsauren Kalis haben Limpricht und Moser eine Hydrazobenzoldisulfonsäure erhalten, welche nach Eigenschaften und Zusammensetzung der Sulfanilinsäure recht ähnlich ist. Es schien mir deshalb gerathen, die Reduktion nochmals nach dieser einfacheren Methode vorzunehmen. Die kochend concentrirte Lösung des Kalisalzes wurde mit der sauren Zinnchlorürlösung in einem solchen Verhältnisse versetzt, dass auf 1 Molekül des ersteren reichlich 2 Moleküle SnCl<sub>2</sub> kamen, und dann noch kurze Zeit im Kochen erhalten. Die alsbald missfarbig bräunlich gewordene Flüssigkeit gab beim Erkalten einen Krystallbrei von Blattnadeln, welche, umkrystallisirt, leicht verwitternde Tafeln genau von der charakteristischen Form der Sulfanilinsäure lieferten. Mit Brom wurde daraus bei 118.5° schmelzendes Tribromanilin erhalten. Das Barytsalz schied sich zwar zunächst, dem entsprechenden hydrazobenzoldisulfonsauren Salz gleichend, in spröden Nadeln aus; dieselben verwitterten indessen nicht und wurden bei der Umkrystallisirung aus verdünnter Lösung in Gestalt stärkerer Prismen wiedererhalten, auch besaßen sie den Wassergehalt des sulfanilinsauren Baryts:

1.1572 g verloren bei 100—110° 0.1359 g H<sub>2</sub>O, entsprechend



Es kann demnach kein Zweifel obwalten, dass wirklich Sulfanilinsäure vorliegt. Dieselbe bildet sich jedenfalls durch direkte Reduktion der Azosäure, nicht etwa durch Spaltung primär entstandener Hydrazosäure<sup>1)</sup>. Die Diparasulfonsäure des Azobenzols verhält sich also ganz anders wie die isomere Dimetasulfonsäure, welche nach Limpricht, Mahrenholtz und Gilbert<sup>2)</sup> durch Zinnchlorür nur bis zur Hydrazosäure reducirt wird.

<sup>1)</sup> Vergl. Calm und Heumann, diese Berichte XIII, 1180.

<sup>2)</sup> Limpricht und Mahrenholtz, diese Berichte XI, 41, 1044; Mahrenholtz und Gilbert, Ann. Chem. 202, 331.

## Azophenyldiparasulfonsäure aus Azobenzol.

Es schien mir von allgemeinerem Interesse, festzustellen, ob die beschriebene Disulfonsäure nicht auch durch Sulfurierung von Azobenzol sich bilde. Dieses war um so wahrscheinlicher, als nach den bisherigen Erfahrungen das Azobenzol bei direkter Substitution überhaupt vorzugsweise Paraderivate liefert. Die von Griess <sup>1)</sup> dargestellte Monosulfonsäure ist allerdings bisher nur durch die Kalischmelze als ein solches bestimmt worden.

In der intensiv roth gefärbten Mutterlauge der rohen Monosulfonsäure glaubte ich zunächst ein geeignetes Objekt für die Untersuchung auf etwa darin vorhandene Diparasulfonsäure zu haben. Sie wurde daher mit viel Wasser verdünnt, heiss mit Baryumcarbonat neutralisirt. Das orangefarbige Filtrat vom schwefelsauren Baryt wurde stark eingedampft und so ein braunes, pulveriges Barytsalz erhalten. Dieses, in kochendem Wasser schwer löslich, wurde mit  $K_2SO_4$  in Kalisalz umgewandelt. Beim Abdampfen der Lösung des letzteren schieden sich zunächst undeutlich krystallinische Massen ab, dann aber krystallisirte ein orangefarbiges Salz, welches unter dem Mikroskop die charakteristischen, schwalbenschwanzförmigen Zwillinge des azophenyldiparasulfonsauren Kalis zeigte, auch annähernd so viel Krystallwasser enthielt, wie dieses:

$$0.7273 \text{ g verloren bei } 100^\circ \text{ } 0.0649 \text{ g H}_2\text{O} = 8.92 \text{ pCt.}$$

$$\text{Berechnet } 9.72 \text{ pCt.}$$

Gegen Fünffachchlorphosphor reagierte es ganz in gleicher Weise wie das aus Sulfanilinsäure dargestellte Salz. Durch Umkrystallisiren aus Benzol wurde das Chlorid in den eigenthümlichen, lanzettförmigen Blättern erhalten, welche fast denselben Schmelzpunkt besaßen, wie das beschriebene Diparasulfonchlorid, nämlich  $215-218^\circ$ .

$$0.3050 \text{ g gaben } 0.3766 \text{ g BaSO}_4$$

$$0.2962 \text{ g gaben } 0.2202 \text{ g AgCl.}$$

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_8N_2(SO_2Cl)_2$
S	16.95	16.89 pCt.
Cl	18.40	18.73 -

Dieses Chlorid ist also zweifelsohne mit dem Diparasulfonchlorid aus Sulfanilinsäure identisch, wodurch die Bildung der entsprechenden Säure aus Azobenzol bewiesen ist.

Um noch einen möglichst strengen Beweis für die Natur der Azophenylmonosulfonsäure als Paraderivat zu erbringen, wurde diese Säure selbst, in entwässertem Zustande, der Einwirkung schwach rauchender Schwefelsäure ausgesetzt. 1 Theil wurde mit 5 Theilen der letzteren so lange auf  $180^\circ$  erhitzt, bis eine Probe mit Wasser

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 181, 89; 154, 208.

nur noch eine Spur Trübung gab. Die sehr dunkle Flüssigkeit wurde darauf in das doppelte Volumen Wasser gegossen. Nach Entfernung geringer Ausscheidungen durch Filtration wurde mit Baryumcarbonat versetzt, jedoch nur in solcher Menge, dass die Schwefelsäure fast vollständig abgeschieden wurde. Das Filtrat wurde dann direkt mit kohlensaurem Kali neutralisirt und zur Krystallisation verdampft. Es wurde so ein braunrothes Kalisalz erhalten, welches unter dem Mikroskop wieder die Schwalbenschwanzwillinge erkennen liess. Das entwässerte Salz wurde behufs Ueberführung in das Chlorid mit Fünffachchlorphosphor behandelt. Die Reaktion musste schliesslich durch Erwärmen über der freien Flamme zu Ende geführt werden. Das erhaltene Chlorid krystallisirte aus Benzol in den beschriebenen lanzettförmigen Blättchen vom Schmelzpunkt 215—220°. Es liegt hier also das Azophenyldiparasulfonchlorid in der That vor.

Wenn es sich übrigens um die Darstellung der Disulfonsäure handelt, so kann nach meinen Erfahrungen kein Zweifel sein, dass man viel vortheilhafter von der Sulfanilinsäure als vom Azobenzol ausgeht.

Die von Janovsky und Limpricht erwähnten farblosen Krystalle erhielt ich ebenfalls bei der Sulfurirung von Azobenzol, als ich, um die Bildung von Monosulfonsäure möglichst zu vermeiden, die Temperatur auf etwa 200° steigen liess. Unter heftiger Gasentwicklung und Schwärzung der Masse erfolgte totale Zersetzung und beim Eingiessen in Wasser wurden Nadeln in reichlicher Menge erhalten, welche beim Umkrystallisiren schöne, farblose Blätter lieferten. Dieselben sind aber nichts anderes als Sulfanilinsäure, wie sich aus der Krystallform, der Verwitterbarkeit, den Löslichkeitsverhältnissen, dem Wassergehalt (gefunden 10.11 pCt. statt 9.42) und der Umwandlung in Tribromanilin ergab. Auch der von Janovsky angegebene Schwefelgehalt stimmt hiermit überein. Die Entstehung dieser Säure durch reducirende Einwirkung von schwefliger Säure auf Azophenyldisulfonsäure ist leicht verständlich. Auch Griess hat bereits eine, allerdings nicht so weit gehende Reduktionserscheinung in dem Auftreten von Hydrazophenylmonosulfonsäure<sup>1)</sup> bei der Darstellung seiner Säure beobachtet.

Zum Schluss mögen noch einige Beobachtungen über die Sulfanilinsäure hier angeführt werden.

Ausser der früher beschriebenen neuen Modifikation der Säure mit 2 Molekülen Krystallwasser, ist es mir jetzt auch gelungen, wasser-

<sup>1)</sup> Es ist auffallend, dass, wie Griess angiebt, die Hydrazophenylmonosulfonsäure gelb gefärbt ist; andererseits soll nach von Reiche (Ann. Chem. 203, 64) das  $\beta$ -Azobenzoltetrasulfonamid weiss sein.

freie Sulfanilinsäure krystallisiert zu erhalten, und zwar durch Krystallisation aus rauchender Salzsäure. Sie bildet etwa  $\frac{1}{2}$  mm grosse, anscheinend tetragonale (hemimorphe?) Pyramiden, welche durch grosse basische Endflächen abgestumpft sind. Dass hier wirklich Sulfanilinsäure vorlag, wurde durch qualitative Reaktionen, Ueberführung in gewöhnliche Sulfanilinsäure, sowie eine Stickstoffbestimmung nachgewiesen:

0.2498 g gaben 17.0 ccm N bei  $6.5^{\circ}$  und 766.7 mm Druck; entsprechend 8.33 pCt. Berechnet 8.09 pCt.

Beim Erhitzen im Capillarrohr verkohlt sie allmählich, ebenso wie die gewöhnliche Säure, von  $280 - 300^{\circ}$  an <sup>1)</sup>.

Endlich beobachtete ich noch, dass das sulfanilinsaure Kali aus sehr concentrirter Lösung in Nadeln krystallisiert, welche beim Trocknen sich zusehends in kleine kompakte Krystalle der gewöhnlichen Art umwandeln. Es liegt hier zweifelsohne eine labile Modifikation des Salzes vor.

### 370. Clemens Zimmermann: Untersuchungen über Uran. Die Dampfdichte des Urano-Bromids und -Chlorids.

[Aus dem chem. Laboratorium d. Kgl. Akad. d. Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 15. August.)

Die klassischen Untersuchungen Péligot's <sup>2)</sup> über das Uran veranlassten in Folge des grossen Interesses, das sie erregten, verschiedene Chemiker zu weiteren Studien, welche sowohl die Darstellung und Analyse neuer Verbindungen jenes Elementes als auch die genauere Feststellung seines Atomgewichtes bezweckten. Da Péligot <sup>3)</sup> selbst durch die Analyse des Uranyloxalats und -acetats zur Atomgewichtszahl 120.0—120.16, Werthheim <sup>4)</sup> durch die des Uranylnatriumacetats zu 119.4 gelangten, Ebelmen <sup>5)</sup> aus der Gewichtszunahme des Uranoxyduls im Sauerstoffstrom 118.86 berechnete, nahm man in runder Zahl das Atomgewicht des genannten Metalles zu 120 an. Als aber später Mendelejeff in seiner gedankenreichen Abhandlung <sup>6)</sup>: „Die periodische Gesetzmässigkeit der che-

<sup>1)</sup> Bei dieser Gelegenheit muss ich noch, eine in der Eingangs citirten Arbeit von mir gemachte Bemerkung corrigirend, hinzufügen, dass auch die *m*-( $\alpha$ -)Amidophenylsulfonsäure bereits von Berndsen (diese Berichte VIII, 454; Ann. Chem. 177, 82) in wasserfreiem Zustand erhalten ist.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 41 und 43.

<sup>3)</sup> Compt. rend. 22, 87.

<sup>4)</sup> Journ. für prakt. Chem. 29, 209.

<sup>5)</sup> Ann. Chem. Pharm. 43, 292.

<sup>6)</sup> Ann. Chem. Pharm. Supplementband 8, 133.



mischen Elemente“ die Grundstoffe von bestimmten Gesichtspunkten ausgehend systematisch zusammenstellte, fand er, dass dem Uran bei Aufrechthaltung seines bisherigen Atomgewichtes keine passende Stelle im System angewiesen werden konnte, wodurch er sich veranlasst sah <sup>1)</sup>, das Atomgewicht zu verdoppeln, also gleich 240 zu setzen; durch diese Abänderung kam das genannte Element in eine Reihe mit Chrom, Molybdän und Wolfram zu stehen, mit welchen Metallen es entschieden grosse Aehnlichkeit, was die Verbindungen u. s. w. anbelangt, zeigt. Im Laufe der folgenden Jahre wurden mehrere neue Verbindungen des Urans erhalten, welche die Zulässigkeit der Annahme der Atomgewichtszahl 240 immer wahrscheinlicher machten; ein Uranpentachlorid <sup>2)</sup>, ein den normalen Chromaten analog zusammengesetztes Uranat <sup>3)</sup> u. s. w.; eine definitive Entscheidung konnte aber nur durch die Ermittlung der specifischen Wärme des metallischen Urans und durch die Bestimmung der Dampfdichte von flüchtigen Uranverbindungen erzielt werden. Meine in letzterer Hinsicht unternommenen Versuche, die Dampfdichte des Uranbromids und -chlorids zu bestimmen, führten mich zu dem Resultate, dass dem in Rede stehenden Element in der That das von Mendelejeff zugeschriebene Atomgewicht 240 zukommt.

Die Hauptpunkte meiner Untersuchung seien hier kurz mitgetheilt.

#### Darstellung des Uranobromids.

R. Herman <sup>4)</sup> erhielt Uranobromid, indem er krystallisirtes Uranoxydul mit dem sechsfachen Gewicht Stärke mischte und über das in einer Porzellanröhre befindliche Gemenge Bromdämpfe leitete; zugleich mit obiger Verbindung schien ihm auch ein gelbes Oxybromid zu entstehen.

Ich gewann das Bromid absolut rein auf folgende Weise: Reines Uranoxyduloxyd wird nach dem Vermischen mit Kohle in einer schwer schmelzbaren Glasröhre durch gelindes Erwärmen mittelst eines gewöhnlichen Verbrennungsofens vollständig getrocknet; vor das Gemenge bringt man, um das Fortreissen von Substanztheilchen zu verhindern, Glaswolle. Nachdem alle Feuchtigkeit entfernt ist, verdrängt man die atmosphärische Luft durch einen Strom von Kohlendioxyd, erhitzt die Röhre bis zum heftigen Glühen an der Stelle, wo sich das Gemisch befindet, lässt das Kohlendioxyd durch ein Gefäss mit Brom streichen und leitet es, mit Bromdämpfen beladen, über das

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. Supplementband 8, 178.

<sup>2)</sup> Roscoe, diese Berichte VII, 1131.

<sup>3)</sup> Zimmermann, diese Berichte XIV, 440.

<sup>4)</sup> Jahresbericht 1861, 260. Inauguraldissertation. Göttingen 1861.

Gemenge. Das zu verwendende Brom muss auf's sorgfältigste durch Destillation über Bromkalium, Mangandioxyd und Phosphorpenoxyd von Chlor, Bromwasserstoff und Wasser befreit worden sein. Nach kurzer Zeit der Einwirkung des Bromdampfes setzt sich an dem kälteren Theil der Röhre ein in dünneren Schichten bräunlich, in dickeren dunkelbraun, bis schwarz aussehender Körper an, und zwar in Form von glänzenden Blättchen, welche beim Erhitzen schmelzen, einen braunen Dampf bilden und sich an den kälteren Theilen der Röhre wieder unverändert verdichten. Der Bromdampf wird schliesslich durch Kohlendioxyd verdrängt und die Versuchsröhre wegen der grossen Hygroskopicität der gebildeten Verbindung dicht verschlossen oder zugeschmolzen aufbewahrt. Das erhaltene Bromid löst sich mit grüner Farbe und unter Zischen in Wasser.

#### Gewichtsanalyse des Uranobromids.

Bezüglich des Abwägens der Substanz verfuhr ich bei der Gewichtsanalyse und bei der Dampfdichtebestimmung in der Art, dass die ursprünglich zur Darstellung des Bromids verwendete Röhre in kleinere, mit geringen Mengen Substanz gefüllte, zugeschmolzene Röhrechen ausgezogen wurde, welche mit dem Diamanten angeritzt, gewogen und dann mittelst eines erhitzten Glasstabes auseinander gesprengt wurden. Später wurden beide Theile zurückgewogen. Auf diese Weise gelingt es, die Substanz vollständig unverändert für die Versuche anwenden zu können. Das Brom wurde gewichtsanalytisch als Bromsilber, das Uran nach vorgängiger Fällung durch Ammoniumsulfid und Zersetzung des gebildeten Uranylsulfids als  $U_3O_8$  bestimmt.

Angew. Substanzmenge	In 100 Theilen:			
	Gefunden		Berechnet für $U Br_4$	
	Br	Ur	Br	Ur
1) 0.2685 g	57.13	42.92	—	— pCt.
2) 0.3187 g	57.28	42.75	57.14	42.86 -
3) 2.3223 g	57.17	42.78	—	— -

Die analysirte Bromverbindung erwies sich als reines Urantetrabromid ( $U = 240$ ).

Versuche, ein Uranpentabromid zu gewinnen, führten zu keinem Resultate, indem Urantetrabromid, mit Brom im zugeschmolzenen Rohre selbst lange Zeit auf circa  $230^\circ$  erhitzt, nach Entfernung des Broms durch einen Strom von Kohlendioxyd bei der Gewichtsanalyse sich unverändert erwies.

#### Dampfdichtebestimmung des Uranobromids.

Die Bestimmung der Dampfdichte des Urantetrabromids wurde nach der trefflichen Luftverdrängungsmethode von V. Meyer<sup>1)</sup> vor-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 2258.

genommen und zwar im lehmbeschlagenen Kaliglasgefäß. Die Erhitzung des Apparates geschah in einem kleinen Perrot'schen Ofen mit circa  $1\frac{1}{2}$  Meter langem Zugrohr, welcher mir von Hrn. Prof. Stölzl vom hiesigen Polytechnicum freundlichst zur Verfügung gestellt wurde. Die Verdampfung musste im Stickstoff vorgenommen werden, welchen ich durch Ueberleiten von Luft über eine lange Schicht glühenden Kupfers darstellte. Der so erhaltene Stickstoff, welcher absolut sauerstofffrei ist, indem er selbst nach stundenlangem Durchstreichen durch alkalische Pyrogallussäurelösung nur eine unbedeutende Bräunung derselben bewirkt, wird zuerst durch Chlorcalcium und weiterhin durch Phosphorpentoxyd getrocknet.

Das Urantetrabromid verdampft bei Rothglut des Ofens sehr rasch und findet sich nach Beendigung des Versuches an den Wänden des Verdampfungsgefäßes theils strahlenförmig krystallinisch, theils in dunkleren, dickeren Schichten; es löst sich nach dem Versuche vollkommen in Wasser mit grüner Farbe und giebt die charakteristischen Uranoxydulreaktionen<sup>1)</sup>; z. B. Ammoniak erzeugt einen grünen Niederschlag von Uranhydroxyd, welcher sich rasch an der Luft unter Bildung von Oxyduloxyd braun bis schwarz färbt. Es wurde ferner constatirt, dass eine Dissociation der Substanz bei der Verdampfung nicht stattfindet, indem Stickstoff, durch das Versuchsgefäß geleitet, in als Sperrflüssigkeit vorgelegter Jodkaliumstärkelösung keine Abscheidung von Jod hervorrief. Die Glasgefäße zeigten sich nach den Versuchen vollständig unangegriffen.

Angew. Substanzmenge	Volum	Temperatur	Barometerstand	Gefundene Dampfdichte
1) 0.1528 g	7.3 ccm	28°	723.92 mm	19.50
2) 0.0970 g	4.6 -	25°	723.92 -	19.33
3) 0.1308 g	6.3 -	28°	723.915 -	19.34
4) 0.1332 g	6.2 -	24°	723.92 -	19.58
5) 0.0859 g	4.1 -	27.5°	724.9 -	19.44
6) 0.1120 g	5.3 -	27°	723.92 -	19.58.

Die Dampfdichte des Uranobromids beträgt bei Annahme des Atomgewichtes des Urans zu 120:9.68, bei einem Atomgewicht von 240:19.36, eine Zahl, welche mit den bei obigen Versuchen gefundenen Werthen hinreichend genau übereinstimmt, indem sich als Mittel aus denselben 19.46 berechnet.

<sup>1)</sup> Die meisten Uranoxydulreaktionen finden sich in sämtlichen anorganischen und analytischen Lehrbüchern falsch angegeben; ich behalte Näheres hierüber einer späteren Mittheilung vor.

## Darstellung des Uranochlorids.

Das Uranochlorid wurde nach Pélégot's Vorschrift<sup>1)</sup> durch Glühen eines Gemenges von Uranoxyduloxyd und Kohle im Chlorstrom dargestellt, wobei sich dasselbe als rother Dampf verflüchtigt, welcher sich an dem kalten Theile der Röhre in dunkelgrünen bis schwarzen, krystallinischen Massen (nach Rammelsberg<sup>2)</sup> in regulären Oktaëdern) verdichtet. Gleichzeitig bildet sich aber nach Roscoe's<sup>3)</sup> Untersuchungen Uranpentachlorid, und zwar je nach der Schnelligkeit des Chlorstroms entweder in Krystallen oder als lockeres, leicht bewegliches, braunes Pulver; diese Verbindung zerfällt jedoch bei 235° in einer Kohlendioxydatmosphäre vollständig in Urantetrachlorid und Chlor. Ich schmolz daher das gebildete Uranochlorid stets im Kohlensäurestrom um und verfuhr bezüglich des Aufbewahrens, Abwägens u. s. w. des ebenfalls äusserst hygroskopischen Urantetrachlorids genau so, wie es bei der entsprechenden Bromverbindung ausführlich mitgetheilt wurde.

## Gewichtsanalyse:

Angew. Substanzmenge	In 100 Theilen			
	Gefunden		Berechnet für $UCl_4$	
	Cl	Ur	Cl	Ur
0.461 g	37.30	62.57	37.17	62.83 pCt.

## Dampfdichtebestimmung des Uranochlorids.

Die Bestimmung der Dampfdichte des Uranochlorids geschah unter denselben Verhältnissen und Beobachtungen wie beim Bromid; das Verdampfungsgefäss war nach beendigtem Versuche mit grünen Krystallen und dickeren Schichten von dunklerer Farbe bedeckt; die Substanz löste sich leicht und vollkommen in Wasser und erwies sich oxydfrei; eine Dissociation des Dampfes fand nicht statt; die Gefässe waren unangegriffen.

Angew. Substanzmenge	Volum	Temperatur	Barometerstand	Gefundene Dampfdichte
1) 0.0848 g	6.0 ccm	28°	719.9324 mm	13.24
2) 0.0820 g	5.8 -	28°	713.942 -	13.36
3) 0.0888 g	6.2 -	27°	716.9424 -	13.40
4) 0.0763 g	5.4 -	29°	719.9324 -	13.31.

Die Dampfdichte des Uranochlorids berechnet sich unter Zugrundelegung des Atomgewichtes 120 für Uran zu 6.605, bei Uran = 240 zu 13.21, eine Zahl, mit welcher das Mittel aus obigen Versuchen 13.33 gut übereinstimmt.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 43, 259.

<sup>2)</sup> Krystallogr. Chemie 1855, S. 58.

<sup>3)</sup> Diese Berichte VII, 1133.

Der Umstand, dass die Dampfdichtebestimmungen des Urantetra-  
bromids und -chlorids als Atomgewichtszahl für das Element Uran  
240 ergaben, lässt die Annahme Mendelejeff's ausserordentlich an  
Berechtigung gewinnen; die Bestimmung der specifischen Wärme des  
metallischen Urans, mit welcher ich mich weiterhin zu beschäftigen  
gedenke, soll die definitive Entscheidung bringen.

Ich spreche am Schluss dieser Arbeit den Hrn. Hermann  
Reisenegger und Otto v. d. Pfordten meinen besten Dank für  
ihre gediegene und eifrige Unterstützung aus.

### 371. Th. Thomsen: Eine Berichtigung.

(Eingegangen am 15. August.)

In meiner letzten Notiz über das optische Drehungsvermögen  
haben durch einen Druckfehler 8 Zeilen einen unrichtigen Platz er-  
halten, wodurch meine Bemerkungen über die Landolt'schen Ver-  
suche zum Theil unverständlich geworden sind. Die Zeilen 21 — 28  
S. 1655, worin die Lösungen von Campher in Essigsäure, Alkohol  
und Dimethylanilin besprochen sind, gehören zur folgenden Seite  
(S. 1656) und sind unmittelbar nach der ersten Tabelle einzufügen.  
Uebrigens verweise ich auf die „Berichtigungen“ in diesem Hefte.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, 13. August 1881.

### 372. Ad. Claus: Zur Kenntniss des Dichinolins.

(Eingegangen am 16. August.)

Wie ich in einer früheren Notiz (diese Berichte XIV, 82) mitge-  
theilt habe, entsteht beim Erhitzen von salzsaurem Chinolin mit Anilin  
ohne Entwicklung von Ammoniak eine neue, feste, krystallinische  
Base, die, wie ich damals gleichfalls schon bemerken konnte, auch  
beim Erhitzen von salzsaurem Chinolin für sich allein oder mit Chi-  
nolin gebildet wird. Ich habe diese Reaktion in Gemeinschaft mit  
H. du Mesnil eingehender verfolgt und wir haben dabei gefunden,  
dass die entstehende Base nichts anderes ist, als das von Hrn.  
Williams (Chem. News 43, 145) durch Einwirkung von Natrium auf  
Chinolin erhaltene Dichinolin.

In der That nimmt also das Anilin an der Umsetzung selbst  
nicht Theil, begünstigt dieselbe aber insofern, als es aus einem  
Theil des Chinolinsalzes diese Base freimacht. Zur Gewinnung des  
Dichinolins verfährt man am besten in der Art, dass man salzsaures  
Chinolin — für sich allein, mit Anilin oder mit Chinolin — etwa

sechs bis acht Stunden lang auf 180—200° erhitzt, dann die beim Erkalten erstarrende Schmelze unter Zusatz von etwas Salzsäure in Wasser löst, die klare Lösung mit Kali übersättigt und das dabei ausgeschiedene, braune, mehr oder weniger schmierige Harz mit Wasserdämpfen so lange destillirt, bis alle flüchtigen Basen, Chinolin resp. Anilin, vertrieben sind: Es hinterbleibt so eine rothe, zähe, harzige Masse, die beim Erkalten vollkommen fest und bröcklig wird. Zu ihrer Reinigung fällt man ihre Lösung in einer verdünnten Säure mit Alkali fraktionirt aus und erhält so, wenn die zuerst ausfallenden schmierigen Produkte entfernt sind, einen reinen, hellgelben Niederschlag, welcher krystallinische Struktur zeigt; dieser wird, um alle anhängende anorganische Substanz zu entfernen, mit Aether aufgenommen und die nach dem Verdunsten des Aethers in unkrystallinischer Form zurückbleibende Substanz aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Die so erhaltenen, hellgelben Nadeln zeigen den constanten Schmelzpunkt von 114° C. (uncorr.), in vollständiger Uebereinstimmung mit der von uns nach Williams' Methode dargestellten Base, für welche bislang eine Schmelzpunktbestimmung nicht vorlag.

Da, wie uns andere Versuche gelehrt haben, das Dichinolin gegen Salpetersäure sehr beständig ist, so kann man das Rohprodukt auch dadurch reinigen, dass man dasselbe mit einem Ueberschuss von verdünnter Salpetersäure zur Trockne dampft, den Rückstand mit Wasser behandelt und die nur schwach roth gefärbte wässrige Lösung, nach dem Abfiltriren eines ungelöst bleibenden, braunschwarzen Harzes, mit Ammoniak fällt; es bedarf nur des einmaligen Umkrystallisirens des so erhaltenen Niederschlages aus verdünntem Alkohol, um die Substanz in lichtgelben Nadeln, constant bei 114° C. (uncorr.) schmelzend, zu erhalten. Das Dichinolin ist in Wasser so gut wie unlöslich, in Alkohol, Aether, Chloroform u. s. w. dagegen löst es sich leicht auf, doch scheidet es sich aus diesen Lösungsmitteln beim Eindunsten derselben nicht krystallinisch ab, sondern bleibt harzförmig zurück und nur aus verdünntem Alkohol, oder noch besser durch vorsichtiges Zusetzen von Wasser zu der heissen Lösung in absolutem Alkohol kann es in der oben beschriebenen Form von Krystallnadeln erhalten werden; in verdünnten Säuren löst es sich leicht und stets mit intensiv rother Farbe auf.

Die Analyse der bis zum constanten Gewicht getrockneten Krystalle der reinen Base liessen finden:

	I.	II.
C	83.23	83.55 pCt.
H	6.2	5.7 - ,

während die Formel  $C_{18}H_{14}N_2$  verlangt:

C	83.72 pCt.
H	5.42 -

Aus den roth gefärbten Lösungen der Base in Säuren konnten wir auf keine Weise ein krystallisirtes Salz erhalten; ja selbst beim Versetzen einer ätherischen Auflösung der Base mit einer ätherischen Lösung von Oxalsäure schied sich das Salz nicht in krystallisirtem Zustande, sondern in Form eines rothen Harzes ab. Wir haben uns daher auf die Darstellung und Untersuchung des Platindoppelsalzes vor der Hand beschränkt; dieses erhält man am besten rein, wenn man die alkoholische Lösung der Base mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt und mit Platinchlorid fraktionirt fällt. Nach Entfernung der ersten, braunroth gefärbten Fällungen entsteht aus dem Filtrat ein schön gelbrother, unter dem Mikroskop durchaus krystallinisch erscheinender Niederschlag. Derselbe ist wasserfrei, scheint durch Kochen mit Wasser Zersetzung zu erleiden und ist nicht unzersetzbar, sondern beginnt bei etwa 220° C. unter Aufblähen zu verkohlen. Die Analysen desselben ergaben folgende Zahlen:

C	46.30 pCt.
H	3.53 -
Pt	21.45—21.5 -

Diese Zahlen führen zu der erwarteten Formel des Platindoppelsalzes des Dichinolins:



welche verlangt:

C	46.51 pCt.
H	3.23 -
Pt	21.22 -

Von den merkwürdigen Platindoppelsalzen mit den wunderbaren Zusammensetzungen, wie sie in der Arbeit des Herrn Williams beschrieben und in dem Berichte des Chem. Cent.-Bl. (1881, 314) — wie es scheint, als besonders interessant — hervorgehoben sind, konnten wir beim Arbeiten mit der reinen Base, natürlich so lange die Fällung des Salzes in der Kälte geschah, keins beobachten, doch dürfte die Erklärung für die Resultate des Herrn Williams zum Theil wohl auch darin zu suchen sein, dass, wie er selbst constatirt, wenigstens die eine der von ihm untersuchten Basen über 3 pCt. Asche (aus kohlensaurem Kalk und Eisen bestehend) enthalten hat. Mit der Ausführung einer einzigen Verbrennung eines der Platindoppelsalze würde wohl eine andere Auffassung der Verbindungen gewonnen worden sein.

Unsere Versuche, die Molekulargrösse des Dichinolins durch Herstellung von Nitroderivaten zu constatiren, haben vor der Hand noch kein definitives Resultat ergeben, da die Einwirkung selbst concentrirter Salpetersäure nur sehr schwierig erfolgt. Ebenso sind unsere Versuche über die Oxydation des Dichinolins noch nicht zum Ab-

schluss gelangt. Die Ausbeuten an der dabei entstehenden, festen Säure sind im Ganzen sehr gering und die Reinigung derselben mit grossen Schwierigkeiten verknüpft. — Das Bleisalz der bei der Oxydation sich bildenden Säure, welches durch fraktionirte Fällung ganz rein in Form eines farblosen Niederschlages erhalten wurde, ergab bei der Analyse Zahlen, welche der Zusammensetzung des pyridindicarbonsauren Bleies entsprechen:

	Gefunden	Berechnet
C	22.20	22.58 pCt.
H	1.13	0.8 -
Pb	55.5—55.9	55.6 -

Ebenso gut stimmt eine Bestimmung des Silbersalzes auf die Formel:  $C_5H_3N(CO_2Ag)_2$ . Gefunden 56.79 pCt., berechnet 56.69 pCt. Silber. Dennoch müssen wir die Säure ihren Eigenschaften nach für nicht identisch mit der Pyridindicarbonsäure halten, vielmehr für ein Polymeres derselben, Dipyridintetracarbonsäure, ansprechen. In heissem Wasser ist die Säure leicht löslich und krystallisirt daraus in nadel-förmigen Kryställchen, welche bei  $96^\circ$  (uncorr.) schmelzen — doch möchten wir diese Zahl noch mit Vorbehalt geben; in Aether ist sie wohl schwerlöslich, doch durchaus nicht unlöslich und hinterbleibt beim Eindunsten dieser Lösung in Form eines gelben Harzes, welches beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser wieder die bei  $96^\circ$  schmelzenden Nadelchen giebt. — Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Freiburg i. Br., den 13. August 1881.

### 373. Emil Fischer und Otto Fischer: Darstellung des Triphenylmethans.

(Eingegangen am 16. August.)

Vor Kurzem beschrieb Hr. H. Schwarz (diese Berichte XIV, 1516) ein angeblich neues Verfahren zur Darstellung von Triphenylmethan aus Chloroform und Benzol mit Hilfe von Aluminiumchlorid, hat dabei jedoch übersehen, dass dasselbe längst bekannt ist.

Die Methode wurde vor 4 Jahren von den HH. Friedel und Crafts<sup>1)</sup> als ein treffendes Beispiel für die allgemeine Anwendbarkeit Ihrer schönen Synthesen angegeben.

Wir haben dieselbe bald nachher zur Darstellung grösserer Mengen des Kohlenwasserstoffs benutzt und unsere Erfahrungen aus-

<sup>1)</sup> Compt. rend. 1877, 1460. Jahresbericht 1877, 321.



fürlich mitgeteilt <sup>1)</sup>, weil das Triphenylmethan durch die Beziehungen zum Rosanilin inzwischen ein grösseres Interesse erhalten hatte.

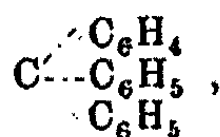
Unsere Angaben, welche nur als Ergänzung der kurzen Mittheilung von Friedel und Crafts dienen sollten, sind in jeder Beziehung zweckmässiger und vollständiger, als die Beobachtungen des Hrn. Schwarz, welcher z. B. die Bildung des Diphenylmethans ganz übersehen hat.

Die einzige neue, aber ziemlich nebensächliche Thatsache, welche Hr. Schwarz festgestellt hat, ist die Entstehung von kleinen Mengen Tetraphenyläthylen.

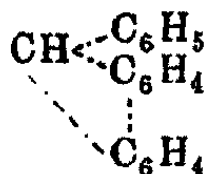
Die nachfolgende Beschreibung der Triphenylmethanderivate bringt ebenfalls fast nur bekannte Dinge, jedoch zum Theil in einer Form dargestellt, dass man ohne genauere Kenntniss der Literatur dieselben leicht für neue Beobachtungen des Hrn. Schwarz halten könnte.

Dies gilt von der Verbindung des Triphenylmethans mit Benzol, welche von Kekulé und Franchimont <sup>2)</sup> ausführlich genug beschrieben ist, ferner von der Umwandlung des Bromids durch Wasser in Carbinol, wodurch Hemilian <sup>3)</sup> das letztere zuerst erhielt und endlich von der Krystallform des Carbinols, welche vor Hrn. Rumpf an dem Präparate von Hemilian zuerst von Hintze <sup>4)</sup> untersucht und neuerdings von P. Groth <sup>5)</sup> nochmals genauer bestimmt wurde.

Den aus dem Bromid durch trockene Destillation entstehenden Kohlenwasserstoff  $C_{19}H_{14}$  betrachtet Hr. Schwarz noch immer als ein Diphenylphenylmethan



obschon seine Identität <sup>6)</sup> mit dem aus Fluorenalkohol entstehenden Diphenylphenylmethan



längst bekannt ist. Zu berichtigen ist ferner noch die Angabe des Hrn. Schwarz für den Siedepunkt des Triphenylmethans  $330^\circ$ .

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 194, 252. Jahresbericht 1878, 478 und Richter, Lehrbuch der organischen Chemie 1880, 705.

<sup>2)</sup> Diese Berichte V, 907.

<sup>3)</sup> Diese Berichte VII, 1206.

<sup>4)</sup> Diese Berichte VII, 1207.

<sup>5)</sup> Zeitschrift für Krystallographie V, 5, 1881.

<sup>6)</sup> E. und O. Fischer, diese Berichte XI, 613 und W. Hemilian, diese Berichte XI, 887.

Derselbe liegt nach Kekulé und Franchimont<sup>1)</sup> bei ungefähr 355°, was mit unseren Beobachtungen in Einklang steht. Genauer sind noch die Angaben von Crafts<sup>2)</sup>, welcher mit seinem neuen Luftthermometer den Siedepunkt des sogenannten Tetraphenylmethans 1—2° unter dem Siedepunkt des Quecksilbers fand.

Da das Tetraphenylmethan inzwischen als identisch mit dem Triphenylmethan erkannt worden ist, so gilt die Bestimmung von Crafts für das letztere selbst.

Was endlich die Darstellung des Triphenylcarbinols betrifft, für welche Hr. Schwarz die Zersetzung des Bromids mit Eisessig besonders empfiehlt, so wird dieselbe nach unseren Erfahrungen am bequemsten durch direkte Oxydation mit Chromsäure ausgeführt.

Man löst den Kohlenwasserstoff in der fünffachen Menge Eisessig und fügt unter Erwärmen auf dem Wasserbade allmählich einen Ueberschuss von Chromsäure zu, bis eine mit Wasser gefällte Probe sofort Krystalle abscheidet, welche beim Kochen nicht mehr schmelzen.

Die Oxydation ist bei Mengen von 10—15 g im Laufe von 1—1½ Stunden beendet. Durch Füllen mit Wasser erhält man 85—90 pCt. fast reines Carbinol.

#### 374. B. Brauner: Zur Frage über das Vorkommen und die Bildungsweise des freien Fluors.

(Eingegangen am 17. August.)

In neuester Zeit ist die Frage über die Existenz des Fluors in freiem Zustande von verschiedenen Chemikern berührt worden. Hr. Varenne<sup>3)</sup> erhielt bei der Behandlung des von ihm beschriebenen Ammoniumfluochromats mit Schwefelsäure ein eigenthümlich riechendes Gas, welches er für freies Fluor hält. Vor kurzer Zeit hat Hr. Löw<sup>4)</sup> die Ansicht ausgesprochen, dass das riechende Gas im Flusspath von Wölsendorf Fluor sei. Ohne auf die Frage einzugehen, ob das Gas wirklich Fluor ist oder nicht, will ich nur die Hypothese erwähnen, durch welche Hr. Löw die Entstehungsweise des Fluors zu erklären gesucht hat. Er nimmt an, dass es durch Zersetzen des im Fluorcalcium eingeschlossenen Ceriumfluorids entstanden ist, das sich durch Einwirkung der Hitze in Ceriumfluorür und Fluor gespalten

<sup>1)</sup> A. a. O.

<sup>2)</sup> Annal. de Chim. et Phys. 14, 409 ff. und Jahresbericht 1878, 67.

<sup>3)</sup> Varenne, Compt. rend. 91, 989; diese Berichte XIV, 106.

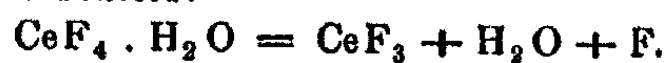
<sup>4)</sup> Löw, diese Berichte XIV, 1145.

hatte, ebenso wie Mangantetrachlorid in Mangandichlorid und freies Chlor zerfällt.

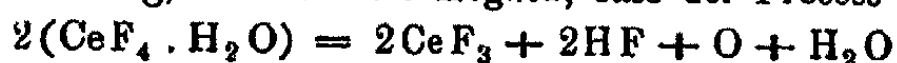
Untersuchen wir aber die Frage nach den Eigenschaften des Certetrafluorids, so sehen wir, dass eine solche Substanz niemals analysirt wurde, und über dieselbe bisher garnichts bekannt ist, ja nicht einmal das, ob sie überhaupt existirt. Es ist demnach kaum erlaubt, über die Zersetzung einer solchen Substanz zu sprechen, und sie ohne Weiteres zur Erledigung einer so wichtigen Frage heranzuziehen. Noch weniger kann das Certetrafluorid mit dem in wässriger Lösung oder in Verbindung mit Aether bekannten Mangantetrachlorid verglichen werden. Uebrigens ist auch bekannt, dass die meisten Flussspatharten nach Kennigott beim Glühen ihre Farbe verlieren, der Flusspath von Wölsendorf aber violett-schwarz ist und deshalb wahrscheinlich niemals auf eine höhere Temperatur erhitzt war.

Ich bin schon längere Zeit mit der Untersuchung einiger von den Peroxyden derivirenden höheren Fluoride beschäftigt gewesen, und habe einige davon in einer längeren, in den „Monatsheften für Chemie“ demnächst zu erscheinenden Abhandlung beschrieben. Doch für die vorliegende Frage sind nur zwei Verbindungen von Wichtigkeit, nämlich das Certetrafluorid,  $CeF_4 + H_2O$ , und sein Doppelsalz,  $3KF \cdot 2CeF_4 + 2H_2O$ . Näheres über die Darstellungsweise dieser Substanzen, genaue Analysen derselben, sowie ihre Bedeutung für das periodische System der Elemente, wird man an der besagten Stelle finden.

Wird das erstere Salz zur dunklen Rothgluth erhitzt, so hinterbleibt das niedere Fluorid:



Diese letztere Gleichung repräsentirt nur die thatsächliche (empirische) Zersetzung, und es wäre möglich, dass der Process nach:



verläuft, was zum Theil wenigstens auch der Fall ist, da zunächst flusssäurehaltiges Wasser entweicht. Aus diesem Grunde und ferner, weil ich von dem Gegenstande meiner Abhandlung nicht abschweifen wollte, habe ich in derselben die letztere Gleichung als Ausdruck der Zersetzung angenommen.

Doch erhitzt man das Certetrafluorid zuerst gelinde, um das Wasser auszutreiben, und nachher beim bedeckten Tiegel etwas stärker, so besitzt das jetzt im Tiegel befindliche Gas einen von der wasserfreien Flusssäure ganz verschiedenen, sehr charakteristischen Geruch. Derselbe ist dem Geruch des Chlors und der unterchlorigen Säure in so hohem Grade ähnlich, dass einige anwesende Chemiker, die über die wahre Natur der Substanz keine Ahnung hatten, in dem Gas entschieden Chlor zu erkennen meinten. Auch beim Erhitzen des Doppelfluorids,  $3KF \cdot 2CeF_4 + 2H_2O$ , tritt das-

selbe Gas auf. Aber diese beiden Substanzen sind nicht die einzigen, die beim Erhitzen dieses eigentümlich riechende Gas in Freiheit setzen, denn auch das von mir erhaltene wasserfreie Bleitetrafluorid und sein Doppelsalz mit Kaliumfluorid, deren Darstellungsweise ich erst später beschreiben will, geben beim Erhitzen ein Gas von ungemein starkem, chlorähnlichem Geruch, das, in grösserer Menge eingeathmet, auf die Respirationsorgane höchst nachtheilig wirkt. Das Bleitetrafluorid ist bräunlichgelb und verwandelt sich beim Erhitzen unter Verlust von Fluor in das gräulichweisse Bleidifluorid. Wird das entweichende Gas eingeathmet und wieder ausgeathmet, so beobachtet man die Bildung von weissen Rauchwolken von Flusssäure.

Ich will, da ich augenblicklich meine Versuche unterbrechen muss, später die Frage untersuchen, ob das chlorähnliche Gas Fluor sei oder nicht, und welchem Umstande dieser, von dem der Fluorwasserstoffsäure verschiedene, beim Erhitzen der vier besagten neuen Verbindungen auftretende Geruch zuzuschreiben ist. Wenn das Fluor überhaupt einige Zeit im freien Zustande existiren kann, so wird es nur durch ähnliche Prozesse, wie die oben erwähnten, zu erhalten sein.

Owens College, Manchester, Anfang August 1881.

### 375. B. Tollens und A. Loe: Ueber den Glycerinäther.

(Eingegangen am 17. August.)

Vor einer Reihe von Jahren haben von Gegerfeld<sup>1)</sup>, Linne-  
mann und v. Zotta<sup>2)</sup> und der Eine von uns<sup>3)</sup> unter dem Namen  
„Glycerinäther“ eine Flüssigkeit von der Zusammensetzung  $C_6H_{10}O_3$   
beschrieben, doch war die Constitution dieses Körpers trotz einiger  
Vermuthungen dunkel geblieben und wünschenswerth nähere Erfor-  
schung derselben.

Vor Kurzem ist nun von Emmerling und Wagner<sup>4)</sup> über eine  
Reihe von Versuchen berichtet, in denen sie den Alkohol des Ace-  
tons, das Acetol, freilich nur mit Wasser verdünnt, mit Wahrschein-  
lichkeit erhalten, jedoch mit grossen Schwierigkeiten gekämpft haben,  
und als hervorragende Eigenschaft des Acetols geben sie die Fähig-  
keit an, aus Fehling'scher Lösung Kupferoxydul nach Art der Gly-  
cosen zu reduciren, welche Eigenschaft auch Breuer und Zincke<sup>5)</sup>

<sup>1)</sup> Diese Berichte IV, 919.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm., Suppl. VIII, 257.

<sup>3)</sup> Diese Berichte V, 68.

<sup>4)</sup> Ann. der Chemie 204, 27.

<sup>5)</sup> Diese Berichte XIII, 635.

an den von ihnen hergestellten Estern des Acetols oder Acetylcarbinols beobachtet haben.

Der Glycerinäther  $C_6H_{10}O_3$  kann der Zusammensetzung nach als ein durch Wasserabspaltung entstandener Aether des Acetols  $C_3H_6O_2$  betrachtet werden, und dies hat den Einen von uns veranlasst, sich dem Stadium des Glycerinäthers wieder zuzuwenden und die von Emmerling und Wagner beobachtete Reaktion gegen Fehling'sche Lösung an einer von der früheren Arbeit her aufbewahrten Probe Glycerinäther zu versuchen. In der That gelang sie in auffallender Weise, denn einige Tropfen Glycerinäther gaben, in Wasser gelöst und mit Kupfervitriol und Natron versetzt schon in der Kälte bald roth werdendes Kupferoxydul.

Mit verdünnter Salzsäure gab der Glycerinäther beim Kochen einen stechenden und mit Natron einen krausemünzähnlichen Geruch.

Um grössere Mengen Glycerinäther zu bekommen, habe ich (T.) das früher von mir benutzte Material, nämlich den Rückstand vom Rectificiren des aus Oxalsäure, Glycerin und etwas Salmiak erhaltenen rohen Allylkohols benutzt, und zwar einen mir freundlichst vor längeren Jahren von L. Henry geschickten derartigen Rückstand. Ausschütteln dieses mit Pottasche gesättigten Materials mit Aether, Abdestilliren des ätherischen Auszuges und häufiges Fraktioniren des Rückstandes vom Abdestilliren lieferte neben niederen und höheren Produkten eine bei  $170-180^\circ$  siedende Flüssigkeit, welche die beschriebene Reaktion ebenso deutlich wie das früher erhaltene Präparat zeigte.

Um den Glycerinäther leichter zu erhalten, haben wir darauf Glycerin mit 2 pCt. Salmiak bei höherer Temperatur destillirt und in der That das gesuchte Produkt in etwas grösseren Mengen gewonnen.

Das zwischen  $220$  und  $270^\circ$  (Thermometer in der Flüssigkeit) erhaltene, stark nach Acrolein riechende, sauer reagirende Destillat wurde mit Pottasche neutralisirt und unter Einleiten von Wasserdampf das flüchtige abdestillirt, worauf Pottasche aus diesem Destillate eine an die Oberfläche sich begebende ölarartige Schicht abschied. Diese wurde mit Pottasche getrocknet und gab beim Fraktioniren neben unter  $100^\circ$  sowie sehr hoch siedenden braunen Produkten Fraktionen, deren Siedepunkt von  $160-200^\circ$  sich erhob, und von welchen nach mehreren Destillationen die grösste Menge zwischen  $167$  und  $175^\circ$  (besonders gegen  $170^\circ$ ) überging.

Diese Flüssigkeit war augenscheinlich der Glycerinäther, sie zeigte die früheren Eigenschaften, mischte sich mit wenig Wasser<sup>1)</sup>, schied

<sup>1)</sup> Der Eine von uns hat s. Z. angegeben, dass der Glycerinäther sich mit Wasser mischt, nach Linnemann und Zotta ist er dagegen erst in 20 Theilen Wasser löslich, letztere Angabe deutet auf ein anderes oder ein gemengtes Produkt (s. a. v. Gegerfeld l. c. S. 920).

jedoch mit mehr Wasser wenige ölige Tropfen ab und gab bei den Analysen stets etwas zu viel Kohlenstoff (56—57 pCt.); als wir den Aether jedoch mit so viel Wasser, wie erforderlich, um das Oel abzuscheiden, versetzt, letzteres entfernt und darauf mit Pottasche aus der wässerigen Lösung das darin enthaltene wieder abgeschieden hatten, mischte sich der wieder gewonnene Aether klar mit jeder Menge Wasser, und es gab die bei 170—173° siedende Fraktion bei der Analyse genau auf die Formel  $C_6H_{10}O_3$  passende Zahlen. (Gef. C 55.62 und 55.41 pCt., H 7.91 und 7.82 pCt.; berechnet C 55.38, H 7.69 pCt.)

Auffallend gering und zuweilen nicht zu bemerken war die Reduktionsfähigkeit dieses Liquidums gegen alkalische Kupferlösung, grösser war diejenige der niedrigeren Fraktionen, z. B. 160 — 165°, aber alle Produkte wurden sofort sehr stark reducierend, als wir sie mit etwas verdünnter Salzsäure einige Augenblicke erwärmten, und alkalische Kupfer-, Silber- und Wismuthlösungen zeigten dann mit diesem Reaktionsprodukt die Erscheinungen einer Glycoselösung, und auch Natronlauge bewirkte Gelbfärbung. Es ist also der Glycerinäther selbst nicht (oder wenig) reducierend, erlangt jedoch diese Eigenschaft durch Erwärmen mit verdünnter Säure und zeigt also z. B. das Verhalten des Rohrzuckers, welcher erst nach dem Invertiren reducirt.

Eine andere Eigenschaft besitzt der Glycerinäther und zwar ebenfalls wenig vor, dagegen stark nach dem Erhitzen mit Säure, nämlich die Eigenschaft, mit Jodlösung und Natronlauge Jodoform zu geben. Diese besonders von Lieben<sup>1)</sup> sowie von Krämer studirte Reaktion deutet, wie Lieben dies näher ausführt, auf die Gegenwart der Gruppe

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C} \end{array}$$
 in der betreffenden Substanz, wobei die mit

dem Methyl verbundenen Atome leicht oxydirbar sein müssen. Speciell die Ketone sind durch die Eigenschaft, Jodoform zu liefern, ausgezeichnet, wie u. A. Lieben am Aceton, und Krämer<sup>2)</sup> an verschiedenen anderen Ketonen nachgewiesen haben, und das

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CO} \\ | \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$$
 Acetol wird folglich die Reaktion ebenfalls geben. Jedenfalls deutet die bezeichnete Reaktion in Gemeinschaft mit der Reaktion gegen alkalische Kupferlösung darauf, dass auch in dem Glyce-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. Suppl. VII, 218, 377.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIII, 1005.

rinäther derartige Gruppen vorhanden sind, und nimmt man den Umstand zur Hilfe, dass er wahrscheinlich nicht nach Art der ungesättigten Verbindungen, z. B. des sehr energisch sich mit Brom verbindenden Allylkohols, Brom addirt<sup>1)</sup>, also wohl keine doppelte Kohlenstoffbindung enthält, so gelangt man zu der Vermuthung,

dass die Constitution des Glycerinäthers

$$\begin{array}{ccc} \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 \\ | & & | \\ \text{C O} & & \text{C O} \\ | & \text{--- O ---} & | \\ \text{CH}_2 & & \text{CH}_2 \end{array} \text{ oder}$$

$\begin{array}{ccc} \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 \\ | & & | \\ \text{C} & \text{--- O ---} & \text{C} \\ | & & | \\ \text{CH}_2 & \text{--- O ---} & \text{CH}_2 \end{array}$  sei, und dass derselbe der Aether des Acetols sein kann.

In wässriger Lösung giebt das jetzt erhaltene Produkt mit Brom zwar sofort ölige Abscheidung, aber kaum Erwärmung, und das Produkt ist stets roth gefärbt. Der Glycerinäther giebt im trocknen Zustande mit Brom starke Reaktion, aber auch starke sofortige Entwicklung von Bromwasserstoff.

Wir haben gesucht, die Constitution des Glycerinäthers weiter durch Zersetzung desselben zu ergründen, doch bis jetzt nur mit theilweisem Erfolg, so ist es uns bis jetzt nicht gelungen, durch Erhitzen mit Essigsäure, Essigsäure und Salzsäure, Essigsäure-Anhydrid, Benzoesäure mit Salzsäure die Essigsäure- oder Benzoesäureester des Acetols zu erhalten, ebensowenig wollte es uns bis jetzt gelingen, durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure ein greifbares Produkt ausser etwas braunem Oel und bei 165—170° siedendem (wohl unzersetzten) Glycerinäther zu bekommen. Mit Natriumamalgam in mit Schwefelsäure versetzter Lösung wird jedoch beim nachherigen Abdestilliren ein alkoholisch und acetonartig riechendes Produkt vom Siedepunkt 58—70° erhalten, mit dessen Untersuchung wir beschäftigt sind.

Das in dem Rohprodukt enthaltene, durch Wasser abtrennbare Oel hält gegen 5 pCt. Chlor, ist sehr kohlenstoffreich und wohl ein Gemenge von Chlorhydrin und einem Condensationsprodukte des Acroleins, es enthält kein Phenol, giebt jedoch mit Bromwasser eine ölige Abscheidung.

Wir sind beschäftigt, den Glycerinäther weiter zu untersuchen und möchten darauf aufmerksam machen, dass, wenn sich die oben angegebene Constitution bestätigt, wichtige Schlüsse zu ziehen sein

<sup>1)</sup> Diese Berichte V, 70.

werden, denn die Reaktion der Bildung von Acetonderivaten aus Glycerin verlangt Hydroxylwanderungen, sie ist analog der Umwandlung von Glycol in Aldehyd, analog der Bildung von Lävulinsäure aus Zucker, endlich analog den bei den Zuckergährungen stattfindenden Umlagerungen.

### 376. B. Tollens: Notiz über einige Aldehyd- und Jodoformreaktionen.

(Eingegangen am 17. August.)

Bei Gelegenheit der obigen Untersuchungen über Glycerinäther habe ich einige andere Reaktionen ausgeführt, über welche ich später genauer berichten werde.

a) Bei Gelegenheit der Reduktion von alkalischen Kupferlösungen habe ich gefunden, dass, wie Acetaldehyd<sup>1)</sup>, auch andere Aldehyde der Fettreihe, besonders auch Chloral diese Reaktion sehr lebhaft zeigen, jedoch nicht die aromatischen Aldehyde wie Bittermandelöl und Salicylaldehyd. Ferner habe ich gefunden, dass die als charakteristisch für die Aldehyde geltende Reaktion gegen ammoniakalische Silberlösung häufig recht unempfindlich ist, dass sie jedoch sofort eintritt, sobald etwas fixes Alkali hinzugesetzt wird.

b) Bei Gelegenheit der Jodoformreaktion habe ich gefunden, dass Lävulinsäure, als Ketonsäure, wie zu erwarten, mit ausnehmender Leichtigkeit die Jodoformreaktion zeigt. Ebenso wie beim Aceton tritt die Reaktion augenblicklich in der Kälte ein, wenn man einer sehr verdünnten Lävulinsäurelösung Jodjodkaliumauflösung und Natronlauge hinzusetzt, und zwar wird das Jodoform in sehr kleinen, kristallinischen Körnchen oder Massen abgeschieden, welche durch Kochen mit Wasser theilweise in schöne, mikroskopische Sterne umgewandelt werden.

Man benützt hierzu am besten eine Lösung von Jod in Jodkalium<sup>2)</sup>, z. B. 15 g Jod, 15 g Jodkalium, 30 g Wasser; von dieser Lösung und von Natronlauge setzt man der zu prüfenden Flüssigkeit abwechselnd einige Tropfen zu, so dass sie zuerst gelb und nachher eben farblos wird.

Isopropylalkohol und Milchsäure geben die Reaktion um ein wenig langsamer, denn einige Tropfen in 5 ccm Wasser trüben sich mit Jodlösung und Natronlauge erst nach 3—4 Sekunden, der Nieder-

<sup>1)</sup> Magnes-Lahens Journal de Pharm. Bd. 27, S. 87.

<sup>2)</sup> Siehe Hilger, Ann. Chem. Pharm. 195, 316; Krämer, diese Berichte XIII, 1005.



schlag ist aber grösser krystallisirt und bildet schöne, mikroskopische, blumenartige Gebilde.

c) Wie mit Alkalien <sup>1)</sup> liefert Zucker auch mit Säuren flüchtige Substanzen, welche alkalische Kupferlösungen reduciren, so besitzen die Destillate, welche man erhält, falls man die Darstellung der Lävulinsäure in einer Retorte ausführt, diese Eigenschaft in hervorragendem Maasse.

Ferner zeigt diese Flüssigkeit die V. Meyer'sche Aldehydreaktion, d. h. Röthung einer mit schwefligen Säure entfärbten Fuchsinlösung, und weiter sehr starke Jodoformbildung mit Jod und Natron.

Beim Destilliren dieser Flüssigkeit geht die Hauptmenge der reducirenden Substanz zuerst über, die später destillirenden Antheile sind jedoch ebenfalls, wenn auch weniger mit dieser Eigenschaft begabt. Aus den ersten Fraktionen kann man mit kohlensaurem Kalium Oeltropfen fällen, und aus allen scheidet Schwefelwasserstoff knoblauchartig riechende Substanzen ab, welche als Trübung und Oeltröpfchen auftreten.

Augenscheinlich sind Aldehyde in der Reaktion der Erhitzung von Zucker mit Säure entstanden und zwar, wie es scheint, mehrere, ob unter diesen auch Formaldehyd vorhanden ist, war mir bis jetzt nicht möglich zu entscheiden.

Agricultur-chemisches Laboratorium in Göttingen.

### 377. Dr. Chas. O. Curtman: Natriumkobaltnitrit als Reagens auf Kalium.

(Eingegangen am 18. August.)

Setzt man zu einer gesättigten Lösung von salpetrigsaurem Natrium (das frei von Schwefelsäure sein muss) genügend Essigsäure zur schwach sauren Reaktion und dann salpetersaures Kobaltoxydul, (etwa ein Zehntel des gelösten salpetrigsauren Natriums) so erhält man eine dunkelgelbporpurne, klare Flüssigkeit (Natriumkobaltnitrit). Wird diese Flüssigkeit einer concentrirten Lösung eines Kaliumsalzes zugesetzt, so bildet sich augenblicklich der wohlbekannte gelbe Niederschlag des Kaliumkobaltnitrits, der zur Trennung des Kobalts von Nickel so oft in Anwendung kommt. Bei verdünnten Lösungen erfordert die Fällung etwas Zeit und ist bei starken Verdünnungen sogar nach mehreren Stunden noch nicht beendigt. — Alle Bedingungen und Cautelen, die bei der Trennungsmethode des Kobalts von Nickel

<sup>1)</sup> Emmerling und Loges in Pflüger's Archiv für Physiologie Bd. 28, 1881, S. 184.

mittelet Kaliumnitrits zu beobachten sind, müssen selbstverständlich auch hier eingehalten werden. Ausser Kalium werden auch Ammon, Rubidium und Caesium gefällt. — Dagegen entsteht keine Fällung von Lithium, Baryum, Strontium, Calcium oder Magnesium und lässt sich Kalium in Gegenwart dieser Basen direkt nachweisen. Auch ist es meistens nicht nöthig, das Kaliumsalz in dasjenige einer anderen Säure umzuwandeln, da die Reaktion in gleicher Weise eintritt bei schwefelsaurem, phosphorsaurem, salpetersaurem, essigsäurem oder chlorwasserstoffsäurem Kalium — Jodkalium muss vermieden werden, da die Ausscheidung des Jods die Erkennung stört.

Ob sich die Methode zu quantitativen Bestimmungen eignet, ist, obgleich wahrscheinlich, noch nicht durch genügende Versuche festgestellt.

Saint-Louis, Mo.

### 378. H. Wichelhaus: Zur Kenntniss des Farbstoffs aus Dimethylanilin und Chloranil.

[Mittheilung aus dem Technologischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 19. August.)

Die Natur des blau-violetten Farbstoffs, welcher aus Dimethylanilin durch Einwirkung von Chloranil in der durch Patentbeschreibung von Meister, Lucius und Brüning mitgetheilten <sup>1)</sup> Weise erhalten wird, ist noch nicht aufgeklärt.

Was die Darstellung betrifft, so können nicht nur die beiden Hauptbestandtheile des Chloranils, Trichlorchinon und Tetrachlorchinon im reinen Zustande mit gleichem Erfolge benutzt werden, sondern es bildet auch Bichlornaphtochinon, mit Dimethylanilin erhitzt, ein ganz ähnliches Blau.

Obwohl die Zahlen, die bei Analysen der mit reinen Materialien hergestellten Producte erhalten wurden, bisher zum Beweise nicht ausreichen, so sprechen doch folgende Beobachtungen für die Identität der mit den genannten 3 Chlorchinonen erhaltenen Farbstoffe.

Die in der einen oder anderen Weise hergestellten Producte lassen sich durch Zinn- und Salzsäure unter den gleichen Erscheinungen reduciren und liefern eine Base von der Formel  $C_{16}H_{20}N_2$ .

Die Reduction wird zweckmässig in alkoholischer Lösung vorgenommen. Man kocht am Rückflusskühler bis zu völliger Entfärbung, macht nach dem Ausfällen des Zinns alkalisch und gewinnt das basische Product durch Ausschütteln mit Aether. Dasselbe färbt sich an

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 212 und 2100.

der Luft wieder blau; doch sind es nur Spuren von Farbstoff, die sich in dieser Weise bilden. Man löst zur Entfernung des Blaus in absolutem Aether und erhält so eine farblose, aus Alkohol in glänzenden Blättchen krystallisierende Base, die bei  $173^{\circ}$  schmilzt, in Wasser unlöslich ist, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heissem Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

	Gefunden					Berechnet für $C_{16}H_{20}N_2$
	I	II	III	IV	V	
C	79.71	79.74	79.87	—	—	80.00 pCt.
H	8.39	8.61	8.56	—	—	8.33 -
N	—	—	—	11.93	11.90	11.67 -

Das salzsaure Salz, durch Einleiten gasförmiger Salzsäure in die ätherische Lösung der Base erhalten, bildet farblose Krystalle, welche an der Luft zu einem Syrup zerfließen, beim Trocknen im Wasserbade bereits wieder blau werden und mit Platinchlorid ein in feinen Nadeln krystallisierendes Doppelsalz liefern, dessen Zusammensetzung zu der Formel  $C_{16}H_{20}N_2 \cdot 2 HCl, PtCl_4$  passt:

	Gefunden	Berechnet für
		$C_{16}H_{20}N_2 \cdot PtCl_4H_2$
C	29.65	29.40 pCt.
H	3.70	3.36 -
N	—	— -
Cl	—	— -
Pt	30.23	30.32 -

Andere Salze konnten nicht krystallisiert erhalten werden.

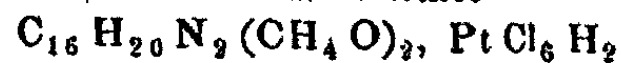
Eine Base  $C_{16}H_{20}N_2$ , die in der beschriebenen Weise entsteht, lässt sich am einfachsten als Condensationsproduct des Dimethylanilins auffassen; denn:  $2 C_6H_5N(CH_3)_2 - H_2 = C_{16}H_{20}N_2$ .

Das weitere Verhalten der Base macht es wahrscheinlich, dass ein vierfach methylierter Körper  $C_{12}H_{18}(CH_3)_4N_2$  vorliegt. Mit Jodmethyl erhält man nämlich schon bei gewöhnlicher Temperatur eine Verbindung, deren Zusammensetzung der Formel  $C_{16}H_{20}N_2 \cdot 2 CH_3J$  entspricht.

	Gefunden	Berechnet für
		$C_{16}H_{20}N_2 \cdot 2 CH_3J$
C	40.54	41.22 pCt.
H	5.39	4.96 -

Dieses Jodmethylat ist leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol und lässt sich aus absolutem Alkohol umkrystallisieren; es liefert weder beim Versetzen mit Kalihydrat, noch beim Destillieren über festem Kali eine neue, methylierte Base. Mittelst feuchten Silberoxyds erhält man daraus eine stark alkalisch reagierende Flüssigkeit, welche, zur

Trockne verdampft, mit Begierde Kohlensäure anzieht, ohne jedoch krystallisirbare Salze zu liefern. Das Chloroplatinat dieser neuen Base enthielt 27.40 pCt. Pt, während die Formel



27.61 pCt. Pt verlangt.

Auch Jodäthyl wirkt auf die Base  $C_{16}H_{20}N_2$  ein, aber erst bei höherer Temperatur.

Darnach kann die Formel  $C_{12}H_8(CH_3)_4N_2$  wohl angenommen werden; da diese aber gleichmässig für viele Isomeren gilt, so bleibt die Constitution der Base noch weiter aufzuklären.

Auch denke ich die Untersuchung des Farbstoffs fortzuführen, da Hr. Dr. Greiff, welcher vor 2 Jahren eine Mittheilung über den Gegenstand veröffentlichte<sup>1)</sup>, mir mitgetheilt hat, dass er gegenwärtig nicht in der Lage sei, die Sache wissenschaftlich zu verfolgen.

### 379. C. Forst und Chr. Böhringer: Ueber Hydrochinidin (Hydroconchinin).

(Eingegangen am 22. August.)

In weiterer Verfolgung unserer früheren Versuche über die Einwirkung von übermangansaurem Kali auf Chinaalkaloide<sup>2)</sup> haben wir jetzt auch das Chinidin (Conchinin von Hesse) nach dieser Richtung zu untersuchen begonnen, indem wir unser Hauptaugenmerk auf die Isolirung eines möglicher Weise in den Reaktionsprodukten vorhandenen neuen Alkaloïds richteten. Unsere Bemühungen sind nicht ohne Erfolg geblieben; es gelang die Reindarstellung eines dem Chinidin in seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften ungemein nabekommenden, noch nicht beschriebenen Alkaloïds, welches wir aus weiter unten erörterten Gründen einstweilen Hydrochinidin nennen wollen.

Wir erhielten dasselbe aus dem krystallisirten Chinidin des Handels, welches sowohl nach Schmelzpunkt ( $168^{\circ}$ ) als auch nach seinen sonstigen Eigenschaften, z. B. nach der Jodkaliumprobe (Hesse, Ann. d. Chem. Bd. 176, S. 323) als rein betrachtet werden musste.

Die Bedingungen der Oxydation waren nahezu dieselben, wie die früher für Cinchonin und Cinchonidin innegehaltenen; es wurde besonders darauf geachtet, dass die Mischung jederzeit saure Reaktion zeigte. Die weitere Behandlung der Reaktionsprodukte war nahezu dieselbe, wie die für das Hydrocinchonidin angewandte. Aus der alkoholischen, nöthigenfalls mit etwas Thierkohle entfärbten Lösung

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 1610.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIV, 486 u. 1266.

schieden sich nach einigen Tagen kleine Nadeln ab, welche sich nach und nach zu Krusten vereinigten und in eine syrupöse Lauge eingebettet blieben. Letztere besteht wahrscheinlich hauptsächlich aus einem durch die Oxydation gebildeten Uebergangsprodukt, dessen nähere Untersuchung einstweilen unterlassen wurde, ebenso wie diejenige des zu erwartenden dem Chitenin entsprechenden Körpers, da Skraup <sup>1)</sup> deren Studium sich vorbehalten hat. Nur so viel sei bemerkt, dass auch hier nach dem Wiederansäuern des mit Natronlauge alkalisch gemachten Filtrats mit Schwefelsäure und Destillation im Dampfstrom eine flüchtige Säure resultirte, die Silbernitratlösung reducirte und nach Analyse des Baryumsalzes unzweifelhaft Ameisensäure ist. (Ba berechnet 60.35 pCt., gefunden 60.11 pCt.).

Die oben erwähnten Krystallkrusten wurden durch Absaugen und Waschen mit Aether-Weingeist von der syrupartigen Lauge befreit, und lieferten nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Weingeist mit Leichtigkeit die neue Base in vollkommen reinem Zustande. So erhalten bildet das Hydrochinidin dünne, prismatische Nadeln, welche in kaltem Weingeist leicht und in heissem sehr leicht löslich sind. Aus der Lauge genommen, bemerkt man an den Krystallen schon nach wenigen Stunden deutliche Zeichen von Verwitterung, da dieselben  $2\frac{1}{2}$  Moleküle Krystallwasser enthalten, das schon bei gewöhnlicher Temperatur zum grossen Theil entweicht.

(Berechnet für  $C_{20}H_{26}N_2O_2 + 2\frac{1}{2}H_2O = 12.13$  pCt., gefunden 12.94 pCt.  $H_2O$ .)

Die Verbindung löst sich ziemlich schwer in Aether und scheidet sich bei dessen Verdunstung in Form von dicken, anscheinend rhombischen Tafeln aus. Die alkoholische Lösung reagirt alkalisch und wird durch Säuren vollkommen neutralisirt, damit gut krystallisirende Salze bildend. Die Base ist optisch aktiv und dreht die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts, ungefähr wie Chinidin. Sie zeigt, in überschüssiger, sehr verdünnter Schwefelsäure gelöst, stark blaue Fluorescenz und giebt in alkoholischer Lösung mit Chlorwasser und Ammoniak dieselbe grüne Färbung wie Chinin und Chinidin. Die durch Zusatz einiger Tropfen Kaliumpermanganatlösung in der schwefelsauren Lösung der Base hervorgebrachte Röthung bleibt bei niedriger Temperatur sehr lange bestehen. Der Schmelzpunkt ist nur sehr wenig von demjenigen des Chinidins verschieden und wurde als bei  $166-167^\circ$  liegend gefunden.

Von Salzen haben wir bis jetzt die folgenden genauer untersucht: Saures Platinsalz,  $C_{20}H_{26}N_2O_2(HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$ . Man erhält es durch Vermischen der erwärmten Lösung des Hydrochinidins in verdünnter überschüssiger Salzsäure mit Platinlösung; beim Erkalten

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 1111.

der Mischung scheidet es sich meist in kurzen, orangefarbenen Nadelchen ab (berechnet für 2 Moleküle Krystallwasser 4.65 pCt.; gefunden 5.04 pCt. und 5.09 pCt.; berechnet für Pt = 25.45 pCt.; gefunden 25.10 pCt. und 25.09 pCt.).

Hydrojodat,  $C_{20}H_{26}N_2O_9 \cdot HJ$ . Das Salz ist wasserfrei und stellt breite, weisse, seitlich gestreifte Nadeln dar, welche in kaltem Wasser sehr schwer löslich sind. (Berechnet für J = 27.97 pCt.; gefunden 27.48 pCt. und 27.75 pCt.)

Sulfat,  $2(C_{20}H_{26}N_2O_9)SO_4H_2 + 12H_2O$ . Man erhält diese Verbindung in dicken, flächenreichen Krystallen durch Verdunsten der durch Neutralisation mit verdünnter Schwefelsäure erhaltenen wässrigen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur; aus der Lösung genommen, tritt an denselben bald sichtbare Verwitterung ein (berechnet 22.36 pCt.; gefunden 23.08 pCt. Krystallwasser).

Das Hydrochlorat krystallisirt in kurzen Nadeln, welche in kaltem Wasser leicht löslich sind; ähnlich verhält sich das neutrale Tartrat, während das Bitartrat in Wasser schwerer löslich ist.

Die vorstehend mitgetheilten Thatsachen im Verein mit den analytischen Resultaten der bis jetzt untersuchten Salze sprechen mit grosser Wahrscheinlichkeit für die Formel  $C_{20}H_{26}N_2O_9$ , wonach also das neue Alkaloïd zum Chinidin in derselben Beziehung steht, wie das Cinchotin zum Cinchonin und wie das von uns vor Kurzem beschriebene Hydrocinchonidin zum Cinchonidin. Da nun nach vorläufigen, noch nicht zum Abschluss gelangten Versuchen auch aus Chinin bei analoger Behandlung mit Kaliumpermanganat ein entsprechendes Alkaloïd zu resultiren scheint, über das wir in Bälde zu berichten hoffen, so liegt die Folgerung sehr nahe, die bei der beschriebenen Behandlung erhaltenen Basen als durch die Oxydation erzeugt zu betrachten, indem es gewiss in hohem Grade auffallend erscheinen müsste, dass in allen vier zum Theil so vielfach studirten Alkaloïden von allen Forschern bisher die Begleiter übersehen sein sollten. Wir glauben indessen, mit Berücksichtigung auch der neuesten Mittheilung von Hesse<sup>1)</sup>, dass noch weitere Versuche nöthig sein dürften, um die Frage endgültig zu entscheiden, und haben zu diesem Zweck in verschiedener Richtung und auf breitester Basis, mit Anwendung grosser Mengen systematisch vorbereiteter Materialien neue Versuchsreihen begonnen, um den Gegenstand definitiv aufzuklären; was um so wichtiger wird, als derselbe in jedem Falle, wie auch die Lösung ausfallen möge, ein hervorragendes Interesse darbietet.

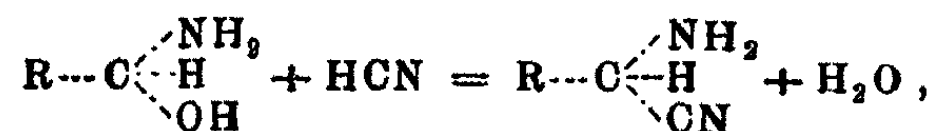
Fabbrica Lombarda di prodotti chimici, bei Mailand, 13. August 1881.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 1688.

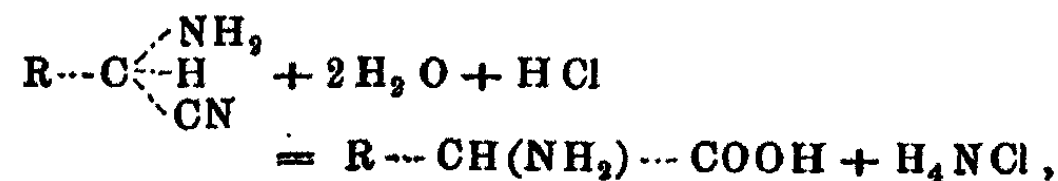
380. Ferd. Tiemann: Ueber die Darstellung von Amidosäuren aus den Cyanhydrinen von Aldehyden und Ketonen.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCLXII; vorgetragen vom Verf.)

Vor einiger Zeit habe ich mitgeteilt<sup>1)</sup>, dass bei der Einwirkung von Ammoniak auf die Cyanhydrine von Aldehyden Nitrile von Amidosäuren entstehen, welche sich durch Verseifen leicht in die entsprechenden Amidosäuren umwandeln lassen. Es werden auf diesem Wege dieselben Amidosäuren gebildet, welche man auch durch Digestion von Aldehydammoniaken mit Blausäure und Salzsäure darstellen kann. Ich habe in der angezogenen Mittheilung erwähnt, dass die letztere, von Strecker aufgefundene Reaction unzweifelhaft nach den durch die folgenden allgemeinen Formeln ausgedrückten Gleichungen verlaufe:



und



dass aber die Strecker'sche Reaction noch nicht in ihre einzelnen, durch die vorstehenden Gleichungen versinnlichten Phasen zergliedert sei. Der letztere Ausspruch bedarf der Berichtigung, und ich freue mich, hervorheben zu können, dass der von mir als unzweifelhaft angenommene Verlauf der Strecker'schen Reaction durch Arbeiten, welche E. Erlenmeyer<sup>2)</sup> im Verein mit einigen seiner Schüler ausgeführt hat, bereits vor einiger Zeit eine experimentelle Bestätigung gefunden hat. Ich hatte die fraglichen Abhandlungen übersehen, als ich die vorläufige Mittheilung „über aromatische Amidosäuren“ für diese Berichte niederschrieb.

Die von E. Erlenmeyer und O. Sigel<sup>3)</sup> mit dem Oenantholammoniak und die von E. Erlenmeyer und S. C. Passavant<sup>4)</sup> mit dem Aethylaldehydammoniak angestellten Versuche haben aber auch ergeben, dass die bei der Einwirkung von Blausäure auf die Ammoniakverbindungen der aliphatischen Aldehyde entstehenden, nach

der allgemeinen Formel  $\text{R} \cdots \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NH}_2 \\ \text{---} \text{H} \\ \diagdown \text{CN} \end{array}$  zusammengesetzten Amido-

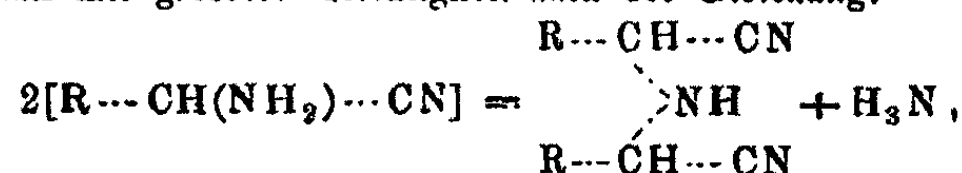
<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 381.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. CLXXVI, 341; CLXXVII, 111 und CC, 120.

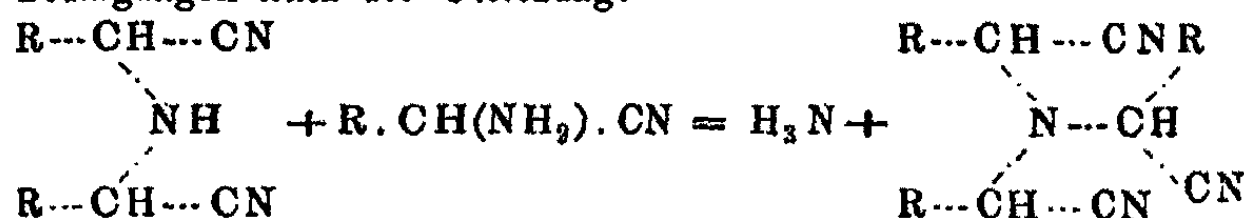
<sup>3)</sup> loc. cit.

<sup>4)</sup> loc. cit.

nitrile sehr unbeständige Körper sind, welche sich unter Austritt von Ammoniak mit grösster Leichtigkeit nach der Gleichung:



zu sogenannten Imidonitrilen zersetzen, und dass die letzteren bei dem Zusammentreffen mit weiteren Mengen von Amidonitril unter geeigneten Bedingungen nach der Gleichung:



sich noch weiter zu condensiren vermögen. E. Erlenmeyer und S. C. Passavant haben gezeigt, dass ein von F. Urech<sup>1)</sup> bei dem Versetzen eines Gemisches von Aethylaldehydammoniak und Cyankalium mit Salzsäure erhaltener, nach der Formel  $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3$  zusammengesetzter Körper das von dem Aethylaldehyd sich ableitende Imidonitril ist. Dieselben Forscher haben ferner dargethan, dass eine Hydrocyanaldin genannte Substanz, welche Adolf Strecker<sup>2)</sup> bei längerem Stehenlassen eines angesäuerten Gemisches aus Aethylaldehydammoniak und Blausäure erhalten hat, ein nach der Formel  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_4$  zusammengesetztes, im Sinne der zuletzt angeführten Gleichung entstandenes Condensationsproduct aus dem sich vom Aethylaldehyd ableitenden Amido- und Imidonitril ist.

Die Imidonitrile sind durch Verseifen mit Salzsäure bei Innehaltung bestimmter Bedingungen in die entsprechenden Imidosäuren überzuführen; der Einwirkung concentrirter Salzsäure bei höherer Temperatur ausgesetzt, zerfallen sie, wie es scheint allgemein, in Blausäure, den Aldehyd, aus welchem sie entstanden sind, und Amidonitrile. Unter den angeführten Bedingungen werden die erwähnten, zunächst gebildeten Spaltungsproducte der Imidonitrile alsbald theilweise oder ganz weiter zersetzt, die Blausäure wird in Ammoniak und Ameisensäure, die Aldehyde werden in Aldehydharze und die Amidonitrile in Amidosäuren und Ammoniak umgewandelt. Aus den fertig gebildeten Imidosäuren lassen sich die entsprechenden Amidosäuren nur schwierig abspalten; Erlenmeyer und Sigel<sup>3)</sup> haben aus der sich vom Oenanthol ableitenden Imidocaprylsäure die correspondirende Amidocaprylsäure erst erhalten, als sie die erstere mit vierzigprocentiger Salzsäure bei  $180^\circ$  digerirten, und haben dabei die

<sup>1)</sup> Diese Berichte VI, 1115.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. XCI, 349.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. CLXXVII, 139.

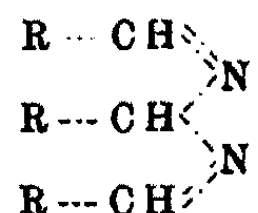


gleichzeitige Bildung eines Condensationsproductes des Oenanthols constatirt.

Eine Rückwärtsabspaltung von Amidonitrilen aus den dem Hydrocyanalidin analog zusammengesetzten Verbindungen, resp. eine Umwandlung dieser Körper in die den soeben erwähnten Amidonitrilen entsprechenden Amidosäuren ist meines Wissens bis jetzt nicht beobachtet worden; meine nach dieser Richtung angestellten Versuche haben bis jetzt zu einem Ergebniss nicht geführt.

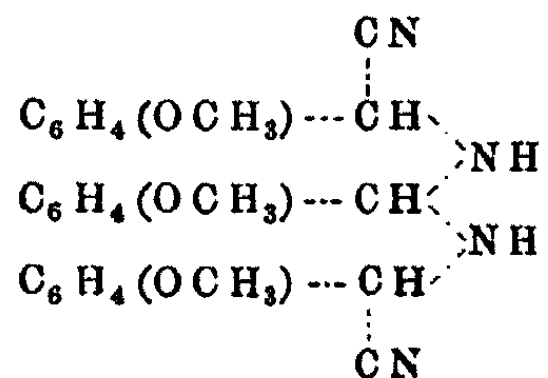
Wenn es sich daher darum handelt, aliphatische Aldehyde mittelst der Strecker'schen Reaction in Amidosäuren umzuwandeln, so ist die Bildung von Imidonitrilen oder von Substanzen, welche dem Hydrocyanalidin analog zusammengesetzt sind, nach Möglichkeit zu vermeiden, da, wie erläutert, das Auftreten dieser Verbindungen stets Verluste an Amidosäuren zur Folge hat. Die von Erlenmeyer zuerst beobachtete leichte Zersetzbarkeit der aus aliphatischen Aldehydammoniaken dargestellten Amidonitrile lässt es allerdings fraglich erscheinen, ob dieses Ziel wird erreicht werden können, so lange man die Ammoniakverbindungen der Aldehyde als Ausgangsmaterialien benutzt.

Die Aldehyde der aromatischen Reihe bilden keine den aliphatischen Aldehydammoniaken analog zusammengesetzten Verbindungen, sondern bei dem Zusammentreffen von aromatischen Aldehyden und Ammoniak bilden sich Hydramide genannte Substanzen, deren Constitution sich durch die allgemeine Formel:



wiedergeben lässt.

Von E. Erlenmeyer<sup>1)</sup> und Schäuuffelen ist zuerst durch Versuche, welche dieselben mit dem Hydramid des Anisaldehyds angestellt haben, gezeigt worden, dass diese Verbindung durch absolute Blausäure in ein nach der Formel:

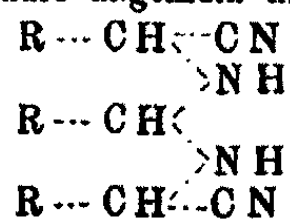


zusammengesetztes Diimidodinitril umzuwandeln ist, aus welchem bei

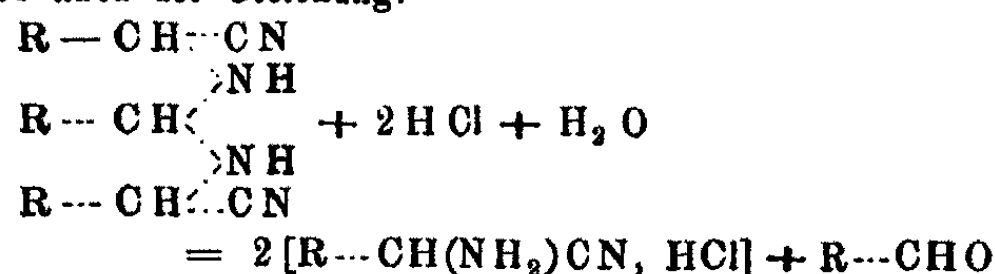
<sup>1)</sup> Sitzungsberichte der bair. Akademie der Wissenschaften. 1877. Bd. 7, S. 273.

der Einwirkung von Salzsäure Paramethoxyphenylamidoessigsäure entstehen soll.

J. Plöchl<sup>1)</sup> hat sodann auf Veranlassung von Erlenmeyer dargethan, dass bei dem Eintragen von Hydramiden aromatischer Aldehyde in absolute Blausäure allgemein nach der Formel:



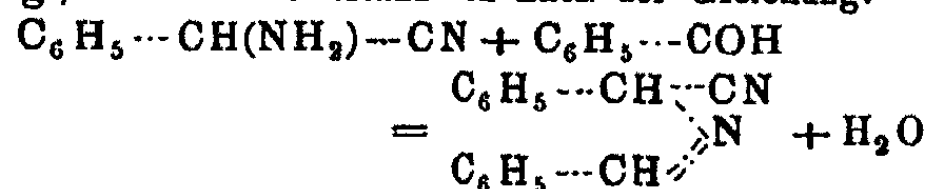
zusammengesetzte Diimidodinitrile entstehen, welche durch wässrige Salzsäure nach der Gleichung:



zunächst in salzsaure Amidonitrile und Aldehyde zerlegt werden. Die ersteren sind durch Verseifen mit Salzsäure leicht in die entsprechenden Amidosäuren umzuwandeln.

Die obige Gleichung lässt ersehen, dass ein Theil der Aldehyde stets zurückgebildet wird und mithin der Reaction entgeht, wenn man den von Plöchl gewählten Weg zur Darstellung von Amidosäuren aus aromatischen Aldehyden einschlägt.

Die von J. Plöchl<sup>2)</sup> mit dem Hydrobenzamid angestellten Versuche sind ferner insofern bemerkenswerth, als dadurch die Constitution eines von Laurent und Gerhardt<sup>3)</sup> bei der Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf rohes, blausäurehaltiges Bittermandelöl erhaltenen, Benzoylazotid genannten Körpers aufgeklärt und die Identität desselben mit einer von Reinecke und Beilstein<sup>4)</sup> durch Digestion von wässriger Blausäure mit Hydrobenzamid dargestellten, als Hydrocyanbenzid bezeichneten Verbindung nachgewiesen worden ist. Plöchl hat gezeigt, dass diese Substanz ein nach der Gleichung:



entstandenes Condensationsproduct aus dem Phenylamidoessigsäurenitril und Benzaldehyd ist, welches bei langandauernder Einwirkung von Salzsäure zu Benzaldehyd und Phenylamidoessigsäure zersetzt wird.

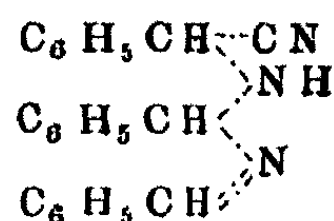
<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 2118, XIV, 1189, XIV, 1816.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIV, 1189.

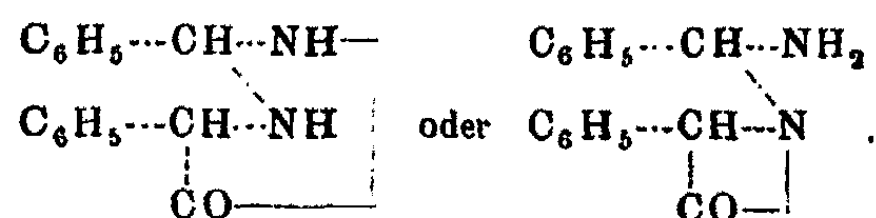
<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. XXVIII, 265.

<sup>4)</sup> Ann. Chem. Pharm. CXXXVI, 178.

Plöchl hat ferner beobachtet, dass sich bei Einwirkung von Blausäure auf Hydrobenzamid ausser dem früher erwähnten Diimidodinitril noch ein nach der Formel:



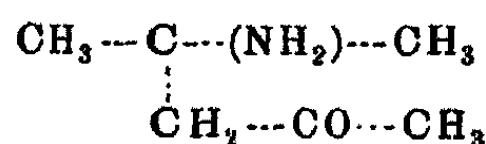
zusammengesetztes Mononitril bildet, welches durch wässrige Salzsäure in Benzaldehyd und eine beständige Verbindung zerlegt wird, deren Constitution nach Plöchl durch eine der beiden folgenden Formeln wiederzugeben ist:



Das Mononitril entsteht bei der Einwirkung einer zur Bildung des Dinitrils unzureichenden Menge Blausäure.

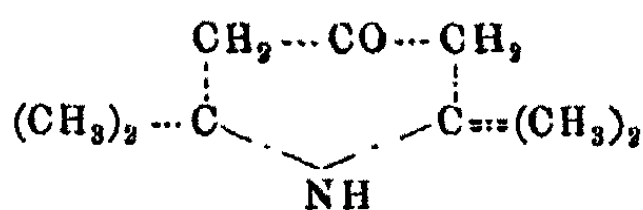
Da weder das Benzoylazotid, noch das soeben erwähnte Mononitril bei dem Verseifen mit Salzsäure ohne Weiteres Phenylamidoessigsäure liefern, so ist die Bildung beider Verbindungen nach Möglichkeit zu vermeiden, wenn es sich darum handelt, Benzaldehyd in die sich davon ableitende Amidosäure umzuwandeln.

Die Ketone reagiren im Allgemeinen weniger energisch, als die Aldehyde und geben mit Ammoniak keine den Aldehydammoniaken analog zusammengesetzten, beständigen Verbindungen. Die Einwirkung von Ammoniak auf das Keton *par excellence*, das Aceton, ist am eingehendsten von W. Heintz<sup>1)</sup> studirt worden. Aus den Untersuchungen dieses Forschers geht hervor, dass sich bei dem Einleiten von gasförmigem Ammoniak in siedendes Aceton alsbald eine nach der Formel:

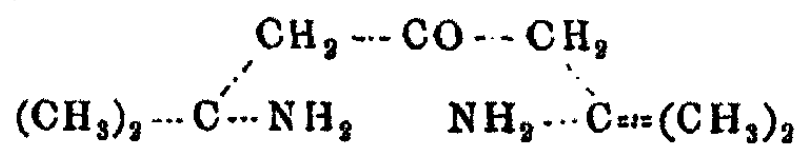


zusammengesetzte, Diacetonamin genannte Base bildet, welche eminent reactionsfähig ist und mit Aldehyden und Ketonen die verschiedenartigsten Condensationsproducte z. B. mit Aceton das Triacetonamin

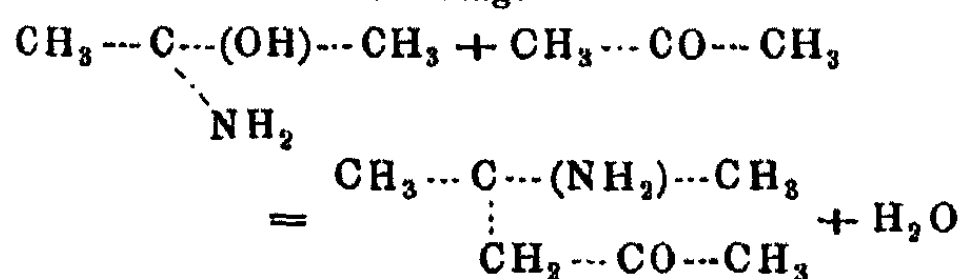
<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. CLXXIV, 138; CLXXV, 252, 382; CLXXVIII, 305, 326, 342; CLXXXI, 70; CLXXXIII, 276; CLXXXV, 1; CLXXXVII, 238; CLXXXIX, 214, 231; CXCII, 122; CXCIII, 829, 844; CXCIV, 866; CXCV, 58; CXCVIII, 42; CCI, 90, 102; CCIII, 386; siehe auch: N. Sokoloff und P. Latschinoff, diese Berichte VII, 1884.



und voraussichtlich mit dem allerdings noch hypothetischen Acetonammoniak  $\text{CH}_3\text{---C(OH)(NH}_2\text{)---CH}_3$  das wenig beständige Triacetondiamin

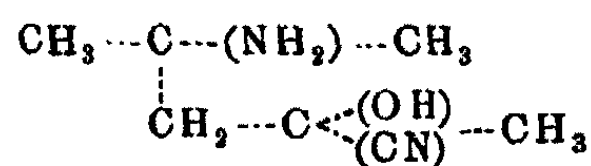


bildet. Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass der Bildung auch des Diacetonsamins die Bildung des soeben erwähnten, hypothetischen Acetonammoniaks vorhergeht, welche Verbindung voraussichtlich sehr unbeständig ist und sich alsbald unter Wasserabspaltung mit einem Molekül Aceton nach der Gleichung:

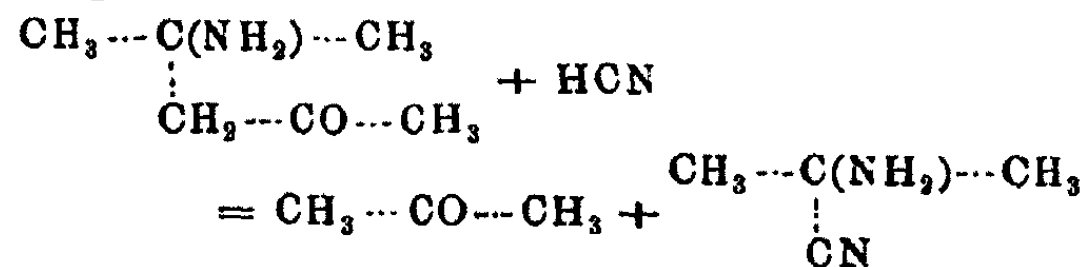


zu Diacetonsamin vereinigt.

Der Umstand, dass man die soeben gekennzeichnete, voraussichtlich erste Phase der zur Bildung von Diacetonsamin führenden Reaction nicht fassen kann, hat die Ausdehnung der Strecker'schen Alaninreaction auf das Aceton bis jetzt verhindert. Nun hat W. Heintz<sup>1)</sup> allerdings gezeigt, dass sich bei der Einwirkung von Blausäure auf salzsaures Diacetonsamin nicht nur, wie zu erwarten war, durch Addition von Blausäure das nach der Formel



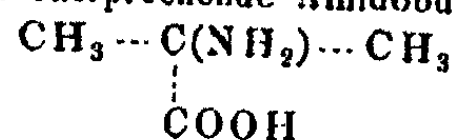
zusammengesetzte Nitril einer Amidotrimethoxybuttersäure bildet, sondern dass dabei ein Theil des Diacetonsamins auch nach der Gleichung:



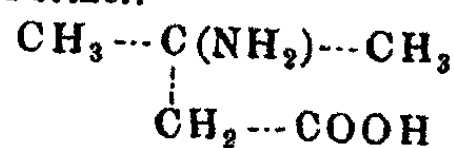
in Aceton und das Nitril einer Amidobuttersäure zerlegt wird. W.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. CXCII, 344.

Heintz <sup>1)</sup> hat ferner dargethan, dass bei der Oxydation von Diacetonamin die diesem Nitril entsprechende Amidobuttersäure

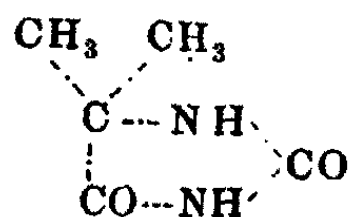


neben einer nach der Formel:



zusammengesetzten Amidovaleriansäure entsteht. Die erstere Verbindung wird von W. Heintz als Amidodimethylelessigsäure, die zweite als Amidodimethylpropionsäure bezeichnet.

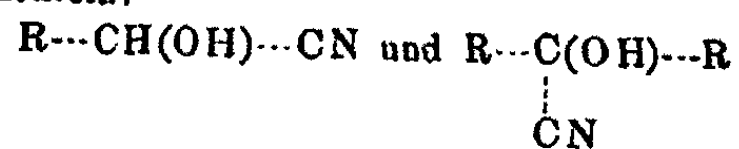
Die soeben erwähnte Amidodimethylelessigsäure ist weit früher schon von F. Urech <sup>2)</sup> dargestellt und unter dem Namen  $\alpha$ -Amidoisobuttersäure beschrieben worden. Urech hat bei Einwirkung von Salzsäure auf ein Gemisch aus Aceton, Cyankalium und cyansaurem Kalium eine nach der Formel



zusammengesetzte, Acetonharnstoff genannte Verbindung erhalten, welche, wenn man sie mit Salzsäure bei 150—160° digerirt, in Kohlensäure, Salmiak und das salzsaure Salz der betreffenden Amidobuttersäure zerfällt.

Sowohl F. Urech, als auch W. Heintz haben als Ausgangsmaterial der von ihnen beschriebenen Amidosäuren Aceton benutzt, aber die von diesen Forschern gemachten Beobachtungen erscheinen wenig geeignet, um darauf ein einfaches, allgemeines Verfahren zur Darstellung von Amidosäuren aus Ketonen zu begründen.

Aldehyde und Ketone verhalten sich insofern gleich, als beide unter geeigneten Bedingungen die Elemente der Blausäure addiren, indem Cyanhydrine entstehen, deren Constitution durch die folgenden, allgemeinen Formeln:



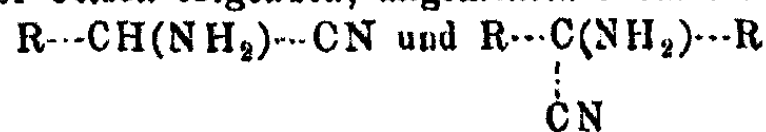
wiederzugeben ist, je nachdem Aldehyde oder Ketone als Ausgangsmaterial zur Darstellung derselben gedient haben.

Es war nicht unwahrscheinlich, dass diese Cyanhydrine sich mit Ammoniak in gleicher Weise unter Abspaltung von Wasser zu Amido-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. CXCVIII, 42.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. CLXIV, 255.

nitrielen umsetzen würden, deren Constitution, je nachdem ein sich von einem Aldehyd oder Keton ableitendes Amidonitril in Frage käme, durch eine der beiden folgenden, allgemeinen Formeln:



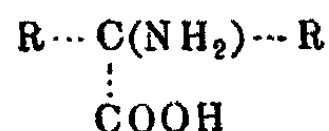
auszudrücken wäre.

Die gleichartige Bildung derartiger Amidonitrile vorausgesetzt, dürfte man hoffen, daraus durch Verseifen mit Salzsäure in analoger Weise Amidosäuren darzustellen und so die Strecker'sche Reaction zu einer auf Aldehyde und Ketone gleichartig anwendbaren Reaction umzugestalten.

Die Versuche haben ergeben, dass dies in der That möglich ist.

Das neue Verfahren ist auch insofern von Interesse, als dasselbe sich in genau derselben Weise auf Aldehyde sowohl der aliphatischen als auch der aromatischen Reihe anwenden lässt und als dabei die Bildung der von Erlenmeyer und seinen Schülern beschriebenen Condensationsproducte, deren Auftreten nach den gegebenen Erläuterungen stets eine Verminderung der Ausbeuten an Amidosäuren zur Folge hat, soweit sich dies bis jetzt übersehen lässt, mehr als bei den bisher eingeschlagenen Wegen vermieden wird.

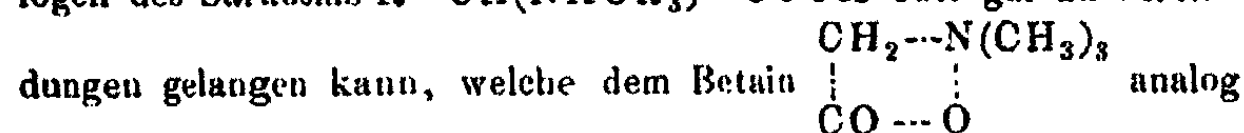
Die sich von den Aldehyden ableitenden, nach der Formel  $\text{R} \cdots \text{CH}(\text{NH}_2) \cdots \text{COOH}$  zusammengesetzten Amidosäuren stehen zu den aus den Ketonen dargestellten Amidosäuren, denen die allgemeine Formel:



zukommt, soweit es sich dabei um den Ammoniakrest ( $\text{NH}_2$ ) handelt, in derselben Beziehung wie tertiäre zu secundären Alkoholen.

Es ist nun fraglich, ob die secundären und tertiären Amidosäuren in ihren Eigenschaften allgemeine Unterschiede zeigen.

Es ist ferner festzustellen, ob die Cyanhydrine der Aldehyde und Ketone die darin vorhandenen Hydroxylgruppen ebenso gegen Reste eines substituirten Ammoniaks wie gegen unveränderte Ammoniakreste austauschen, ob man also auf diesem Wege z. B. zu Homologen des Sarkosins  $\text{R} \cdots \text{CH}(\text{NHCH}_3) \cdots \text{COOH}$  oder gar zu Verbindungen gelangen kann, welche dem Betain



zusammengesetzt sind.

Ich habe, um eine Beantwortung der aufgeworfenen Fragen herbeizuführen, eine Anzahl von Versuchen veranlasst. Der Beschreibung derselben glaube ich noch einige allgemeine Bemerkungen über die Erfahrungen vorausschicken zu sollen, welche im Ber-

liner Universitäts-Laboratorium bei der Darstellung von Cyanhydrinen der Aldehyde und Ketone und bei der Umwandlung dieser Verbindungen in Amidonitrile und Amidosäuren gemacht worden sind.

Die Cyanhydrine der Aldehyde und Ketone lassen sich durch Digestion der betreffenden Aldehyde und Ketone mit der genau äquivalenten Menge 20—30 procentiger, wässriger Blausäure darstellen. Die Operation wird zweckmässig in auf Druck geprüften Selterwasserflaschen ausgeführt. Es ist nothwendig, dass dabei die Temperatur sehr allmählich gesteigert werde. Die aromatischen Aldehyde und besonders die Ketone reagiren etwas langsamer als die aliphatischen Aldehyde; die aromatischen Aldehyde und die Ketone hat man daher bei der Siedetemperatur des Wassers und zuweilen sogar in einem Chlorcalciumbade mehrere Stunden mit der wässrigen Blausäure zu digeriren. Für die Darstellung der Cyanhydrine der Ketone und aromatischen Aldehyde ist auch im hiesigen Laboratorium ein von F. Urech <sup>1)</sup> zuerst angewandtes und neuerdings von A. Spiegel <sup>2)</sup> wieder empfohlenes Verfahren praktisch befunden worden, welches darin besteht, dass man eine ätherische Lösung der Aldehyde und Ketone zu der genau äquivalenten Menge von gepulvertem Cyankalium bringt und darauf allmählich die zur Zersetzung des Cyankaliums erforderliche Menge concentrirter Salzsäure eintropfen lässt. Das gebildete Cyanhydrin bleibt beim Verdunsten des Aethers aus der ätherischen Lösung zurück. Der normale Verlauf der Reaction ist stets durch Umwandlung der auf die eine oder andere Weise hergestellten Cyanhydrine in die entsprechenden Oxysäuren constatirt worden. Dabei empfiehlt es sich, die Cyanhydrine zunächst durch längere Einwirkung rauchender Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur in Amide der entsprechenden Oxysäuren überzuführen und erst diese mit einer verdünnteren Salzsäure vollständig zu verseifen.

Die Cyanhydrine der Aldehyde und Ketone tauschen mit grösster Leichtigkeit ihr Hydroxyl gegen einen Ammoniakrest aus, wenn man dieselben mit der genau äquivalenten Menge alkoholischen Ammoniaks zusammenbringt. Man überzeugt sich, ob der Ammoniakgeruch nach dem Durchschütteln resp. nach kurzem Stehenlassen des Gemisches verschwunden ist, und schreitet zu einer Digestion des Gemisches in verschlossenen Flaschen bei einer allmählich bis 100° gesteigerten Temperatur erst, nachdem man constatirt hat, dass die Flüssigkeit nach mehreren Stunden noch deutlich nach Ammoniak riecht.

Die Cyanhydrine namentlich der aliphatischen Aldehyde sind in dieser Beziehung sehr empfindlich; man hat bei der Verarbeitung derselben sorgfältig darauf zu achten, dass die Flüssigkeit nicht stark aufdunkelt, weil dadurch die Ausbeuten an Amidosäuren sehr erheblich vermindert werden.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. CLXIV, 255.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIV, 235.

In einigen Fällen sind die Amidonitrile durch Verdunsten des Alkohols aus der alkoholischen Lösung isolirt, darauf mit rauchender Salzsäure in Amidosäureamide und diese erst durch Kochen mit verdünnter Salzsäure in die entsprechenden Amidosäuren übergeführt worden. Im Allgemeinen aber hat es sich als zweckmässiger erwiesen, die alkoholische Lösung alsbald mit concentrirter Salzsäure zu versetzen, das Gemisch einige Zeit sich selbst zu überlassen und darauf nach Zusatz verdünnterer Salzsäure in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben zu verseifen, wobei der Kühler für kurze Zeit entfernt wird, um den vorhandenen Alkohol zu verjagen.

Die in Wasser unlöslichen Amidosäuren wurden nach dem Verdampfen der überschüssigen Salzsäure aus der sauren Lösung direct durch vorsichtiges Hinzufügen von Ammoniak gefällt. Um die in Wasser löslichen Amidosäuren zu isoliren, haben wir die salzsaure Lösung völlig zur Trockne verdunstet, den Rückstand mit Alkohol ausgezogen, den Alkohol verjagt, den dabei bleibenden Rückstand von Neuem mit 96 procentigem Alkohol behandelt und diese Operationen wiederholt, bis die beim Abdampfen des Alkohols krystallisirende salzsaure Amidosäure sich völlig frei von Salmiak erwies. Aus ihren salzsauren Salzen sind die leicht löslichen Amidosäuren durch Kochen mit Silberoxyd und Entsilbern der vom Chlorsilber abfiltrirten Flüssigkeit mittelst Schwefelwasserstoff in Freiheit zu setzen. Auf dem beschriebenen Wege sind aus Aldehyden und Ketonen bis zu 90 pCt. der theoretischen Ausbeute an Amidosäure erhalten worden; es ist das wohl ein Beweis, dass die Bildung von Condensationsproducten sich unter den angegebenen Bedingungen nahezu vollständig vermeiden lässt.

Nach den bisher gemachten einschlägigen Beobachtungen unterliegt es allerdings keinem Zweifel, dass unter etwas modificirten Bedingungen aus den aus Ketonen erhaltenen Amidonitrilen ähnliche Condensationsproducte darzustellen sind, wie dies von Erlenmeyer und seinen Schülern für die sich von Aldehyden ableitenden Amidonitrile nachgewiesen worden ist; ich habe diese Substanzen aber bisher nicht weiter verfolgt.

Ich habe mich überzeugt, dass man, von dem Cyanhydrin des Aethylaldehyds ausgehend, unschwer zu dem Alanin gelangen kann, gehe auf diese Versuche aber nicht näher ein, da es sich dabei ausschliesslich um bereits erschöpfend untersuchte Substanzen handelt.

Die angestellten Versuche sind, soweit sie zur Darstellung bisher unbekannter Verbindungen oder zur Bereitung bekannter Substanzen auf bislang nicht eingeschlagenen Wegen oder endlich zur genaueren Präcisirung der Eigenschaften und der Constitution bekannter Körper geführt haben, in den folgenden drei Mittheilungen beschrieben.



381. Ferd. Tiemann und L. Friedländer: Ueber die aus den Cyanhydrinen des Benzaldehyds, des Acetons und des Diäthylketons darstellbaren Amidosäuren.

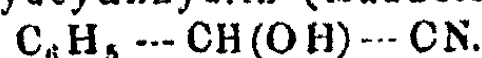
[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCLXIII; vorgetragen von Hrn. Tiemann.]

Ueber die Darstellung von Phenylamidoessigsäure,



aus dem Cyanhydrin des Benzaldehyds ist bereits früher <sup>1)</sup> berichtet worden; dem damals Mitgetheilten fügen wir noch die folgenden Bemerkungen hinzu.

Benzaldehydcyanhydrin (Mandelsäurenitril),



Die sowohl durch Digestion mit 20procentiger Blausäure, als auch nach Urech's Verfahren mittelst nascirender Blausäure dargestellte Verbindung ist ein bei  $-10^\circ$  erstarrendes, gelbes Oel, welches sich bei starkem Erhitzen zersetzt.

Mandelsäureamid,  $\text{C}_6\text{H}_5 \text{---} \text{CH}(\text{OH}) \text{---} \text{CO} \text{---} \text{NH}_2$ .

Wenn man Mandelsäurenitril einige Stunden mit überschüssiger rauchender Salzsäure in Berührung lässt, so erstarrt die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei. Die ausgeschiedene Verbindung ist das Mandelsäureamid, welches sich am besten aus verdünntem Alkohol umkrystallisiren lässt und so in Gestalt zarter, weisser, prismatischer, bei  $190^\circ$  schmelzender Nadeln erhalten wird. Die Verbindung ist schwer löslich in kaltem Wasser, wird von heissem Wasser leichter und sehr leicht von Alkohol aufgenommen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
	I	II	I	II
C <sub>8</sub>	96	63.57	63.45	—
H <sub>9</sub>	9	5.96	5.99	—
N	14	9.28	—	9.34
O <sub>2</sub>	32	21.19	—	—
	151	100.00		

Das Mandelsäureamid ist durch Kochen mit Salzsäure leicht und quantitativ in Mandelsäure überzuführen.

Phenylamidoessigsäurenitril,  $\text{C}_6\text{H}_5 \text{---} \text{CH}(\text{NH}_2) \text{---} \text{CN}$ .

Das Benzaldehydcyanhydrin geht, wenn man darauf bei gewöhnlicher Temperatur die äquivalente Menge alkoholischen Ammoniaks sechs bis acht Stunden einwirken lässt, in Phenylamidoessigsäurenitril

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 381.

über, welches bei dem Verdunsten des Alkohols als gelbes, allmählich krystallinisch erstarrendes Oel zurückbleibt. Die Verbindung ist sehr leicht zersetzlich. Durch Auflösen derselben in verdünnter Salzsäure und vorsichtiges Verdampfen des Lösungsmittels haben wir das salzsaure Phenylamidoessigsäurenitril in den von Plöchl<sup>1)</sup> beschriebenen langen, glänzenden Nadeln erhalten.

Salzsaures Phenylamidoessigsäureamid,  
 $C_6H_5 \text{---} CH(NH_2) \text{---} CONH_2, HCl.$

Das Phenylamidoessigsäurenitril ist durch rauchende Salzsäure leicht in salzsaures Phenylamidoessigsäureamid überzuführen. Auch hier erstarrt die Lösung nach einiger Zeit zu einem Brei von Krystallen. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser wird die Verbindung in derben, weissen Prismen erhalten, welche schwer löslich in Alkohol und unlöslich in Aether sind.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
			I	II	III
C <sub>8</sub>	96	51.47	51.02	—	—
H <sub>11</sub>	11	5.89	5.85	—	—
N <sub>2</sub>	28	15.01	—	14.68	—
O	16	8.59	—	—	—
Cl	35.5	19.04	—	—	18.82
	186.5	100.00			

Das Phenylamidoessigsäureamid wird sowohl durch Säuren als auch durch Basen mit grösster Leichtigkeit in Phenylamidoessigsäure umgewandelt; es ist uns aus diesem Grunde nicht gelungen, aus dem salzsauren Salz durch Alkalien das reine Amid abzuscheiden.

Phenylamidoessigsäure,  $C_6H_5 \text{---} CH(NH_2) \text{---} COOH.$

Die Verbindung selbst, ebenso wie ihr salzsaures Salz sind bereits früher beschrieben worden.

Die schwefelsaure Phenylamidoessigsäure krystallisirt in derben Prismen, welche sehr hygroskopisch sind.

Aus einer wässrigen Lösung von phenylamidoessigsäurem Ammoniak wird durch Kupfersulfat ein aus sternförmig gruppirten, hellblauen Spiessen bestehendes Kupfersalz, durch Zinksulfat ein Zinksalz in mikroskopischen Blättchen und durch Bleiacetat ein Bleisalz als weisser krystallinischer Niederschlag gefällt. Durch Wechselzersetzung des phenylamidoessigsäuren Ammoniums mit Bariumchlorid, Magnesiumsulfat und Silbernitrat sind die im Folgenden beschriebenen Salze erhalten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 2120.

Das phenylamidoessigsäure Barium,  $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_2$ , ist in heissem Wasser leicht löslich und krystallisiert daraus wasserfrei in feinen, weissen Blättchen.

Bariumbestimmung:

	Berechnet	Gefunden
Ba	31.35	31.17 pCt.

Das phenylamidoessigsäure Magnesium,  $\text{Mg}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_2 + \frac{1}{2}\text{aq}$ , ist ebenfalls in Wasser unschwer löslich und krystallisiert in Blättchen, welche  $\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser enthalten.

Krystallwasserbestimmung:

	Berechnet	Gefunden
$\text{H}_2\text{O}$	2.73	2.70 pCt.

Magnesiumbestimmung:

	Berechnet	Gefunden
Mg	7.21	7.18 pCt.

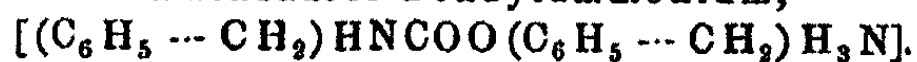
Das phenylamidoessigsäure Silber,  $\text{AgC}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ , ist in Wasser fast unlöslich und wird aus einer Lösung des Ammoniaksalzes durch Silbernitrat in Gestalt feiner prismatischer Krystalle gefällt.

	Berechnet	Gefunden
Ag	41.86	41.94 pCt.

Die Phenylamidoessigsäure geht bei der Pankreasfäulnis in Mandelsäure über; sie verhält sich mithin abweichend von dem Tyrosin, einer Paroxyphenylamidopropionsäure, welches, wie E. Baumann<sup>1)</sup> gezeigt hat, unter gleichen Bedingungen in Paroxyphenylpropionsäure (Hydroparacumarsäure) umgewandelt wird.

Die Phenylamidoessigsäure wird nahezu quantitativ in Mandelsäure übergeführt, wenn man eine wässrige Auflösung ihres salzsauren Salzes mit der äquivalenten Menge salpetrigsauren Natriums erhitzt. Alanin und Phenylamidoessigsäure verhalten sich daher in dieser Beziehung völlig gleich.

Umwandlung der Phenylamidoessigsäure in benzylcarbaminsäures Benzylammonium,



In der früheren Publication<sup>2)</sup> ist mitgeteilt worden, dass die Phenylamidoessigsäure beim Erhitzen im Capillarröhrchen bei 256° schmilzt, dass sie bei dem Erhitzen im weiten Probirrohr schon vor dem Schmelzen sublimiert und dass bei raschem Erhitzen ein Oel destilliert, welches beim Erkalten zu einer krystallinischen Substanz erstarrt. Wir haben, um die Natur dieser Verbindung zu ergründen, grössere Mengen von Phenylamidoessigsäure der trocknen Destillation unterworfen und constatirt, dass dabei Kohlensäure und Benzylamin

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 1450.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIII, 384.

als Spaltungsproducte auftreten. Das erstarrte Destillat besteht aus weissen Krystallen, welche von einem Oel (Benzylamin) durchsetzt sind. Das Benzylamin lässt sich von den Krystallen leicht durch Aether trennen, von welchem die feste Substanz nicht aufgenommen wird. Die fragliche Verbindung löst sich leicht in Wasser, verflüchtigt sich aber bei dem Eindampfen der Lösung mit den Wasserdämpfen. Aus Alkohol umkrystallisirt, wird sie in glänzenden Blättchen erhalten, welche bei  $99^{\circ}$  schmelzen. Alkalien zersetzen die Substanz unter Abscheidung von Benzylamin; auf Zusatz von Salzsäure entwickelt sich Kohlensäure, und in der salzsauren Lösung ist nunmehr ausschliesslich salzsaures Benzylamin enthalten, welches daraus bei dem Verdampfen unschwer in schönen Krystallen gewonnen werden kann. Die Analyse hat ergeben, dass die fragliche Substanz benzylcarbaminsaures Benzylammonium ist.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I	II
C <sub>15</sub>	180	69.77	69.70	—
H <sub>18</sub>	18	6.98	7.27	—
N <sub>2</sub>	28	10.85	—	10.60
O <sub>2</sub>	32	12.40	—	—
	258	100.00		

Bei dem Zersetzen der Verbindung mit Salzsäure wurden 16.76 pCt. Kohlensäure und 82.89 pCt. Benzylamin erhalten, während die Theorie 17.05 pCt. Kohlensäure und 82.95 pCt. Benzylamin verlangt.

Die Analyse des salzsauren Benzylamins und seiner Platinchlorid-doppelverbindung hat zu folgenden Werthen geführt:

Salzsäurebestimmung im salzsauren Benzylamin:

	Berechnet	Gefunden
HCl	25.43	25.42 pCt.

Platinbestimmung im  $[(C_6H_5 \text{ --- } CH_2)H_2N]_2PtCl_6$ :

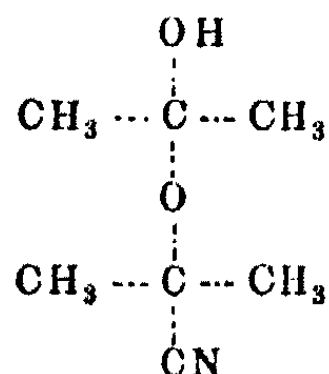
	Berechnet	Gefunden
Pt	31.58	31.52 pCt.

Die Zersetzung der Phenylamidoessigsäure bei der trocknen Destillation verläuft glatt. Da man diese Substanz mit nahezu quantitativen Ausbeuten aus dem jetzt sehr billigen Benzaldehyd bereiten kann, so dürfte dieser Weg eventuell auch zur Darstellung von Benzylamin geeignet sein.

Darstellung von  $\alpha$ -Amidoisobuttersäure aus dem Cyanhydrin des Acetons.

Das Cyanhydrin des Acetons ist durch Digestion von Aceton mit 25procentiger wässriger Blausäure und durch Einwirkung nasciren-

der Blausäure auf Aceton bereitet worden. F. Urech <sup>1)</sup> hat das normale Acetoncyanhydrin nicht im reinen Zustande darzustellen vermocht, aber gezeigt, dass auf letzterem Wege ein krystallisirtes Diacetoncyanhydrin



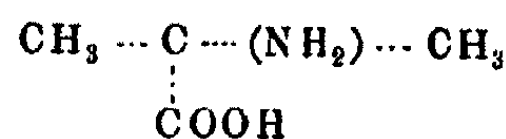
erhalten werden kann. Auch uns ist es nicht gelungen, das normale Acetoncyanhydrin  $\text{CH}_3 \cdots \text{C}(\text{OH}) \cdots \text{CH}_3$  zu isoliren. Aus den Aus-



beuten aber, welche wir bei Verarbeitung des rohen Acetoncyanhydrins auf  $\alpha$ -Oxyisobuttersäure (Acetonsäure) und namentlich auf  $\alpha$ -Amidoisobuttersäure erhalten haben, glauben wir mit Bestimmtheit schliessen zu dürfen, dass sowohl bei längerem Digeriren von Aceton mit wässriger Blausäure, als auch bei Einwirkung nascirender Blausäure auf mit Aether verdünntes Aceton zunächst das normale Acetoncyanhydrin entsteht, und dass dieses sich bei dem Verdunsten seiner Lösungen unter Abgabe von Blausäure zu Diacetoncyanhydrin zersetzt. Wir haben daher die wässrige Lösung, welche durch längeres Digeriren von Aceton mit wässriger Blausäure erhalten wurde, oder die ätherische Lösung, welche bei dem Behandeln von mit Aether verdünntem Aceton mit nascirender Blausäure resultirte, alsbald mit einer dem angewandten Aceton äquivalenten Menge alkoholischen Ammoniaks versetzt und das Gemisch bei 50–60° digerirt, bis der Geruch nach Ammoniak nahezu verschwunden war. Das dabei gebildete  $\alpha$ -Amidoisobuttersäurenitril, welches in Wasser leicht löslich ist, haben wir nicht isolirt, sondern zunächst durch Einwirkung von concentrirter Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur und darauf von verdünnter Salzsäure bei erhöhter Temperatur in salzsaure  $\alpha$ -Amidoisobuttersäure übergeführt. Da die  $\alpha$ -Amidoisobuttersäure in Wasser leicht löslich ist, trennt man zunächst durch Alkohol ihr salzsaures Salz von dem gleichzeitig gebildeten Salmiak und stellt aus ersterem die freie Säure in der in der vorstehenden Mittheilung angegebenen Weise durch Kochen mit Silberoxyd dar.

Wir haben auf diesem Wege ohne Schwierigkeit grössere Mengen der  $\alpha$ -Amidoisobuttersäure gewonnen. Dieselbe ist, wie aus ihrer Bildungsweise hervorgeht, unzweifelhaft nach der Formel

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. CLXIV, 255.



zusammengesetzt und mit der von F. Urech<sup>1)</sup> aus Acetonylharnstoff abgespaltenen, sowie der von W. Heintz<sup>2)</sup> durch Einwirkung von Blausäure einerseits und von Oxydationsmitteln andererseits auf Diacetamin dargestellten Amidoisobuttersäure (Amidodimethyllessigsäure) identisch. Die Verbindung ist leicht in Wasser, schwierig in Alkohol und gar nicht in Aether löslich. Aus ihrer alkoholischen Lösung wird sie durch Aether gefällt. Ihre Lösung in Wasser schmeckt süß. Aus diesem Lösungsmittel umkrystallisirt, wird sie in Blättchen und Tafeln erhalten, welche bei dem Erhitzen im Röhrchen um 220° sublimiren, ohne zu schmelzen. Bei raschem Erhitzen zerfällt die Verbindung in Kohlensäure und allem Anschein nach in Isopropylamin.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I	II
C <sub>4</sub>	48	46.60	46.36	—
H <sub>9</sub>	9	8.74	8.77	—
N	14	13.59	—	13.82
O <sub>2</sub>	32	31.07	—	—
	103	100.00		

Von den Salzen der Säure ist das in Blättchen krystallisirende, bereits von Heintz analysirte Kupfersalz,  $\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_8\text{NO}_2)_2$ , welches sich leicht durch Kochen der Säure mit gefällttem Kupferoxydhydrat oder Kupfercarbonat herstellen lässt, dadurch ausgezeichnet, dass es sich mit tief violetter Farbe in Wasser löst, während es von Alkohol kaum aufgenommen wird.

Die  $\alpha$ -amidoisobuttersauren Alkalimetall- und Erdalkalimetallsalze sind sehr hygroskopische, leicht zu Syrupen zerfliessende Verbindungen.

Das in weissen Nadeln krystallisirende Bariumsalz enthält 3 Mol. Krystallwasser, welche es bei 105° verliert.

Bestimmung des Krystallwassers:

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{Ba}(\text{C}_4\text{H}_8\text{NO}_2)_2 + 8\text{aq}$	
H <sub>2</sub> O	13.67	14.04 pCt.

Bestimmung des Bariums im krystallwasserhaltigen Salze:

	Berechnet	Gefunden
Ba	34.68	34.02 pCt.

Das Magnesiumsalz krystallisirt ohne Wasser in derben Prismen, welche an der Luft nach einiger Zeit zerfliessen.

<sup>1)</sup> loc. cit.

<sup>2)</sup> Siehe die in der vorstehenden Mittheilung citirten Abhandlungen.

## Bestimmung des Magnesiums:

	Berechnet für $\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}_2)_2$	Gefunden
Mg	10.52	10.37 pCt.

Das durch Kochen der Säure mit gefällttem Silberoxyd oder durch Wechselersetzung ihres Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silber dargestellte Silbersalz  $\text{AgC}_4\text{H}_9\text{NO}_2$  bildet zarte, glänzende, in heissem Wasser lösliche Nadeln.

## Silberbestimmung im Silbersalze:

	Berechnet	Gefunden
Ag	51.43	51.64 pCt.

Das salzsaure Salz der  $\alpha$ -Amidoisobuttersäure,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}_2$ ,  $\text{HCl}$ , krystallisirt nach Urech mit 2 Mol. Krystallwasser; wir haben dasselbe krystallwasserfrei in glänzenden Prismen erhalten und in der bei  $100^\circ$  getrockneten Verbindung die nachstehende Menge Salzsäure gefunden.

	Berechnet	Gefunden
HCl	26.17	25.97 pCt.

Durch Erwärmen einer wässrigen Auflösung der salzsauren  $\alpha$ -Amidoisobuttersäure mit der äquivalenten Menge salpetrigsauren Natriums ist dieselbe leicht in reine, bei  $78-79^\circ$  schmelzende  $\alpha$ -Oxyisobuttersäure überzuführen, welche auch direct durch Verseifen des Acetoncyanhydrins dargestellt werden kann. Sie ist auf diesem Wege zuerst von Staedeler<sup>1)</sup> erhalten, von Frankland und Duppa<sup>2)</sup> aus dem Product der Reaction von Oxalsäureäther auf Zinkmethyl durch Wasser abgeschieden, später von Markownikoff<sup>3)</sup> durch Kochen von  $\alpha$ -Bromisobuttersäure mit Barythydrat bereitet, von demselben<sup>4)</sup> eingehend untersucht und neuerdings von G. C. Thomson<sup>5)</sup> durch längeres Kochen von  $\alpha$ -Bromisobuttersäure mit Wasser gewonnen worden.

## Darstellung von Amidodiäthylelessigsäure, einer tertiären Amidocapronsäure, aus dem Cyanhydrin des Diäthylketons.

Das aus reinem, bei  $102-104^\circ$  siedendem Diäthylketon nach einem der angegebenen Verfahren dargestellte Diäthylketoncyanhydrin ist eine auf Wasser schwimmende, specifisch leichte, hellgelb gefärbte Flüssigkeit, deren Zusammensetzung wir wiederum durch Umwandlung in die entsprechende Oxysäure controlirt haben, da bei den Ver-

1) Ann. Chem. Pharm. CXI, 320.

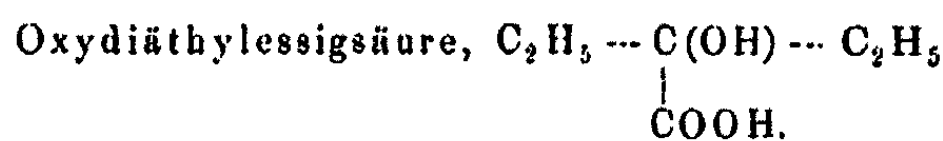
2) Ann. Chem. Pharm. CXXIII, 90.

3) Zeitschrift für Chemie 1866, 502.

4) Ann. Chem. Pharm. CXLVI, 339; CLIII, 228.

5) Ann. Chem. Pharm. CC, 86.

suchen, die Substanz in einen für die Elementaranalyse geeigneten Zustand zu bringen, stets eine theilweise Zersetzung eintrat. Die bei dem Verseifen erhaltenen Ausbeuten an Oxydiäthyllessigsäure (einer tertiären Oxycaprionsäure) sprechen dafür, dass man es auch in diesem Falle in der fraglichen Verbindung mit einem normalen Ketoncyanhydrin zu thun hat.



Die auf dem angegebenen Wege dargestellte Oxydiäthyllessigsäure krystallisirt in derben, glänzenden, bei 80° schmelzenden Spiessen und ist in Wasser, Alkohol sowie Aether leicht löslich. Ihre Eigenschaften stimmen mit denen der  $\alpha$ -Oxyisobuttersäure vielfach überein.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C <sub>6</sub>	72	54.54	54.35
H <sub>12</sub>	12	9.09	9.41
O <sub>3</sub>	48	36.37	—
	132	100.00	

Das Silbersalz dieser Säure wurde in weissen Prismen erhalten.

Silberbestimmung:

	Berechnet für AgC <sub>6</sub> H <sub>11</sub> O <sub>3</sub>	Gefunden
Ag	45.19	45.27 pCt.

Das Zinksalz besteht aus lockeren, atlasglänzenden Nadeln.

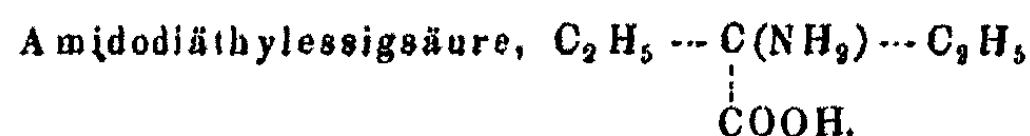
Die obige Verbindung ist unzweifelhaft identisch mit einer Säure, deren Methyl- und Aethyläther von Frankland und Duppa<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Zink auf eine Mischung von Jodäthyl und oxalsau-rem Methyl resp. Aethyl dargestellt worden sind, deren Aethyläther L. Henry<sup>2)</sup> durch Einwirkung von Zinkäthyl auf das Chlorid der Aethyloxalsäure, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> --- O --- CO --- COCl, bereitet hat und deren Salze A. Geuther und B. Wackenroder<sup>3)</sup> eingehend untersucht haben. Die Säure ist bisher Diäthoxalsäure und Diäthylglycolsäure genannt; wir glauben, dass der Name Oxydiäthyllessigsäure die Constitution derselben noch etwas schärfer bezeichnet. Die von uns beobachteten Eigenschaften der Säure stimmen im Allgemeinen durchaus mit denen überein, welche die genannten Forscher anführen, und nur den Schmelzpunkt der Säure haben wir etwas verschieden von den früheren Angaben (74.5°) erst bei 80° gefunden.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. CXXXV, 25.

<sup>2)</sup> Diese Berichte V, 950.

<sup>3)</sup> Jahresber. 1867, 453; Zeitschr. f. Chemie 1867, 705.





Das bei Einwirkung von Ammoniak auf das Cyanhydrin des Diäthylketons entstehende Nitril der Amidodiäthyllessigsäure haben wir bis jetzt nicht im krystallisirten Zustande erhalten und daher das rohe Nitril alsbald in die entsprechende Säure umgewandelt. Auch die Amidodiäthyllessigsäure ist in Wasser unschwer löslich und wird aus ihrem von Salmiak getrennten salzsauren Salze zweckmässig durch Silberoxyd abgeschieden. Die so dargestellte Amidodiäthyllessigsäure krystallisirt in glänzenden, derben Tafeln und Prismen, ist in Wasser leicht, in Alkohol schwieriger und in Aether gar nicht löslich. Bei langsamem Erhitzen sublimirt sie, ohne zu schmelzen; rasch erhitzt, zerfällt sie in Kohlensäure und ein Amin, voraussichtlich ein Amylamin.

## Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
	I	II	I	II
C <sub>6</sub>	72	54.96	54.55	—
H <sub>13</sub>	13	9.92	9.98	—
N	14	10.69	—	11.00
O <sub>2</sub>	32	24.43	—	—
	131	100.00		

Die Eigenschaften der Amidodiäthyllessigsäure stimmen mit denen der  $\alpha$ -Amidoisobuttersäure vielfach überein, namentlich giebt die erstere Säure ebenso wie die letztere ein in violetten Blättchen krystallisirendes Kupfersalz, welches sich mit tiefvioletter Farbe in Wasser löst.

Das Silbersalz  $AgC_6H_{12}NO_2$  krystallisirt in weissen glänzenden Blättchen.

Silberbestimmung in der bei 100° getrockneten Verbindung:

	Berechnet	Gefunden
Ag	45.38	45.28 pCt.

Das salzsaure Salz  $C_6H_{13}NO_2, HCl$  wird in derben weissen Prismen erhalten.

Bestimmung der Salzsäure in diesem Salze:

	Berechnet	Gefunden
HCl	21.79	21.96 pCt.

Die Amidodiäthyllessigsäure ist unseres Wissens bisher weder aus dem Diäthylketon noch aus irgend einem anderen Ausgangsmaterial dargestellt worden. Sie ist mit den auf verschiedenen Wegen bereiteten Leucinen nur isomer und nicht identisch. Der Unterschied zwi-

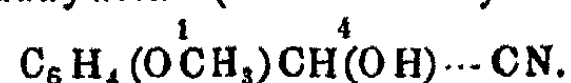
schen den Eigenschaften der von uns untersuchten tertiären Amidosäure und den damit isomeren, unter dem Namen Leucine bekannten Verbindungen, welche wahrscheinlich sämtlich secundäre Amidosäuren sind, ist allerdings kein sehr prägnanter; die grössere Löslichkeit der tertiären Amidosäure in Wasser, sowie die dunkler blaue Farbe einer wässerigen Lösung ihres Kupfersalzes sind hierbei zu erwähnen.

**382. Ferd. Tiemann und K. Köhler: Ueber die aus dem Anisaldehyd und dem Acetophenon darstellbaren Amidosäuren.**

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCLXIV; vorgetragen von Hrn. Tiemann.)

Um die Reaction des Ammoniaks auf die Cyanhydrine von Aldehyden und Ketonen weiter auf ihre Allgemeinheit zu prüfen, haben wir dieselbe auf die Cyanhydrine des Anisaldehyds und eines aromatischen Ketones, des Acetophenons, angewandt.

Anisaldehydcyanhydrin (Paramethoxymandelsäurenitril),



Das aus reinem, bei 248° siedenden Anisaldehyd durch Digestion mit 28procentiger Blausäure bereitete Anisaldehydcyanhydrin bildet im rohen Zustande ein gelbes, bei niedriger Temperatur allmählich erstarrendes Oel. Die ausgeschiedenen Krystalle sind durch Abpressen zwischen Fließpapier von dem anhaftenden Oele zu befreien. Sie bestehen aus reinem Anisaldehydcyanhydrin, welches, wie schon Erlenmeyer und Schüffelen<sup>1)</sup> beobachtet haben, bei 63° schmilzt. Man erhält von dieser Verbindung die besten Ausbeuten, wenn man beim Digeriren des in einer verschlossenen Flasche befindlichen Gemisches aus Anisaldehyd und wässriger Blausäure schliesslich einige Stunden eine Temperatur von 120—125° innehält.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch			
			I	II	III	IV
C <sub>9</sub>	108	66.26	65.70	66.19	—	—
H <sub>9</sub>	9	5.52	6.21	5.59	—	—
N	14	8.59	—	—	8.58	9.2
O <sub>2</sub>	32	19.63	—	—	—	—
	163	100.00.				

<sup>1)</sup> Sitzungsberichte der k. b. Akademie der Wissenschaften 1877, 274.

Paramethoxymandelsäureamid,  
 $\text{CH}_3\text{O} \cdots \text{C}_6\text{H}_4 \cdots \text{CH}(\text{OH}) \cdots \text{CO} \cdots \text{NH}_2$ .

Das Anisaldehydcyanhydrin ist eine sehr leicht zersetzliche Verbindung und wird von rauchender Salzsäure selbst bei niedriger Temperatur theilweise in ein braunes Harz umgewandelt. Lässt man, ohne dieses zu beachten, das Cyanhydrin mit der rauchenden Salzsäure etwa zwölf Stunden in Berührung, so beginnt eine weisse, krystallinische Substanz sich aus der Flüssigkeit abzuscheiden. Dieselbe kann durch Aether, welcher das Harz aufnimmt, die weisse Materie aber ungelöst zurücklässt, ohne Schwierigkeit isolirt werden.

Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man daraus eine stickstoffhaltige, in kleinen Blättchen krystallisirende Verbindung, welche constant bei  $159^\circ$  schmilzt und nach ihrer Bildungsweise und der damit angestellten Elementaranalyse das Amid der Paramethoxymandelsäure ist.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
$\text{C}_9$	108	59.66	59.24
$\text{H}_{11}$	11	6.08	6.54
N	14	7.74	—
$\text{O}_3$	48	26.52	—
	181	100.00.	

Wir haben stets nur sehr geringe Ausbeuten an dieser Substanz erhalten und uns begnügt, darin qualitativ den Stickstoff nachzuweisen. Das in Aether lösliche Harz enthält kleine Mengen von Paramethoxymandelsäure, welche in der weiter unten beschriebenen Weise isolirt werden können.

Paramethoxymandelsäure,  
 $\text{CH}_3 \cdots \text{O} \cdots \text{C}_6\text{H}_4 \cdots \text{CH}(\text{OH}) \cdots \text{COOH}$ .

Um diese Säure zu gewinnen, haben wir direct das rohe Anisaldehydcyanhydrin verseift. Man löst dasselbe zu dem Ende in soviel Alkohol, dass auf Zusatz von etwa der achtfachen Menge mit dem gleichen Volum Wasser verdünnter Salzsäure von 1.10 Vol.-Gew. keine Trübung eintritt und kocht die alkoholische Flüssigkeit etwa sechs Stunden am Rückflusskühler, indem man von Zeit zu Zeit neue Mengen von Salzsäure hinzufügt. Man destillirt darauf einen Theil der Flüssigkeit ab, wobei Alkohol, Salzsäure und zurückgebildeter Anisaldehyd in das Destillat übergehen. Der Anisaldehyd fällt auf Zusatz von Wasser aus und kann so wiedergewonnen werden. Die Flüssigkeit, aus welcher der Alkohol verjagt ist, wird von dem ausgeschiedenen Harze abfiltrirt und nach Zusatz von Wasser durch Verdampfen von einem Theile der Salzsäure befreit. Man darf das Eindampfen nicht

zu weit treiben, da sonst die gebildete Oxyssäure zersetzt wird. Man entzieht dieselbe der sauren Flüssigkeit durch Ausschüttein mit Aether. Bei dem Verdunsten desselben bleibt ein schwerflüssiges, braunes Oel zurück, welches noch kleine Mengen von Anisaldehyd enthält und daher nicht zur Krystallisation gebracht werden kann. Um die Verunreinigungen abzutrennen, haben wir das braune Oel von Neuem in Aether aufgenommen und die ätherische Lösung mit einer verdünnten Sodalösung geschüttelt. Um Spuren von Anisaldehyd zu entfernen, welche auch in diese Lösung übergehen, wird dieselbe zweckmässig wiederholt mit reinem Aether geschüttelt. Säuert man danach die Sodalösung an, so entsteht, wenn darin grössere Mengen der Paramethoxymandelsäure zugegen sind, eine milchige Trübung. Die in der angegebenen Weise gereinigte Säure wird der mit Salzsäure versetzten Sodalösung am besten durch Aether entzogen. Bei dem Verdunsten desselben erhält man sie in eisartigen Gebilden, in welchen deutlich kleine Nadeln zu erkennen sind. Die Paramethoxymandelsäure ist leicht löslich in heissem und etwas weniger löslich in kaltem Wasser. Auch von Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol wird sie ohne Schwierigkeit aufgenommen. Sie konnte jedoch aus keinem dieser Lösungsmittel besser krystallisirt erhalten werden, als aus Aether.

Die reine Verbindung schmilzt bei  $93^{\circ}$  und geht bereits bei längerem Liegen an der Luft, wie es scheint unter Abspaltung von Wasser, in ein braunes Harz über.

Elementaranalyse der Paramethoxymandelsäure:

	Theorie		Versuch	
			I	II
C <sub>9</sub>	108	59.34	59.86	59.23
H <sub>10</sub>	10	5.49	6.02	5.65
O <sub>4</sub>	64	35.17	—	—
	182	100.00.		

Salze der Paramethoxymandelsäure.

Aus einer mit Ammoniak genau neutralisirten, wässrigen Lösung der Säure wird durch Silbernitrat ein weisses, amorphes Silbersalz gefällt, welches sich beim Trocknen rasch bräunt, ohne aber eine tiefgreifende Zersetzung zu erleiden.

Silberbestimmung in dem obigen Silbersalz:

Berechnet für $\text{AgC}_9\text{H}_9\text{O}_4$		Gefunden
Ag	37.37	37.09 pCt.

Das auf analoge Weise dargestellte Kupfersalz wird als amorphes, grüner Niederschlag erhalten.

Kupferbestimmung in diesem Salze:

Berechnet für $\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_4)_2$		Gefunden
Cu	14.92	14.84 pCt.

Das durch Neutralisieren einer wässrigen Lösung der Säure mit Bariumcarbonat dargestellte Bariumsalz wird bei vorsichtigem Eindampfen der Lösung in krystallinischen Krusten gewonnen.

Die Paramethoxymandelsäure haben auf gleichem Wege bereits Erlenmeyer und Schüuffelen<sup>1)</sup> dargestellt, aber nur im unreinen Zustande untersucht.

Die Ausbeuten an dieser Verbindung sind, selbst wenn man von reinem Anisaldehydcyanhydrin ausgeht, nur geringe; wir haben gewöhnlich nur etwa 10 pCt. von der theoretischen Ausbeute erhalten.

Paramethoxyphenylamidoessigsäure,  
 $\text{CH}_3 \text{--- O--- C}_6\text{H}_4 \text{--- CH(NH}_2\text{)--- COOH.}$

Weit besser als das Anisaldehydcyanhydrin lässt sich das demselben entsprechende Paramethoxyphenylamidoessigsäurenitril verseifen, welches man aus ersterem durch achtstündige Digestion mit der äquivalenten Menge alkoholischen Ammoniaks bei 60—80° in Gestalt eines gelben Oeles gewinnt. Wir haben es zweckmässig gefunden, auch das Amidonitril in schwach alkoholischer Lösung genau nach der für die Darstellung der Paramethoxymandelsäure gegebenen Vorschrift zu verseifen. Die gebildete Amidosäure wird aus der von Alkohol befreiten salzsauren Lösung durch Neutralisieren mit Ammoniak gefällt und durch Aufnehmen in Ammoniak, Kochen der ammoniakalischen Lösung mit Thierkohle und Wiederfällen mit Essigsäure und Alkohol im reinen Zustande gewonnen. Sie löst sich schwer in kaltem Wasser, etwas leichter in siedendem Wasser und scheidet sich aus diesem Lösungsmittel auf Zusatz von Alkohol in feinen, weissen Nadeln ab, welche um 225° sublimiren ohne zu schmelzen. In dieser Beziehung stimmt die von uns untersuchte Verbindung nicht mit einer gleichzusammengesetzten Säure überein, welche von Erlenmeyer und Schüuffelen<sup>2)</sup> auf dem früher angegebenen Wege aus dem Hydramid des Anisaldehyds dargestellt worden ist und von welcher die genannten Forscher angeben, dass sie bei etwa 153° schmelze und sich bei stärkerem Erhitzen unter Ausstossung eines an Anisaldehyd erinnernden Geruches zersetze. In Alkohol und Aether ist die Verbindung nahezu unlöslich.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
			I	II	III
C <sub>9</sub>	108	59.66	59.56	59.80	—
H <sub>11</sub>	11	6.08	6.54	6.44	—
N	14	7.74	—	—	7.91
O <sub>3</sub>	48	26.52	—	—	—
	181	100.00.			

<sup>1)</sup> loc. cit.

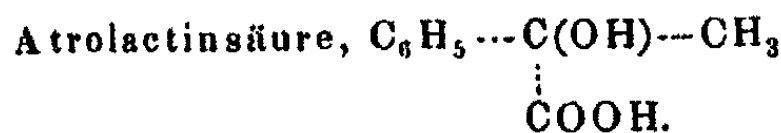
<sup>2)</sup> loc. cit.

Das salzsaure Salz der obigen Amidosäure wird beim Verdunsten seiner wässrigen Lösung in büschelförmig gruppierten Nadeln erhalten.

Aus der wässrigen Lösung der Säure scheidet sich auf Zusatz von Kupfersulfat und wenig Ammoniak ein hellblaugefärbtes, amorphes Kupfersalz,  $\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_3)_2$ , ab.

Kupferbestimmung in demselben:

	Berechnet	Gefunden
Cu	14.99	14.76 pCt.



Acetophenon und wässrige Blausäure reagiren nur sehr langsam aufeinander, man muss das Erhitzen des Gemisches bei 110—120° mehrere Tage fortsetzen, wenn man etwas von dem Cyanhydrin erhalten will. Das Acetophenoncyanhydrin lässt sich aber, wie bereits A. Spiegel<sup>1)</sup> gezeigt hat, leicht darstellen, wenn man nascirende Blausäure auf Acetophenon einwirken lässt.

Das rohe Cyanhydrin bildet ein tiefgelbes Oel, aus welchem wir die reine Verbindung bis jetzt nicht haben isoliren können.

Wenn man genau unter den für die Darstellung der Paramethoxy-mandelsäure angegebenen Bedingungen das rohe Cyanhydrin verseift und das Reactionsproduct vom zurückgebildeten Acetophenon trennt, so resultirt ohne Schwierigkeit reine, aus Wasser mit  $\frac{1}{2}$  Molekül Wasser in Nadeln krystallisirende Atrolactinsäure. Die Ausbeuten lassen in diesem Falle allerdings, ebenso wie die bei dem Verseifen von Anisaldehydcyanhydrin erhaltenen, zu wünschen übrig. Die von uns dargestellte Atrolactinsäure verlor ihr Krystallwasser vollständig bei 80 bis 85° und schmolz wasserhaltig bei 91°, vorher getrocknet bei 93°.

Bestimmung des Krystallwassers:

	Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3 + \frac{1}{2}\text{aq}$	Gefunden
$\text{H}_2\text{O}$	5.14	5.04 pCt.

Elementaranalyse der getrockneten Verbindung:

	Theorie		Versuch
$\text{C}_9$	108	65.05	64.82
$\text{H}_{10}$	10	6.03	6.24
$\text{O}_3$	48	28.92	—
	166	100.00.	

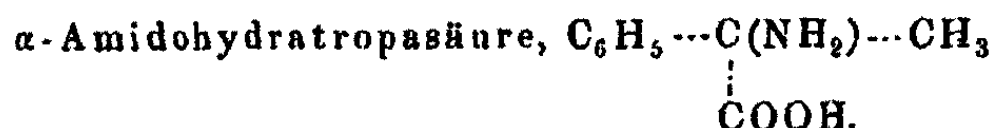
Die Atrolactinsäure ist vor wenigen Wochen auch von A. Spiegel<sup>2)</sup> aus dem Cyanhydrin des Acetophenons dargestellt worden. C. Böttiger<sup>3)</sup> hat sie bei dem Behandeln eines mit Hülfe von concentrirter

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 235, 1852.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIV, 1852.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XIV, 1238.

Schwefelsäure hergestellten Condensationsproductes aus Dibrombrenztraubensäure und Benzol mit Natriumamalgam erhalten. Sie ist schon vorher zumal von R. Fittig und A. Ladenburg eingehend untersucht worden und ihre Constitution ist neuerdings so oft<sup>1)</sup> Gegenstand der Discussion gewesen, dass wir es für unnöthig halten, darauf nochmals zurückzukommen. Wir haben die Atrolactinsäure auf dem angegebenen Wege bereits vor längerer Zeit dargestellt und dies auch in den Sitzungen der Gesellschaft gelegentlich der durch die Arbeiten über Tropasäure, Atrolactinsäure u. s. w. hervorgerufenen Discussionen mitgetheilt; wir haben uns an den letzteren nicht weiter betheiligt, weil wir bei unserer Untersuchung ausschliesslich den Zweck verfolgten, nachzuweisen, dass das Acetophenoncyanhydrin sich wie die Cyanhydrine der übrigen Ketone verhält.



Das Acetophenoncyanhydrin geht in das Nitril der  $\alpha$ -Amidohydratropasäure über, wenn man es mit der äquivalenten Menge alkoholischen Ammoniaks in einer verschlossenen Flasche 6—8 Stunden bei 60—80° digerirt. Dass die Umwandlung des Cyanhydrins in das Amidonitril unter diesen Umständen nahezu vollständig zu bewirken ist, erhellt schon aus dem Nichtvorhandensein irgendwie erheblicher Mengen freien Ammoniaks im Reactionsproduct. Auch das  $\alpha$ -Amidohydratropasäurenitril haben wir bis jetzt nur als gelbbraunes Oel erhalten. Dasselbe ist beständiger als das Acetophenoncyanhydrin und ist durch Einwirkung zuerst von rauchender Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur und später von verdünnter Salzsäure bei Siedetemperatur der Flüssigkeit unschwer in die entsprechende Amidosäure überzuführen. Bei dem Verseifen fügt man auch in diesem Falle zweckmässig etwas Alkohol hinzu.

Das dabei gebildete salzsaure Salz der Amidosäure wird von dem gleichzeitig entstandenen Salmiak durch wiederholtes Aufnehmen in absolutem Alkohol getrennt.

Die  $\alpha$ -Amidohydratropasäure, eine tertiäre Amidosäure, ist wiederum in Wasser leicht löslich und kann daher aus einer wässrigen Lösung ihres salzsauren Salzes durch Ammoniak nicht abgeschieden werden. Wir haben die Verbindung isolirt, indem wir sie aus einer Auflösung ihres salzsauren Salzes in absolutem Alkohol durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak fällten und den dabei erhaltenen Niederschlag durch

<sup>1)</sup> Fittig und Wurster, Ann. Chem. Pharm. CXCIV, 154. — Ladenburg und Rügheimer, diese Berichte XIII, 373, 2041. — Rügheimer, ibid. XIV, 446. — Fittig und Kast, Ann. Chem. Pharm. CCVI, 24. — Siehe auch C. Böttinger und A. Spiegel: die soeben citirten Mittheilungen.

Waschen mit wenig kaltem Wasser und Kochen mit kleinen Mengen von Silberoxyd von den letzten Spuren anhaftenden Salmiaks befreien. Die freie Amidosäure ist nahezu unlöslich in absolutem Alkohol und Aether. Aus einer wässrigen Auflösung scheidet sie sich dagegen erst ab, nachdem das Lösungsmittel fast vollständig verdunstet ist. Man erhält sie so in weissen, atlasglänzenden, federartig verzweigten Nadeln, welche um 260° sublimiren, ohne zu schmelzen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I	II
C <sub>9</sub>	108	65.45	65.21	—
H <sub>11</sub>	11	6.66	6.97	—
N	14	8.48	—	8.80
O <sub>2</sub>	32	19.41	—	—
	165	100.00.		

Das salzsaure Salz krystallisirt in concentrisch gruppirten Nadeln. Die Metallsalze der  $\alpha$ -Amidohydratropasäure sind leicht löslich; in Lösungen ihres Ammoniaksalzes werden daher weder durch Kupfersulfat noch durch Bleiacetat oder Silbernitrat Fällungen hervorgerufen. Das durch Kochen der Säure mit gefällttem Kupfercarbonat und Wasser dargestellte Kupfersalz krystallisirt beim Verdunsten des Lösungsmittels in schönen, hellblau gefärbten Nadeln.

Die salzsaure  $\alpha$ -Amidohydratropasäure geht, wenn man sie in wässriger Lösung mit der äquivalenten Menge salpetrigsauren Natriums bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung erhitzt, leicht und quantitativ in Atrolactinsäure über. Da das aus dem Acetophenon dargestellte Amidonitril sich weit glatter als das demselben entsprechende Cyanhydrin verseifen lässt, so ist es nach unseren Versuchen vorzuziehen, das Acetophenon zunächst in  $\alpha$ -Amidohydratropasäure umzuwandeln, wenn es sich darum handelt, aus dem genannten Ausgangsmaterial grössere Mengen von Atrolactinsäure zu bereiten.

383. Ferd. Tiemann und R. Piest: Ueber Phenylsarkosin,  
 $C_6H_5 \text{---} CH(NHCH_3) \text{---} COOH$ .

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCLXV; vorgetragen von Hrn. Tiemann.]

Wir haben zusammen eine Arbeit begonnen, welche auf Feststellung des Verhaltens substituirtter Ammoniake gegen die Cyanhydrine von Aldehyden und Ketonen abzielt und theilen im Folgenden die bei dieser Untersuchung erhaltenen ersten Resultate mit.

Wenn man das Benzaldehydcyanhydrin mit der äquivalenten Menge einer alkoholischen Methylaminlösung fünf bis sechs Stunden



bei 60—80° in verschlossenen Flaschen digerirt, und aus dem Reaktionsprodukt den Alkohol und das unangegriffene Methylamin auf dem Wasserbade verjagt, so bleibt ein gelbes Oel zurück. Aus demselben scheiden sich unter der Luftpumpe Krystalle ab, welche aber an der Luft leicht wieder zerfließen. Um das gebildete Nitril des Phenylsarkosins  $C_6H_5 \cdot CH(NHCH_3) \dots CN$  von dem beigemischten Benzaldehyd zu trennen, wurde das theilweise erstarrte Oel mit verdünnter Salzsäure behandelt und die Flüssigkeit von dem Ungelöstbleibenden durch ein nasses Filter filtrirt.

Aus der salzsauren Lösung schied sich das fragliche Nitril auf Zusatz verdünnter Kalilauge wiederum als Oel ab, welches durch Ausziehen mit Aether isolirt und durch rauchende Salzsäure alsbald in das salzsaure Salz des Phenylsarkosinamids



umgewandelt wurde. Dasselbe krystallisirt aus der salzsauren Lösung nach längerer Zeit in Nadeln und kann durch Auflösen in Alkohol und Ausfällen mit Aether gereinigt werden. Das freie Amid haben wir aus einer concentrirten wässrigen Lösung seines salzsauren Salzes durch Ammoniak gefällt und dabei eine in feinen Nadeln krystallisirende Verbindung erhalten, welche constant bei 155° schmilzt. Wir sind nicht absolut sicher, dass die bis jetzt dargestellten Präparate völlig frei von Phenylsarkosin sind und theilen daher den angeführten Schmelzpunkt nicht ohne Reserve mit.

Das obige Amid ist durch fünfständiges Verseifen mit verdünnter Salzsäure leicht in salzsaures Phenylsarkosin umzuwandeln, welches bei dem Eindampfen der sauren Flüssigkeit früher als der darin ebenfalls vorhandene Salmiak in Blättchen auskrystallisirt und durch wiederholtes Umkrystallisiren, zunächst aus Wasser, später aus Alkohol im reinen Zustande erhalten werden kann.

Bestimmung der Salzsäure im salzsauren Phenylsarkosin:

	Berechnet	Gefunden
	für $C_9H_{11}NO_2, HCl$	
HCl	18.11	17.83 pCt.

Aus dem salzsauren Phenylsarkosin lässt sich die freie Methylamidosaure durch Eindampfen seiner wässrigen Lösung mit überschüssigem Ammoniak und Ausziehen des dabei gebildeten Salmiaks mit wenig Wasser abscheiden. Das dabei zurückbleibende Phenylsarkosin ist wenig löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser und nahezu unlöslich in Alkohol und Aether. Aus heissem Wasser umkrystallisirt, wird es in feinen, weissen Blättchen erhalten, welche um 274° sublimiren, ohne zu schmelzen und sich bei plötzlichem Erhitzen auf eine hohe Temperatur zersetzen.

## Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C <sub>9</sub>	108	65.46	65.41	—
H <sub>11</sub>	11	6.66	6.80	—
N	14	8.49	—	8.70
O <sub>2</sub>	32	19.39		
	165	100.00.		

Die Einwirkung von Methylamin auf Benzaldehydcyanhydrin erfolgt nicht mehr so leicht und vollständig wie die des Ammoniaks; das Dimethylamin wirkt noch träger ein, aber auch in diesem Falle scheint das Nitril einer im Ammoniakrest substituirten Amidosäure zu entstehen. Das Phenylsarkosin ist löslicher in Wasser, als die Phenylamidoessigsäure; die aus dem Product der Reaction von Dimethylamin auf Benzaldehydcyanhydrin sich bildende phenylirte Dimethylamidoessigsäure scheint in Wasser noch löslicher zu sein. Es ist dies ein Umstand, welcher die Reindarstellung dieser Verbindung sehr erschwert und uns bis jetzt verhindert hat, dieselbe in einen für die Analyse geeigneten Zustand zu bringen.

Die Cyanhydrine der Ketone reagiren leicht auf substituirte Ammoniake. Es ist dies bemerkenswerth, da nach Versuchen von H. Schiff<sup>1)</sup> und M. Pauly<sup>2)</sup> die Ketone selbst fast ohne Einwirkung auf diese Verbindungen sind.

Bei dem Digeriren alkoholischer Lösungen der Cyanhydrine von Aldehyden und Ketonen mit Anilin entstehen sehr schön krystallisirende Verbindungen, deren Cyangruppen aber allem Anschein nach schwierig zu verseifen sind.

Wir hoffen der Gesellschaft über diese Verbindungen in Bälde weitere Mittheilungen machen zu können und beabsichtigen, auch zu versuchen, ob man zu den im Ammoniakrest substituirten Amidosäuren ebenso leicht durch Einwirkung von Alkyljodiden auf die Silbersalze dieser Säuren und Verseifen der sich dabei voraussichtlich bildenden Säureäther gelangen kann.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. Suppl. III, 362.

<sup>2)</sup> Ibid. CLXXXVII, 198.

**384. Ferd. Tiemann: Schlussbemerkungen zu den vorstehenden drei Mittheilungen.**

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCLXVI; vorgetragen vom Verf.)

Durch die in den vorstehenden Mittheilungen beschriebenen Versuche ist dargethan, dass aus den Cyanhydrinen von Aldehyden und Ketonen sowohl der aliphatischen als auch der aromatischen Reihe Amidonitrile und aus diesen Amidosäuren dargestellt werden können.

Die dabei stattfindenden Prozesse verlaufen unter geeigneten Bedingungen meist ohne Bildung sehr erheblicher Mengen von Nebenproducten. Namentlich die von den Ketonen und den aromatischen Aldehyden sich ableitenden Amidonitrile sind dadurch ausgezeichnet, dass sie sich ohne Schwierigkeit in die entsprechenden Amidosäuren umwandeln lassen.

Die bis jetzt untersuchten von Aldehyden abstammenden secundären Amidosäuren unterscheiden sich von den aus Ketonen dargestellten tertiären Amidosäuren durch eine geringere Löslichkeit in Wasser. Dieser Unterschied tritt zumal in der aromatischen Reihe hervor.

Die mitgetheilten Versuche zeigen ferner, dass die in den Cyanhydrinen von Aldehyden und Ketonen vorhandenen Hydroxylgruppen auch gegen Reste substituierter Ammoniak auszutauschen sind, und es erübrigt noch die dabei entstehenden Verbindungen, ebenso wie ihre Derivate in grösserer Anzahl zu untersuchen.

**385. Ferd. Tiemann und W. H. Max Müller: Ueber Abkömmlinge des Hydrochinons.**

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCLXVII; vorgetragen von Hrn. Tiemann.]

Vor einigen Monaten hat der eine von uns in Gemeinschaft mit A. Parrisius <sup>1)</sup> eine Abhandlung veröffentlicht, in welcher die drei von dem Resorcin sich ableitenden Dioxybenzoesäuren und unter ihnen zumal die  $\beta$ -Resorcylsäure, sowie deren Derivate etwas eingehender erörtert sind. Es sollten dadurch weitere Anhaltspunkte für die Erforschung derjenigen natürlich vorkommenden organischen Verbindungen geschaffen werden, welche Abkömmlinge des Resorcins sind. Aehnliche Gesichtspunkte haben uns bei Ausführung der nachstehenden Arbeit geleitet. Wir beabsichtigen, dadurch die Unterlage zu erweitern, von der aus die Feststellung der Constitution der zu dem

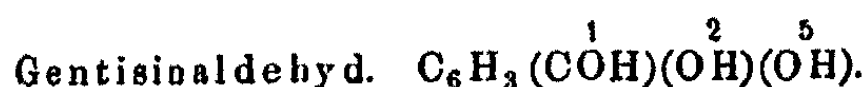
<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 2854.

Hydrochinon in naher Beziehung stehenden Naturproducte in Angriff zu nehmen ist.

Die Verhältnisse gestalten sich in dem vorliegenden Falle einfacher als bei den Derivaten des Resorcins, insofern als sich von dem Hydrochinon nur eine einzige Dioxybenzoesäure ableitet. Diese Säure ist seit längerer Zeit bekannt und unter den Namen: Oxysalicylsäure, Hydrochinoncarbonsäure und Gentisinsäure, beschrieben worden, von welchen wir den letzteren gebrauchen werden.

Die Gentisinsäure hat zuerst E. Lautemann <sup>1)</sup> durch Schmelzen von Monojodsalicylsäure mit Kaliumhydrat dargestellt. Die nämliche Verbindung ist später von P. Liechti <sup>2)</sup> sowie E. Demole <sup>3)</sup> untersucht und von P. von Rakowski und W. Leppert <sup>4)</sup> auch aus Bromsalicylsäure bereitet worden.

Die zuletzt genannten Forscher geben zuerst den Schmelzpunkt der Säure richtig bei 196—197° an, woraus hervorgeht, dass die von den vorher citirten Autoren gemachten Angaben sich nicht auf die völlig reine Verbindung beziehen. H. Hlasiwetz und J. Habermann <sup>5)</sup> haben die Gentisinsäure aus Gentisin durch schmelzendes Kali abgespalten und die so erhaltene Substanz mit der aus Salicylsäure entstehenden Dioxybenzoesäure identificirt. Wir haben uns zunächst bemüht, den Aldehyd dieser Säure kennen zu lernen.



Diese Verbindung entsteht, wenn man Hydrochinon mit einem grossen Ueberschuss von Chloroform und achtzehnprocentiger Natronlauge 6—8 Stunden unter häufigem Umschütteln auf dem Wasserbade erhitzt. Wir haben auf 10 g Hydrochinon 550 ccm Natronlauge von der angegebenen Concentration und 100 g Chloroform angewandt. Es bildet sich dabei nicht, wie unter gleichen Umständen aus dem Resorcin <sup>6)</sup>, ein mit Wasserdämpfen flüchtiger Dialdehyd. Man säuert das Reactionsproduct mit Schwefelsäure an, lässt langsam vollständig erkalten, trennt die Flüssigkeit durch Filtriren von dem ausgeschiedenen braunschwarzen Harze und zieht das Filtrat wiederholt mit Aether aus. Die durch Abdestilliren der grösseren Menge des Aethers concentrirten Aetherauszüge werden mit 100 ccm einer 25procentigen Lösung von saurem schwefligsauren Natrium geschüttelt, welche den gebildeten Aldehyd nebst etwas Hydrochinon aufnimmt, während in dem Aether nur unangegriffenes Hydrochinon zurückbleibt. Durch

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. CXVIII, 372; CXX, 311.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. Suppl. VII, 144.

<sup>3)</sup> Diese Berichte VII, 1436.

<sup>4)</sup> Ibid. VIII, 788.

<sup>5)</sup> Ann. Chem. Pharm. CLXXV, 62; CLXXX, 345.

<sup>6)</sup> F. Tiemann und L. Lewy, diese Berichte X, 2210.

Zersetzen der Bisulfitlösung mit Schwefelsäure und Ausschütteln der sauren Lösung mit Aether wird der rohe Gentisinaldehyd isolirt. Man erhält ihn so in warzen- und sternförmigen Krystallgruppen, welche von einem dunkeln Oele durchtränkt sind und, wie bereits angedeutet, noch Hydrochinon enthalten. Zur völligen Abtrennung dieser Substanz, sowie der übrigen Verunreinigungen hat man den Aldehyd zum zweiten Male in die Bisulfitverbindung überzuführen, indem man dabei die Vorsicht gebraucht, von demselben einen Ueberschuss anzuwenden. Die mit dem Aldehyd übersättigte Natriumbisulfitlösung wird danach so lange mit Aether geschüttelt, als die Aetherauszüge sich noch färben. Das Hydrochinon, sowie beigemengte Harze gehen dabei in den Aether zusammen mit kleinen Mengen des vom Natriumbisulfit nicht gebundenen Aldehyds über, während in der wässrigen Lösung die Doppelverbindung des Gentisinaldehyds mit saurem schwefligsauren Natrium zurückbleibt. Durch Zersetzen derselben mit Schwefelsäure, Ausziehen der sauren Lösung mit Aether und Verdunsten des Aethers wird der Aldehyd nunmehr in Gestalt eines braunen Oeles gewonnen, welches unter der Luftpumpe vollständig erstarrt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Benzol unter Zusatz von Thierkohle erhält man daraus den Gentisinaldehyd in glänzenden, gelben, flachen Nadeln, welche constant bei  $99^{\circ}$  schmelzen und sich an der Luft unverändert halten.

Der Gentisinaldehyd ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform sowie Benzol und schwer löslich in Ligroin. Seine wässrige Lösung wird durch Alkalien intensiv gelbroth gefärbt; beim Stehen der Lösung an der Luft geht diese Färbung bald in eine schmutzig braune über. Eisenchlorid ruft in wässrigen Lösungen des Gentisinaldehyds eine blaugrüne Farbenreaction hervor, welche rasch wieder verschwindet, namentlich auf Zusatz überschüssigen Eisenchlorids.

## Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C <sub>7</sub>	84	60.87	60.72
H <sub>6</sub>	6	4.35	4.53
O <sub>3</sub>	48	34.78	—
	138	100.00.	

Nach kurzem Erwärmen einer alkoholischen Auflösung gleicher Molecüle von Anilin und Gentisinaldehyd wird beim Verdunsten des Alkohols die Verbindung:



in schönen, rothen, flachen Nadeln erhalten, welche in Wasser fast unlöslich sind und deren alkoholische Lösung auf Zusatz von Eisen-

chlorid eine schnell wieder verschwindende, rein grüne Farbe annimmt.

Von den sechs durch die Theorie angezeigten isomeren Dioxybenzaldehyden sind nunmehr drei bekannt, nämlich 1) der von R. Fittig und J. Remsen <sup>1)</sup> aus dem Piperonal und von W. Haarmann und dem einen von uns <sup>2)</sup> aus dem Vanillin dargestellte Protocatechualdehyd, welcher, wie aus einer von dem einen von uns in Gemeinschaft mit P. Koppe veröffentlichten, in demselben Hefte abgedruckten Arbeit hervorgeht, auch durch Einwirkung von Chloroform auf alkalische Lösungen von Brenzcatechin erhalten werden kann, 2) der von dem einen von uns in Gemeinschaft mit L. Lewy <sup>3)</sup> dargestellte und gemeinschaftlich mit A. Parrisius <sup>4)</sup> näher untersuchte  $\beta$ -Resorcyraldehyd und 3) der im Vorstehenden beschriebene Gentisinaldehyd.



Der Gentisinaldehyd ist durch Schmelzen mit der zehnfachen Gewichtsmenge Kaliumhydrat leicht in Gentisinsäure überzuführen. Dieselbe wird der mit Schwefelsäure angesäuerten wässrigen Lösung der Schmelze durch Aether entzogen, durch Auflösen des Rückstandes vom Aetherauszuge in Wasser, Entfernen der Verunreinigungen mittelst Bleiacetat, Entbleien der vom Bleiniederschlage abfiltrirten Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff und Eindampfen der Lösung unschwer im reinen Zustande gewonnen. Die Gentisinsäure krystallisirt in weissen Nadeln, welche constant bei 196—197° schmelzen, sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether lösen, in Benzol und Chloroform aber unlöslich sind. Bei der trockenen Destillation zerfällt sie zunächst glatt in Kohlensäure und Hydrochinon; erst gegen Ende der Operation treten, indem eine weitergehende Zersetzung stattfindet, sehr charakteristische, tief rothe Dämpfe auf.

Wässrige Lösungen der Gentisinsäure werden durch Eisenchlorid charakteristisch kornblumenblau gefärbt. Die Färbung geht auf Zusatz von verdünntem Ammoniak in eine schmutzig rothe über. Schwach alkalische Lösungen der Gentisinsäure färben sich bei längerem Stehen an der Luft nach und nach schön roth.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C <sub>7</sub>	84	54.55	54.29
H <sub>6</sub>	6	3.89	4.21
O <sub>4</sub>	64	41.56	—
	154	100.00.	

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. OLIX, 148.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VII, 620.

<sup>3)</sup> Ibid. X, 2212.

<sup>4)</sup> Ibid. XIII, 2354.

Für die Bereitung von Methylabkömmlingen des Gentisinaldehyds und der Gentisinsäure bieten sich verschiedene Wege dar; man vermag einmal zu diesen Verbindungen durch directe Methylierung des Gentisinaldehyds und der Gentisinsäure zu gelangen, man kann ferner in dem primären Methyläther des Hydrochinons an Stelle von einem Wasserstoffatom eine Aldehydgruppe resp. eine Carboxylgruppe einschieben und man kann schliesslich methylierte Gentisinsäuren durch Oxydation der methylierten Gentisinaldehyde erhalten. Wir haben, da grössere Mengen von Gentisinsäure und Gentisinaldehyd schwierig in reinem Zustande zu beschaffen sind, das leicht und in jeder beliebigen Menge zu gewinnende Monomethylhydrochinon als Ausgangsmaterial für die Darstellung der fraglichen Methylderivate benutzt.

#### Darstellung von Monomethylhydrochinon.

Das Monomethylhydrochinon ist zuerst von H. Hlasiwetz und J. Habermann<sup>1)</sup> aus dem Arbutin dargestellt worden.

Die genannten Forscher haben die nämliche Verbindung auch durch Digestion von methylschwefelsaurem Kalium mit den Kaliumverbindungen des Hydrochinons, im letzteren Falle neben Dimethylhydrochinon, erhalten. Wir haben es zweckmässiger gefunden, Monomethylhydrochinon, ebenso wie schon vor uns v. Rakowsky<sup>2)</sup>, durch Einwirkung von Jodmethyl auf das primäre Kaliumsalz des Hydrochinons zu bereiten. Zu dem Ende werden in methylalkoholischer Lösung 50 Theile Hydrochinon mit 25.5 Theilen Kaliumhydrat und 64.5 Theilen Jodmethyl in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben digerirt, bis die alkalische Reaction der Flüssigkeit verschwunden ist. Man verdunstet den Methylalkohol und unterwirft den Rückstand der Destillation im Dampfstrom. Dabei geht das gebildete Dimethylhydrochinon in das Destillat über und scheidet sich daraus in glänzenden, das Licht stark brechenden Krystallschuppen ab, welche bei 56° schmelzen. In dem Destillationsrückstande befindet sich neben Jodkalium ein Gemenge von Hydrochinon und Monomethylhydrochinon. Man nimmt die genannten organischen Verbindungen in Aether auf und digerirt den beim Abdestilliren des Aethers bleibenden Rückstand bei gewöhnlicher Temperatur mit Benzol. Dieses lässt das Hydrochinon ungelöst. Das durch Absieden des Benzols aus der Lösung in Gestalt eines schwerflüssigen, braunen Oeles gewonnene rohe Monomethylhydrochinon wird der Destillation unterworfen. Bei 242° geht ein farbloses Oel über, welches in der Vorlage krystallinisch erstarrt und aus reinem Monomethylhydrochinon

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. CLXXVII, 834.

<sup>2)</sup> Handwörterbuch der Chemie Th. II, 520.

besteht. Durch Umkrystallisieren aus Ligroin ist die Verbindung leicht in weissen, flachen Nadeln zu erhalten, welche bei  $53^{\circ}$  schmelzen.

Metamethoxysalicylaldehyd.  $C_6H_3(COH)(OH)(OCH_3)$ .

Das Monomethylhydrochinon wird durch Erhitzen seiner alkalischen Lösung mit Chloroform in Metamethoxysalicylaldehyd umgewandelt. Wir haben in diesem Falle 7.5 g Monomethylhydrochinon, 750 ccm 18procentiger Natronlauge und 75 g Chloroform unter den für die Darstellung des Gentsinaldehyds angegebenen Bedingungen aufeinander einwirken lassen.

Der Metamethoxysalicylaldehyd ist mit den Wasserdämpfen flüchtig und kann daher durch Destillation im Dampfstrom von dem unangegriffenen Monomethylhydrochinon getrennt werden. Die völlige Reinigung des Aldehyds wird durch Darstellung der Natriumbisulfitdoppelverbindung bewerkstelligt. Der aus einer wässrigen Lösung der Doppelverbindung mit verdünnter Schwefelsäure in üblicher Weise abgeschiedene Aldehyd wird als gelbes Oel erhalten, welches in einer Atmosphäre von Kohlensäure bei  $247-248^{\circ}$  unzersetzt siedet. Bei niedrigerer Temperatur erstarrt der Aldehyd zu einer strahlig krystallinischen Masse, welche sich schon bei  $+4^{\circ}$  wieder verflüssigt. Der Metamethoxysalicylaldehyd besitzt einen aromatischen Geruch, welcher etwas an den des Salicylaldehyds erinnert und färbt wie dieser die Haut intensiv gelb. Als ein Abkömmling des Salicylaldehyds giebt sich die aus dem Monomethylhydrochinon dargestellte Verbindung auch dadurch zu erkennen, dass sie trocken und in Lösung auf Zusatz von Alkalien und von Ammoniak eine intensiv gelbe Farbe annimmt. Der Metamethoxysalicylaldehyd löst sich nur sehr wenig in Wasser, leicht aber in Alkohol und Aether. Eine Auflösung desselben in verdünntem Alkohol wird durch Eisenchlorid charakteristisch blaugrün gefärbt. Die Färbung verschwindet nicht alsbald wie diejenige, welche Eisenchlorid in Lösungen des Gentsinaldehyds hervorruft und wird selbst auf Zusatz überschüssigen Eisenchlorids nicht sofort zerstört.

Elementaranalyse:

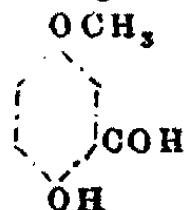
	Theorie		Versuch		
			I	II.	III.
$C_6$	96	63.16	62.55	62.82	62.94
$H_3$	8	5.26	5.32	5.48	5.44
$O_3$	48	31.58	—	—	—
	152	100.00.			

Gasvolumengewichtsbestimmung, auf Wasserstoff bezogen:

Berechnet	Gefunden
76	75.75



Der Metamethoxysalicylaldehyd geht, wenn man ihn in zugeschmolzenen Röhren fünf bis sechs Stunden bei 140—150° mit einem grossen Ueberschusse eines Gemisches aus gleichen Raumtheilen Wasser und Salzsäure von 1.10 Vol.-Gew. digerirt, unter Abspaltung von Chlormethyl in reinen, bei 99° schmelzenden Gentisinaldehyd über und wird durch diesen Versuch als Monomethylgentisinaldehyd charakterisirt. Das Verhalten des Aldehyds gegen Alkalien, Eisenchlorid u. s. w. lässt, wie schon bemerkt, keinen Zweifel darüber, dass derselbe auch ein Derivat des Salicylaldehyds ist. Seine Constitution muss daher durch die folgende Formel



wiedergegeben werden.

A. Hantzsch <sup>1)</sup> hat den, dem Metamethoxysalicylaldehyd analog zusammengesetzten Metaäthoxysalicylaldehyd aus dem Monäthylhydrochinon mittelst der Chloroformreaction dargestellt und in Form kurzer dicker Prismen erhalten, welche bei 51.5° zu einem bei 230° siedenden Oele schmelzen.

Das einzige leicht fassbare Product der Reaction von Chloroform auf alkalische Lösungen von Monomethylhydrochinon ist der Metamethoxysalicylaldehyd. Nach Verarbeitung sehr erheblicher Mengen von Monomethylhydrochinon haben wir aus der Flüssigkeit, aus welcher der Metamethoxysalicylaldehyd behufs Abtrennung von unangegriffenem Monomethylhydrochinon im Dampfstrom abdestillirt worden war, durch Ausziehen mit Aether, Schütteln der ätherischen Lösung mit Natriumbisulfidlösung, Zersetzung der Doppelverbindung und Umkrystallisiren der mit Aether ausgezogenen aldehydartigen Substanz aus Benzol einen um 135° schmelzenden, in gelben Nadeln krystallisirenden Körper isoliren können. Der Umstand, dass von demselben nur äusserst geringe Mengen gebildet werden, hat uns verhindert, festzustellen, ob die fragliche Substanz ein vom Monomethylhydrochinon sich ableitender Dialdehyd ist. Ausserdem haben wir in der Flüssigkeit, aus welcher die soeben erwähnte Verbindung isolirt wurde, die Anwesenheit sehr kleiner Mengen von Vanillin constatiren können, wenn wir von einem nicht völlig gereinigten Monomethylhydrochinon ausgingen, welches wiederum aus rohem, aus Anilin dargestelltem Hydrochinon bereitet worden war. Es ist das wohl ein Beweis dafür, dass bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Anilin neben Hydrochinon kleine Mengen von Brenz-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII. 8419; Journ. pr. Chem. (2) XXII, 460.

catechin entstehen. Diese sind in dem vorliegenden Falle in Monomethylbrenzcatechin (Guajacol) umgewandelt worden, aus welchem bei Einwirkung von Chloroform und Alkali Vanillin entstanden ist.

Der Metamethoxysalicylaldehyd ist isomer mit dem Vanillin; die bis jetzt bekannten Isomeren des Vanillins sollen in einer von dem einen von uns in Gemeinschaft mit P. Koppe in demselben Hefte veröffentlichten Arbeit übersichtlich zusammengestellt werden.

Condensationsproduct aus Anilin und Metamethoxysalicylaldehyd.  $C_6H_3(CHN^1C_6H_5)(OH)(OCH_3^2)$ .

Der Metamethoxysalicylaldehyd vereinigt sich, wie die übrigen Aldehyde, unter Abspaltung von Wasser mit Anilin. Zur Darstellung der fraglichen Verbindung wird 1 Theil Aldehyd mit 0.62 Theilen Anilin in alkoholischer Lösung etwa eine Stunde schwach erwärmt. Bei dem Verdunsten des Alkohols bleibt ein rothes Oel zurück, welches im luftverdünnten Raume krystallinisch erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wird die Substanz in schönen, flachen, rothen Nadeln erhalten, welche bei  $59^\circ$  schmelzen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I	II
C <sub>14</sub>	168	74.01	73.91	—
H <sub>13</sub>	13	5.72	5.76	—
N	14	6.17	—	6.42
O <sub>2</sub>	32	14.10	—	—
	227	100.00.		

Dimethylgentisinaldehyd.  $C_6H_3(COH^1)(OCH_3^2)(OCH_3^5)$ .

Der Metamethoxysalicylaldehyd geht beim Erwärmen seiner in Methylalkohol gelösten Natriumverbindung mit Jodmethyl unschwer in Dimethylgentisinaldehyd über. Zu dem Ende werden 5 Theile Metamethoxysalicylaldehyd in Methylalkohol gelöst und in die Lösung nach und nach 0.8 Theile metallischen Natriums eingetragen. Die dadurch erhaltene rothe Lösung der Natriumverbindung wird mit 5 Theilen Jodmethyl in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben gekocht, bis die alkalische Reaction verschwunden ist. Man verdampft den Methylalkohol und unterwirft den Rückstand nach dem Hinzufügen von etwas Wasser der Destillation im Dampfstrom. Der gebildete Dimethylgentisinaldehyd scheidet sich aus dem milchig getrübbten Destillat nach einiger Zeit in feinen weissen Nadeln ab, welche durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt werden und im reinen Zustande bei  $51^\circ$  schmelzen. Die Verbindung lässt sich bei Abschluss der Luft um  $270^\circ$  unzersetzt übersieden. Die von dem rohen Dimethylgentisinaldehyd

abfiltrirte Flüssigkeit enthält noch kleine Mengen dieses Aldehyds neben grösseren Mengen von unverändertem Metamethoxysalicylaldehyd. Man entzieht der Lösung das Gemisch durch Aether und schüttelt die ätherische Lösung mit verdünnter Alkalilauge. Diese nimmt den Metamethoxysalicylaldehyd auf, lässt aber den Dimethylgentisinaldehyd, welcher saure Eigenschaften nicht mehr besitzt, in dem Aether zurück.

Der Dimethylgentisinaldehyd ist wenig löslich in kaltem Wasser, leichter löslich in heissem Wasser und leicht löslich in Alkohol und Aether. Mit Eisenchlorid giebt derselbe keine Farbenreaction, concentrirte Schwefelsäure färbt die Verbindung orangeroth. Der Dimethylgentisinaldehyd ist trocken vollständig geruchlos, bei dem Erwärmen seiner Lösung entwickelt sich aber ein Geruch, welcher an den der Kohlrüben erinnert.

## Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C <sub>9</sub>	108	65.06	64.95
H <sub>10</sub>	10	6.02	6.23
O <sub>3</sub>	48	28.92	-
	166	100.00	

Der dem Dimethylgentisinaldehyd entsprechende Diäthylgentisinaldehyd ist von A. Hantzsch <sup>1)</sup> aus Metaäthoxysalicylaldehyd auf analogem Wege dargestellt worden. Es ist eine bei 60° schmelzende und bei 280—285° siedende, in strahlig gruppirten weissen Nadeln krystallisirende Verbindung.



Der Dimethylgentisinaldehyd ist durch Oxydation mit verdünnter Chamäleonlösung leicht in Dimethylgentisinsäure überzuführen. Man vertheilt 1 Theil des Aldehyds in 50 Theilen heissem Wasser, dem man einige Tropfen Kalilauge hinzugefügt hat, und lässt in die dadurch erhaltene Emulsion allmählich eine Auflösung von 0.7 Theilen Kaliumpermanganat in 70 Theilen Wasser fliessen. Man kocht auf, damit das ausgeschiedene Mangansuperoxydhydrat sich absetze, filtrirt und dampft das Filtrat auf ein geringes Volum ein. Auf Zusatz von Salzsäure fällt aus der concentrirten Lösung Dimethylgentisinsäure in weissen Flocken. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser wird die Säure in weissen, seidenglänzenden Nadeln erhalten, welche bei 76° schmelzen. Sie löst sich leicht in siedendem Wasser, Alkohol und Aether.

<sup>1)</sup> loc. cit.

## Elementaranalyse:

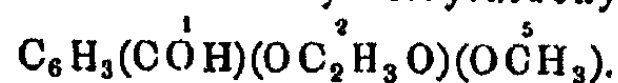
	Theorie		Versuch	
			I	II
C <sub>9</sub>	108	59.34	59.23	59.11
H <sub>10</sub>	10	5.49	5.69	5.80
O <sub>4</sub>	64	35.17	—	—
	182	100.00		

In genau mit Ammoniak neutralisirten, wässrigen Lösungen der Säure wird durch Kupfersulfat eine krystallinische, grüne, durch Bleiacetat eine krystallinische, weisse und durch Silbernitrat eine käsige, weisse Fällung hervorgerufen.

Das auf die angegebene Weise dargestellte Kupfersalz ist in Wasser nahezu unlöslich; das Bleisalz haben wir durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser in prismatischen Krystallen erhalten. Das Silbersalz lässt sich auch durch Digeriren einer concentrirten wässrigen Lösung der Säure mit gefällttem Silberoxyd bereiten. Dasselbe scheidet sich aus der vom überschüssigen Silberoxyd heiss abfiltrirten Lösung beim Erkalten in feinen, weissen Nadeln aus, welche, durch Absaugen rasch von der Lösung getrennt, nach dem Trocknen bei Ausschluss des Lichtes, die nachstehende Menge Silber lieferten:

	Berechnet für AgC <sub>9</sub> H <sub>9</sub> O <sub>4</sub>	Gefunden
Ag	37.37 pCt.	37.12 pCt.

## Acetmetamethoxysalicylaldehyd.



Die Acetverbindung des Metamethoxysalicylaldehyds wird erhalten, wenn man auf die trockene Natriumverbindung des Aldehyds 1 Mol. Essigsäureanhydrid in ätherischer Lösung wirken lässt. Man löst zu dem Ende 2 Theile Metamethoxysalicylaldehyd und 0.6 Theile Natriumhydrat in Methylalkohol auf und dampft die Lösung zur staubigen Trockne. Der fein gepulverte Rückstand wird mit einer Lösung von 1.5 Theilen Essigsäureanhydrid in wasserfreiem Aether unter häufigem Umschütteln vier bis fünf Stunden in Berührung gelassen. Man schüttelt hierauf die ätherische Lösung kurze Zeit mit Wasser, verdampft den Aether und destillirt den Rückstand im Dampfstrom. Dabei geht der unveränderte Metamethoxysalicylaldehyd in das Destillat, während die gebildete Acetverbindung im Destillirkolben zurückbleibt. Sie wird durch Ausziehen mit Aether und Umkrystallisiren des beim Abdestilliren des Aethers bleibenden Rückstandes aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle gereinigt. Der Acetmetamethoxysalicylaldehyd krystallisirt in zarten, weissen Nadeln, welche unschwer löslich in heissem Wasser und leicht löslich in Alkohol,

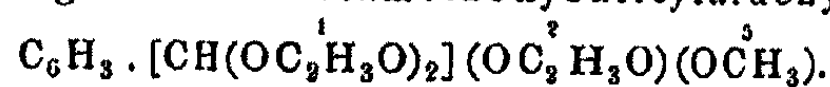
sowie Aether sind. Die Verbindung wird aus ihrer alkoholischen Lösung durch Wasser gefällt und schmilzt im reinen Zustande bei 63°.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I	II
C <sub>10</sub>	120	61.86	61.56	61.80
H <sub>10</sub>	10	5.15	5.41	5.37
O <sub>4</sub>	64	32.99	—	—
	194	100.00.		

Der Acetmetamethoxysalicylaldehyd wird durch Alkalien mit grösster Leichtigkeit entacetylirt. Der demselben analog zusammengesetzte Acetmetaäthoxysalicylaldehyd ist von A. Hantzsch<sup>1)</sup> aus dem Metaäthoxysalicylaldehyd dargestellt worden. Der Acetmetaäthoxysalicylaldehyd krystallisirt in bei 69° schmelzenden Nadeln.

Essigsäureacetmetamethoxysalicylaldehyd.



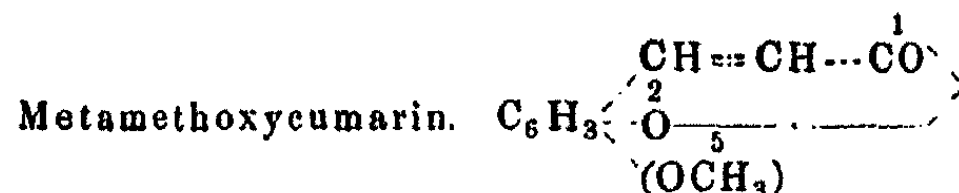
Die Aldehyde verbinden sich bekanntlich mit Essigsäureanhydrid zu, nach der allgemeinen Formel: R---CH(OC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O)<sub>2</sub> zusammengesetzten Substanzen. Eine derartige Verbindung des Acetmetamethoxysalicylaldehyds lässt sich durch directes Erhitzen von Meta-methoxysalicylaldehyd mit Essigsäureanhydrid darstellen.

Wir haben auf 2 Theile des Aldehyds 12 Theile Essigsäureanhydrid angewandt und das Gemisch sechs Stunden lang in lebhaftem Sieden erhalten. Das erkaltete ölige Reactionsproduct wird mit Wasser behandelt, um das überschüssige Essigsäureanhydrid zu zersetzen. Man nimmt das dabei ungelöst bleibende Oel in Aether auf und schüttelt die ätherische Lösung mit einer Lösung von Natriumbisulfit, in welche der nicht weiter veränderte Acetaldehyd übergeht. Bei dem Abdestilliren des Aethers bleibt nunmehr ein gelbes Oel zurück, das nach einiger Zeit zu concentrisch gruppirten Nadeln erstarrt. Durch wiederholtes Auflösen in Alkohol und Fällen mit Wasser wird die Verbindung im reinen Zustande erhalten. Sie schmilzt bei 69—70°, ist unlöslich in Wasser und leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol. Concentrirte Schwefelsäure färbt die Substanz prächtig orangeroth.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C <sub>14</sub>	168	56.76	56.61
H <sub>16</sub>	16	5.40	5.78
C <sub>7</sub>	112	37.84	—
	296	100.00.	

<sup>1)</sup> loc. cit.



Wenn man bei dem Digeriren des Metamethoxysalicylaldehyds mit Essigsäureanhydrid Natriumacetat hinzufügt, so geht der Aldehyd in metamethoxyirtes Cumarin über.

Behufs Darstellung dieser Verbindung wird ein Gemisch aus 2 Theilen Metamethoxysalicylaldehyd, 3 Theilen gepulverten und entwässerten Natriumacetats und 5 Theilen Essigsäureanhydrid fünf Stunden in gelindem Sieden erhalten. Die beim Erkalten krystallinisch erstarrende Masse wird mit Wasser behandelt, wobei sich an der Oberfläche der Flüssigkeit ein Oel abscheidet. Die ätherische Lösung desselben schüttelt man zunächst mit Natriumbisulfitlösung, um unveränderte Aldehyde zu entfernen, und danach mit einer verdünnten Sodalösung, um vorhandene Spuren von nicht weiter condensirter Acetometamethoxycumarsäure, abzutrennen. Die so behandelte ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten des Aethers ein allmählich erstarrendes braunes Oel. Dasselbe wird mit Wasser ausgekocht. Aus der beim Erkalten sich milchig trübenden Flüssigkeit scheidet sich das gebildete Metamethoxycumarin erst nach längerem Stehen in weissen tafelförmigen Blättchen ab, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt werden. Zusatz von Alkohol bei dem Umkrystallisiren ist zu vermeiden, da dadurch die Krystallisation der Verbindung verlangsamt wird.

Das Metamethoxycumarin schmilzt bei  $103^{\circ}$ , ist nahezu unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heissem Wasser und leicht löslich in Alkohol und Aether. Die Substanz riecht, namentlich wenn man sie erhitzt, deutlich nach Cumarin.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
			I	II	III
$C_{10}$	120	68.18	67.81	67.89	67.98
$H_8$	8	4.54	4.33	4.61	4.72
$O_3$	48	27.28	—	—	—
	176	100.00.			

Das Metamethoxycumarin ist isomer mit dem von C. L. Reimer<sup>1)</sup> und dem einen von uns dargestellten Methylumbelliferon, welches, wie später angestellte Versuche<sup>2)</sup> ergeben haben, paramethoxyirtes Cumarin ist. Beide Verbindungen verhalten sich dem Cumarin ähnlich. Der eine von uns beabsichtigt, hierauf gelegentlich einer Untersuchung

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 996.

<sup>2)</sup> Ferd. Tiemann und A. Parrisius, diese Berichte XIII, 2871.

über die Isomeren des Umbelliferons, welche zur Zeit im Berliner Universitäts-Laboratorium ausgeführt wird, zurückzukommen.

Metamethoxysalicylsäure.  $C_6H_3(COOH)(OH)(OCH_3)$ .

Der Acetmetamethoxysalicylaldehyd ist durch Oxydation mit einer verdünnten Chamaeleonlösung in Acetmetamethoxysalicylsäure umzuwandeln. Wir haben die auf diese Weise entstehende Acetsäure nicht isolirt, sondern durch Erhitzen mit Natronlauge alsbald in Metamethoxysalicylsäure umgewandelt. Der Versuch wird in folgender Weise ausgeführt:

Man vertheilt 1 Theil Acetmetamethoxysalicylaldehyd in 100 Theilen auf 70—80° erwärmten und mit Essigsäure schwach angesäuerten Wassers und lässt in die dadurch erhaltene Emulsion allmählich eine Auflösung von 6.54 Theilen Kaliumpermanganat einfließen. Man filtrirt von dem sich bei gelindem Erwärmen absetzenden Mangansuperoxydhydrat, versetzt das Filtrat mit Natronlauge bis zur deutlich alkalischen Reaction erhitzt kurze Zeit und filtrirt nochmals, wenn sich auf Zusatz der Natronlauge von Neuem kleine Mengen von Mangansuperoxydhydrat abgeschieden haben. Die erhaltene, mit Schwefelsäure angesäuerte Flüssigkeit giebt an Aether die gebildete Metamethoxysalicylsäure ab. Um aus der ätherischen Lösung vorhandene Spuren von dem entsprechenden Aldehyd zu entfernen, wird dieselbe mit einer verdünnten Natriumbisulfidlösung geschüttelt. Die so behandelte ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten des Aethers nahezu reine Metamethoxysalicylsäure, welche durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser in schönen, langen Nadeln erhalten wird. Die reine Verbindung schmilzt bei 142°; sie ist leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und Aether. Ihre wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid hellblau gefärbt.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C <sub>8</sub>	96	57.14	57.07 pCt.
H <sub>8</sub>	8	4.76	5.15 -
O <sub>4</sub>	64	38.10	- -
	168	100.00.	

Aus einer mit Ammoniak genau neutralisirten, wässrigen Lösung der Säure wird durch Silbernitrat ein in feinen weissen Nadeln krystallisirendes Silbersalz und durch Bleiacetat ein weisses, krystallinisches Bleisalz gefällt. Das Silbersalz zersetzt sich unter Abscheidung von Silber, wenn man es bei 100° trocknet.

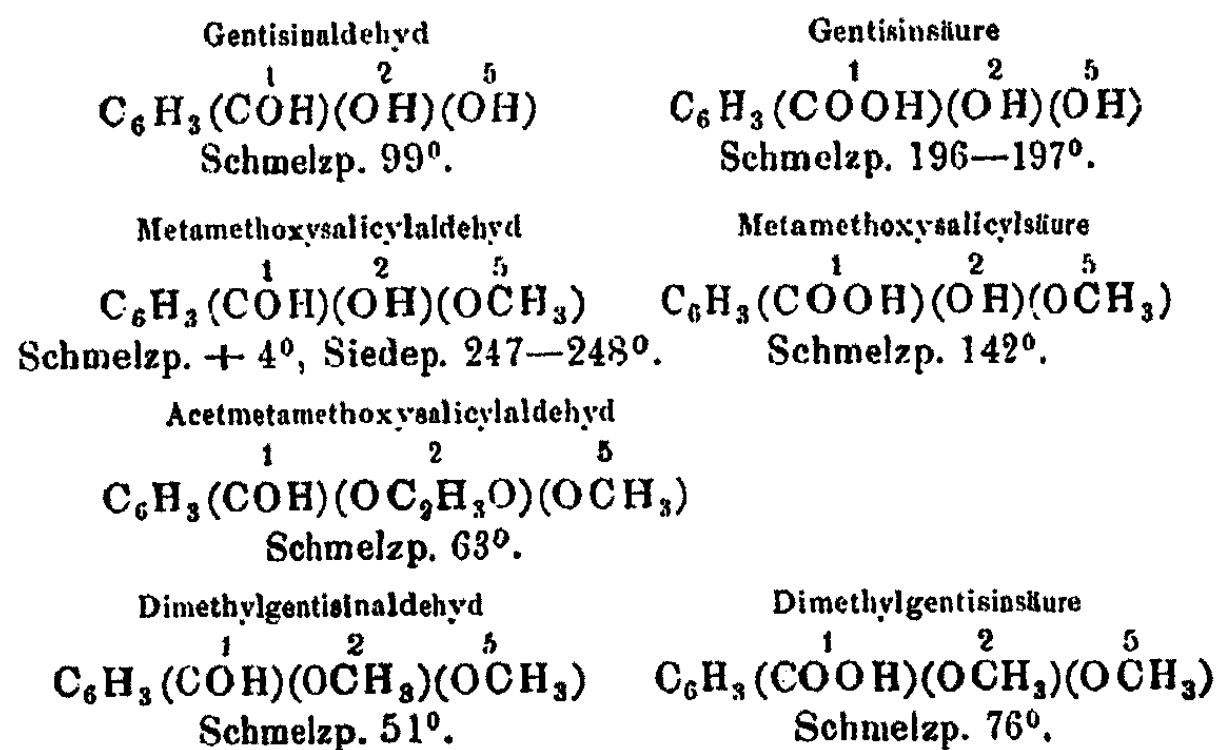
Die Metamethoxysalicylsäure ist bereits von G. Körner und G. Bertoni<sup>1)</sup> durch Ueberleiten trockner Kohlensäure über Mono-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 848; Ann. di chim. medicin 1881, 65.

methylhydrochinonnatrium bei 220—225° dargestellt und unter dem Namen Methylhydrochinonameisensäure beschrieben worden. Die Eigenschaften der von uns untersuchten Säure stimmen mit denen überein, welche die genannten Forscher angeben.

A. Parrisius und der eine von uns haben vor einiger Zeit darauf aufmerksam gemacht<sup>1)</sup>, dass alle den Rest  $C_6H_3(COH)(OH)$ --- enthaltenden Abkömmlinge des Salicylaldehyds dadurch ausgezeichnet sind, dass sie die Haut gelb färben, sowie selbst durch Ammoniak und kaustische Alkalien intensiv gelb gefärbt werden, dass sie mit Eisenchlorid charakteristische Farbenreactionen geben und mit Wasserdämpfen meist flüchtig sind. In derselben Abhandlung ist betont worden<sup>2)</sup>, dass die den Rest  $C_6H_3(COOH)(OH)$ --- der Salicylsäure enthaltenden Säuren von den damit isomeren Abkömmlingen der Para- und Metaoxybenzoesäure dadurch unterschieden sind, dass die ersteren mit Eisenchlorid intensiv blaue, blauviolette, rothviolette oder rothe Farbenreactionen geben, während gleiche Farberscheinungen in Lösungen der letzteren Säuren nicht eintreten. Wir glauben an dieser Stelle nochmals hervorheben zu sollen, dass das Verhalten der hierbei in Frage kommenden, aus dem Hydrochinon dargestellten Derivate des Salicylaldehyds und der Salicylsäure ebenfalls in Uebereinstimmung mit der früher gefolgerten allgemeinen Regel steht.

Die folgende Zusammenstellung soll die Beziehungen übersichtlich veranschaulichen, in welchen die durch die vorstehende Untersuchung bekannt gewordenen nächsten Abkömmlinge der Gentisinsäure zu dieser und zu einander stehen:



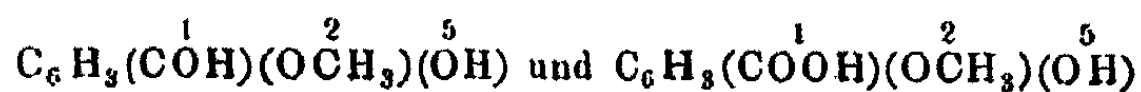
<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 2861.

<sup>2)</sup> Ibid. XIII, 2880.





aus dieser Zusammenstellung ist ersichtlich, dass von den durch die Theorie angedeuteten Methylabkömmlingen des Gentisinaldehyds und der Gentisinsäure ein Methylabkömmling des Gentisinaldehyds, sowie der demselben entsprechende Methylabkömmling der Gentisinsäure zur Zeit noch unbekannt sind. Die Zusammensetzung der beiden fraglichen Verbindungen würde durch die nachstehenden Formeln:



auszudrücken sein. Die erstere Substanz müsste als Orthomethoxy-methoxybenzaldehyd, die zweite als Orthomethoxymethoxybenzoesäure bezeichnet werden. Da nach den im hiesigen Laboratorium gemachten Erfahrungen bei partieller Methylierung dihydroxylierter aromatischer Substanzen der Wasserstoff einer in der Meta- oder Parabeziehung zur Kohlenstoffseitenkette stehenden Hydroxylgruppe früher als der Wasserstoff einer in der Orthostellung zur Kohlenstoffseitenkette stehenden Hydroxylgruppe durch Methyl ersetzt wird, war wenig Hoffnung vorhanden, die beiden fraglichen Verbindungen durch partielle Methylierung von Gentisinaldehyd und Gentisinsäure darzustellen. Wir haben daher versucht, dieses Ziel durch partielle Entmethylierung von Dimethylgentisinaldehyd zu erreichen, dabei aber bis jetzt ebenfalls nicht das gewünschte Resultat erhalten.

386. Ferd. Tiemann und F. Streng: Ueber die Constitution des Orcins.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCLXVIII; vorgetragen von Hrn. Tiemann.)

Das Orcin ist von G. Vogt und A. Henninger<sup>1)</sup> durch Schmelzen einer Chlortoluolsulfosäure mit Kaliumhydrat künstlich dargestellt worden.

Aus dieser Umwandlung geht unzweifelhaft hervor, dass das Orcin ein Dioxytoluol ist.

Schon Vogt und Henninger haben vermuthet, dass die beiden Hydroxylgruppen des Orcins zu einander und zu der Methylgruppe in der Metabeziehung stehen; aber diese Vermuthung stützt sich auf keine, die Frage nach der Constitution des Orcins endgültig entscheidenden Versuche.

Das analoge Verhalten des Orcins und Resorcins gegen die meisten Reagentien, z. B. gegen Eisenchlorid, Chlor, Brom, Salpeter-

<sup>1)</sup> Diese Berichte V, 326. — Ann. Chem. Pharm. CLXV, 363. — Ann. chim. phys. XXVII, 129. — Bullet. soc. chim. XVII, 541. — Compt. rend. LXXIV, 1107.

säure, salpetersaures Diazobenzol<sup>1)</sup> u. s. w. macht es allerdings im hohen Grade wahrscheinlich, dass das Orcin ein sich vom Resorcin ableitendes Dioxytoluol ist.

Von J. Stenhouse und Ch. E. Groves<sup>2)</sup>, welche im Verlauf des letzten Jahrzehnts eine grosse Anzahl zumal von Chlor-, Brom- und Nitrosubstitutionsproducten des Orcins eingehend studirt haben, sind vor Kurzem weitere Versuche veröffentlicht worden, welche für die von G. Vogt und A. Henninger angenommene Constitution des Orcins sprechen, dieselbe aber ebenfalls nicht endgültig beweisen. Wir nehmen aus diesem Grunde davon Abstand, auf die von Stenhouse und Groves angestellten Speculationen, welche sich nicht in wenigen Worten referiren lassen, näher einzugehen.

Wenn das Orcin ein im Benzolkern methylirtes Resorcin ist, so muss sich dasselbe in eine der drei vom Resorcin abzuleitenden Dioxybenzoesäuren<sup>3)</sup> (Resorcylsäuren) resp. in ein Derivat von einer dieser Säuren überführen lassen. Wir haben diesen Weg betreten, um die Frage nach der Constitution des Orcins zu entscheiden.

Ein Versuch, welcher sich dabei zunächst aufdrängt, zielt auf Umwandlung der Methylgruppe des Orcins in eine Carboxylgruppe durch Schmelzen dieser Verbindung mit Kaliumhydrat ab. Wir haben den Versuch ausgeführt; es ist uns jedoch nicht gelungen, dabei die Bildung einer Dioxybenzoesäure zu constatiren. Das Orcin wird von Kaliumhydrat bei der Schmelztemperatur desselben nur schwierig angegriffen; erhitzt man stärker, so geht es nicht in Dioxybenzoesäure, sondern alsbald in Producte einer weiter fortgeschrittenen Zersetzung über.

Wir haben daher, um eine Umwandlung des in dem Orcin vorhandenen Methyls in eine Carboxylgruppe zu bewirken, die Wasserstoffatome der beiden Hydroxyle des Orcins zunächst gegen Methyl ausgetauscht und das so erhaltene Dimethylorcin der Oxydation mit Chamaeleonlösung unterworfen. Wir haben bei dieser Gelegenheit auch das von V. de Luynes und A. Lionet<sup>4)</sup> bereits dargestellte Monomethylorcin etwas näher charakterisirt.

#### Dimethylorcin. $C_6H_3(CH_3)(OCH_3)(OCH_3)$ .

Die Verbindung wird erhalten, indem man eine Auflösung von 1 Theil wasserfreiem Orcin, 1 Theil Kaliumhydrat und 3 Theilen Jodmethyl in Methylalkohol in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben etwa sechs Stunden zum Sieden erhitzt. Man fügt dem Reactionsproduct etwas Wasser hinzu, verjagt den Methylalkohol durch

<sup>1)</sup> Siehe P. G. W. Typke, diese Berichte X, 1576.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIII, 1806.

<sup>3)</sup> Siehe Ferd. Tiemann und A. Parrisius, diese Berichte XIII, 2354.

<sup>4)</sup> Ann. Chem. Pharm. CXLV, 64.

Verdampfen auf dem Wasserbade, säuert den Rückstand mit Schwefelsäure an und zieht mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird mit fünfprocentiger Kalilauge geschüttelt, welche das Orcin, sowie das Monomethylorcin aufnimmt, das Dimethylorcin aber, welches saure Eigenschaften nicht mehr besitzt, in dem Aether zurücklässt. Das durch Verdunsten des Aethers aus der ätherischen Lösung gewonnene Dimethylorcin ist eine leicht bewegliche, hellgelb gefärbte, bei 244° unzersetztes siedende Flüssigkeit, welche von Alkohol, Aether und Benzol leicht aufgenommen wird, in Wasser aber nahezu unlöslich ist.

	Theorie		Versuch
	C <sub>9</sub>	108	71.05
H <sub>12</sub>	12	7.89	8.01
O <sub>2</sub>	32	21.06	—
	152	100.00	

Dampfdichte nach A. W. Hofmann (auf Wasserstoff bezogen):

Berechnet	Gefunden
76	76.24

Dibromdimethylorcin. C<sub>6</sub>HBr<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)(OCH<sub>3</sub>)(OCH<sub>2</sub>).

Das Dibromdimethylorcin scheidet sich als dunkles Oel ab, wenn man einer Lösung von Dimethylorcin in verdünntem Alkohol Bromwasser hinzufügt. Die Verbindung erstarrt in kurzer Zeit krystallinisch und wird durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in farblosen Blättchen erhalten, welche bei dem Liegen an der Luft undurchsichtig werden und bei 160° schmelzen. Die Substanz ist in Alkohol, Aether und Benzol löslich, in Wasser und Ligroin dagegen unlöslich.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I	II
C <sub>9</sub>	108	34.84	34.69	—
H <sub>10</sub>	10	3.23	3.50	—
Br <sub>2</sub>	160	51.61	—	51.36
O <sub>2</sub>	32	10.32	—	—
	310	100.00		

Monomethylorcin. C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)(OCH<sub>3</sub>)(OH).

Das in die fünfprocentige Kalilauge übergegangene Gemisch aus Orcin und Monomethylorcin ist derselben nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure durch Aether leicht zu entziehen. Der Rückstand vom Aetherauszuge wird mit wenig Wasser gewaschen, welches vorzugsweise Orcin aufnimmt, und danach der fractionirten Destillation unterworfen. Bei 273° geht ein hellgelb gefärbtes Oel über, welches beim Erkalten Syrupconsistenz annimmt und sich durch wiederholtes

Waschen mit Wasser und mehrmaliges Uebersieden von dem anhaftenden Orcin trennen lässt. Das Monomethylorcine färbt sich an der Luft rasch braunroth, ist wenig löslich in Wasser und leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
	C <sub>8</sub>	96	69.56
H <sub>10</sub>	10	7.24	7.42
O <sub>3</sub>	32	23.20	—
	138	100.00.	

Die Dampfdichte der Verbindung liess sich nach der Methode von A. W. Hofmann bei der Temperatur des siedenden Anilins nicht mehr bestimmen; wir haben daher davon Abstand genommen, die Reinheit der von uns dargestellten Verbindung auch auf diesem Wege zu controliren.

Dibrommonomethylorcine. C<sub>8</sub>HBr<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)(OCH<sub>3</sub>)(OH).

Bei der Einwirkung von Bromwasser auf Monomethylorcine haben wir ebenfalls ein Dibromsubstitutionsproduct erhalten. Behufs Darstellung desselben haben wir einmal eine ätherische Lösung von Monomethylorcine solange mit Bromwasser versetzt, als dieses beim Schütteln noch entfärbt wurde, und ein anderes Mal einer Lösung von Monomethylorcine in verdünntem Alkohol solange Bromwasser hinzugefügt, als dadurch noch eine Fällung hervorgerufen wurde. Der krystallinische Rückstand von der obigen ätherischen Lösung, sowie die soeben erwähnte Fällung, welche nach kurzer Zeit krystallinisch wird, lieferten bei dem Umkrystallisiren aus Benzol dieselben weissen, bei 146° schmelzenden Nadeln, welche durch die Analyse als Dibrommonomethylorcine charakterisirt wurden.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I	II
C <sub>8</sub>	96	32.43	32.71	—
H <sub>8</sub>	8	2.70	2.82	—
Br <sub>2</sub>	160	54.06	—	53.92
O <sub>2</sub>	32	10.81	—	—
	296	100.00.		

Oxydation des Dimethylorcins.

Behufs Oxydation des Dimethylorcins wurden 5 Theile dieser Verbindung mit 500 Theilen siedenden Wassers zu einer Emulsion geschüttelt. In diese liessen wir in einem dünnen Strahle eine Lösung von 13 Theilen Kaliumpermanganat in 1000 Theilen heissen Wassers unter fortwährendem Umschütteln fliessen und erwärmten das Ganze

auf einem Wasserbade, bis die über dem ausgeschiedenen Mangan-superoxydhydrat stehende Flüssigkeit entfärbt war. Die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wurde bis auf etwa 50 Theile eingedampft, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgezogen.

Der ätherischen Lösung wurde die aus dem Dimethylorcin entstandene Säure durch Schütteln mit einer Lösung von Ammoniumcarbonat entzogen. Bei dem Versetzen der letzteren mit Salzsäure schied sich die gesuchte Verbindung als krystallinischer Niederschlag ab. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Wasser wurde sie in feinen, weissen, bei 175—176° schmelzenden Nadeln erhalten, welche sich schwierig in kaltem Wasser, leichter in heissem Wasser und leicht in Alkohol, sowie Aether lösen.

Die Elementaranalyse zeigt, dass die fragliche Säure die Zusammensetzung einer dimethoxylirten Benzoësäure,



hat; die dabei gefundenen Zahlen sind die folgenden:

	Theorie		Versuch
C <sub>9</sub>	108	59.34	59.08
H <sub>10</sub>	10	5.49	5.66
O <sub>4</sub>	64	35.17	—
	182	100.00	

Die Alkali- und Erdalkalimetallsalze der obigen dimethoxylirten Benzoësäure sind in Wasser leicht löslich. In genau mit Ammoniak neutralisirten, wässrigen Lösungen der Säure rufen Silbernitrat, Bleiacetat und Zinksulfat krystallinische, weisse Fällungen hervor, Kupfersulfat erzeugt einen krystallinischen, blaugrünen Niederschlag. Die Zinkfällung entsteht nur in concentrirter Lösung. Eine Silberbestimmung in dem auf die angeführte Weise dargestellten Silbersalze hat das nachstehende Ergebniss geliefert:

	Berechnet für AgC <sub>9</sub> H <sub>9</sub> O <sub>4</sub>	Gefunden
Ag	37.37	37.27 pCt.

Das Dimethylorcin lässt sich nur sehr schwer oxydiren; man erhält aus diesem Grunde daraus nur geringe Ausbeuten an der soeben beschriebenen Substanz.

Charakterisirung der aus dem Dimethylorcin erhaltenen dimethoxylirten Benzoësäure als Dimethyl- $\alpha$ -Resorcylsäure.

Von den sechs durch die Theorie angezeigten isomeren dimethoxylirten Benzoësäuren sind zur Zeit drei bekannt; es sind dies 1) die Veratrumssäure <sup>1)</sup> (Dimethylprotocatechusäure), welche bei 174—175°

<sup>1)</sup> Siehe K. U. Matsumoto, diese Berichte XI, 123.

schmilzt, 2) die Dimethyl- $\beta$ -resorcylsäure<sup>1)</sup>, welche bei 108° schmilzt und 3) die Dimethylgentisinsäure<sup>2)</sup>, welche bei 76° schmilzt. Ihren Eigenschaften nach ist die aus dem Dimethylorcins dargestellte dimethoxylirte Benzoësäure mit keiner dieser drei Säuren identisch. Nun sind, wie wir bereits an der Spitze dieser Mittheilung hervorgehoben haben, wiederholt Gründe geltend gemacht worden, welche dafür sprechen, dass die beiden Hydroxyle des Orcins zu einander und zu der Methylgruppe des Orcins in der Metabeziehung stehen. Wenn diese Gründe zutreffende sind, so muss das Dimethylorcins bei der Oxydation in Dimethyl- $\alpha$ -resorcylsäure übergehen. Um festzustellen, ob dieses der Fall ist, haben wir Dimethyl- $\alpha$ -resorcylsäure aus der nach der Vorschrift von Barth und Senhofer<sup>3)</sup> bereiteten  $\alpha$ -Resorcylsäure<sup>4)</sup> dargestellt.

Dimethyl- $\alpha$ -resorcylsäure  $C_6H_3(COOH)(OCH_3)(OCH_3)$   
aus  $\alpha$ -Resorcylsäure.

Wenn man eine methylalkoholische Lösung von 1 Mol.  $\alpha$ -Resorcylsäure, 3 Mol. Kaliumhydrat und 3 Mol. Jodmethyl in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben erhitzt, bis die alkalische Reaction verschwunden ist, nach Zusatz von etwas Wasser den Methylalkohol verjagt, so erhält man den Methyläther der Dimethyl- $\alpha$ -resorcylsäure zunächst als braunes Oel, welches in Aether aufgenommen und zur Entfernung von unangegriffener resp. unvollständig methylierter  $\alpha$ -Resorcylsäure in ätherischer Lösung mit verdünnter Kalilauge geschüttelt wird. Der beim Verdampfen des Aethers bleibende Rückstand liefert beim Verseifen mit Kalilauge eine Säure, welche sich in allen ihren Eigenschaften mit der aus dem Dimethylorcins dargestellten dimethoxylirten Benzoësäure identisch erweist.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
$C_9$	108	59.34	59.42 pCt.
$H_{10}$	10	5.49	5.46 pCt.
$C_4$	64	35.17	— pCt.
	182	100.00.	

#### Constitution des Orcins.

Durch die beschriebenen Versuche ist dargethan, dass aus Dimethylorcins bei der Oxydation Dimethyl- $\alpha$ -resorcylsäure entsteht; dem

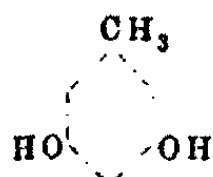
<sup>1)</sup> F. Tiemann und A. Parrisius, diese Berichte XIII, 2878.

<sup>2)</sup> Siehe die vorstehende Mittheilung von F. Tiemann u. W. H. Max Müller.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. CLIX, 217; CLXIV, 109.

<sup>4)</sup> Siehe auch F. Tiemann und A. Parrisius, diese Berichte XIII, 2864.

Orcin kommt demnach in der That die bereits von Vogt und Henninger vermuthete Constitution zu, welche durch die nachstehende Formel



auszudrücken ist.

**387. Ferd. Tiemann und Paul Koppe: Zur Kenntniss der Bestandtheile des Holztheers.**

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCLXIX; vorgetragen von Hrn. Tiemann.)

Seitdem die umfassenden Arbeiten Reichenbach's über den Holztheer zur Entdeckung des Holztheerkreosots geführt haben, ist zumal dieses, d. h. der von 195—220° siedende saure Antheil des Holztheers sehr wiederholt Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen. E. von Gorup-Besanez<sup>1)</sup> hat die Arbeiten ausführlich zusammengestellt, welche bis zum Jahre 1867 zur Ermittlung der chemischen Natur des Holztheerkreosots und besonders zur Unterscheidung desselben von Phenol unternommen worden sind. Wir führen aus diesen Arbeiten nur an, dass H. Hlasiwetz<sup>2)</sup> zuerst das Kreosol als einen Bestandtheil des Holztheerkreosots nachgewiesen hat und dass das gleichzeitige Vorkommen von Guajacol, welches Hlasiwetz<sup>3)</sup> unter den Producten der trockenen Destillation des Guajakharzes aufgefunden hat, in dem Holztheerkreosot von E. von Gorup-Besanez<sup>4)</sup> dargethan worden ist. Hugo Müller<sup>5)</sup> hat die Resultate der Hlasiwetz'schen Untersuchung bestätigt und gezeigt, dass aus dem Kreosol mittelst Jodwasserstoffsäure eine mit dem Brenzcatechin verwandte Substanz (Homobrenzcatechin) dargestellt werden kann.

Dass das Guajacol der primäre Methyläther des Brenzcatechins ist, erhellt aus den Untersuchungen von Gorup-Besanez<sup>6)</sup>, Probst<sup>7)</sup>, S. Marasse<sup>8)</sup> und A. Baeyer<sup>9)</sup>, und dass das Kreosol als ein homologes Guajacol aufzufassen ist, geht aus den citirten

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

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. CVI, 339.

<sup>3)</sup> loc. cit.

<sup>4)</sup> loc. cit. sup.

<sup>5)</sup> Zeitschr. f. Chem. u. Pharm. 1864, S. 103.

<sup>6)</sup> loc. cit. sup.

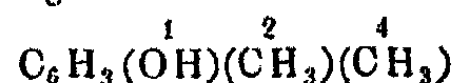
<sup>7)</sup> Zeitschr. f. Chemie N. F. III, S. 280.

<sup>8)</sup> Ann. Chem. Pharm. CLII, 59.

<sup>9)</sup> Diese Berichte VIII, 154.

Untersuchungen dieser Verbindung und zumal aus der angeführten Beobachtung Hugo Müller's hervor.

Später hat Max Biechele <sup>1)</sup> das Holztheerkreosot wieder untersucht und mehrere kreosolsulfonsaure Salze beschrieben. S. Marasse <sup>2)</sup> hat gezeigt, dass in dem Holztheerkreosot ausser Guajacol und Kreosol auch Phenol und Homologe des Phenols (Parakresol und Phlorol) vorkommen. Eine Untersuchung von W. Bräuninger <sup>3)</sup> sucht dagegen darzuthun, dass in manchen Holztheerkreosoten Phenol und seine Homologen sich nur in äusserst geringer Menge befinden. Benno Mendelsohn und der Eine von uns <sup>4)</sup> haben Homologe des Phenols ebenfalls in dem Holztheerkreosot beobachtet und nachgewiesen, dass das darin vorhandene Phlorol bei der Oxydation in  $\alpha$ -Oxyisophtalsäure übergeht und daher ein nach der Formel



zusammengesetztes Oxyxylol, d. h.  $\alpha$ -Metaxylenol <sup>5)</sup> ist. Durch die nämliche Untersuchung ist das Kreosol als parahydroxyliertes, methoxyliertes Toluol charakterisirt und gleichzeitig festgestellt worden, dass das käufliche Holztheerkreosot noch wesentliche Mengen indifferenten Oele und unter diesen den Dimethyläther des Homobrenzcatechins enthält.

Die Kenntniss der bei der trockenen Destillation des Holzes sich bildenden sauren Oele ist endlich neuerdings durch Untersuchungen von A. W. Hofmann <sup>6)</sup> wesentlich erweitert worden. Der genannte Forscher hat nachgewiesen, dass in den höher siedenden Antheilen der sauren Holztheeröle saure Methyläther auch dreisäuriger Phenole vorhanden sind, und daraus den bei 51—52° schmelzenden, bei 253° siedenden Dimethyläther der Pyrogallussäure, den bei 36° schmelzenden und bei 265° siedenden Dimethyläther der Methylpyrogallussäure und den bei 285° siedenden Dimethyläther der Propylpyrogallussäure isolirt.

Wie aus den mitgetheilten Resultaten der angeführten Untersuchungen erhellt, sind zur Zeit als Bestandtheile der von 180° bis 300° siedenden Antheile der sauren Holztheeröle die folgenden Verbindungen mit Sicherheit nachgewiesen worden:

- 1) Phenol  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})$ , 2) Parakresol  $\text{C}_6\text{H}_4(\overset{1}{\text{CH}_3})(\overset{4}{\text{OH}})$ ,  
 3)  $\alpha$ -Metaxylenol (Phlorol)  $\text{C}_6\text{H}_3(\overset{1}{\text{CH}_3})(\overset{3}{\text{CH}_3})(\overset{4}{\text{OH}})$ , 4) Guajacol

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. CLI, 104.

<sup>2)</sup> loc. cit.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. CLXXXV, 389.

<sup>4)</sup> Diese Berichte VIII, 1136; X, 57.

<sup>5)</sup> Siehe auch Ferd. Tiemann, diese Berichte XII, 1338.

<sup>6)</sup> Diese Berichte VII, 78; VIII, 66; XI, 329, 1455; XII, 1871, 2216.



$C_6H_4(OCH_3)(OH)$ , 5) Kreosol  $C_6H_3(CH_3)(OCH_3)(OH)$ , 6) Dimethyläther der Pyrogallussäure  $C_6H_3(OCH_3)(OCH_3)(OH)$ , 7) Dimethyläther der Methylpyrogallussäure  $(CH_3)C_6H_2(OCH_3)(OCH_3)(OH)$  und 8) Dimethyläther der Propylpyrogallussäure  $(C_3H_7)C_6H_2(OCH_3)(OCH_3)(OH)$ .

Von den angeführten Verbindungen sind durch blosses Fractioniren nur zwei aus den sauren Holztheerölen einigermaßen zu isoliren, nämlich das Phenol und der Dimethylpropylpyrogallussäureäther. Das erstere siedet am niedrigsten, der letztere am höchsten von den in Frage kommenden Körpern. Die übrigen Verbindungen sind entweder selbst durch charakteristische Eigenschaften oder durch nahe Beziehungen zu Substanzen von charakteristischen Eigenschaften ausgezeichnet. Das Parakresol ist durch Oxydation seines Methyläthers leicht in Anissäure, das  $\alpha$ -Metaxylenol (Phlorol) durch eine geeignete Oxydation in  $\alpha$ -Oxyisophtalsäure überzuführen, Guajacol und Kreosol bilden in Alkohol-Aether nahezu unlösliche Kaliumsalze, der Dimethyläther der Pyrogallussäure geht, wie A. W. Hofmann<sup>1)</sup> gezeigt hat, bei der Einwirkung oxydirender Agentien in Cedriret über und ein Gemisch von Natriumhydrat und den Dimethyläthern der Pyrogallussäure und der Methylpyrogallussäure wird, wie derselbe Forscher<sup>2)</sup> dargethan hat, durch Erwärmen an der Luft in pittakallsaures (eupitonsaures) Natrium umgewandelt.

Durch die Feststellung der bezeichneten Eigenschaften und durch die Ermittlung der angeführten Beziehungen ist ein leichter Nachweis der fraglichen Verbindungen in den sauren Holztheerölen ermöglicht worden.

Ein Jeder, welcher es einmal unternommen hat, einen der genannten Körper aus den sauren Holztheerölen zu isoliren, wird dabei zu der Ueberzeugung gekommen sein, dass man es in diesen Oelen mit einem Gemisch zu thun hat, welches nicht nur die angeführten, bereits charakterisirten Substanzen, sondern auch eine Reihe damit isomerer und homologer Verbindungen enthält. Dazu kommt, dass die sauren Holztheeröle mit grosser Hartnäckigkeit indifferente Oele zurückhalten. In letzteren ist, wie schon bemerkt, der Dimethyläther des Homobrenzcatechins nachgewiesen worden; es ist daher nicht unwahrscheinlich, dass sich unter den in den sauren Oelen aufgelösten indifferenten Oelen neutrale Aether auch von anderen ein- und mehrsaurigen Phenolen befinden.

Sind nun die sauren Holztheeröle in der That ein technisch unentwirrbares, nahezu gleichartiges Gemisch der verschiedenartigsten Phenole, sowie von Methyläthern dieser Phenole oder kommen darin

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 335.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XII, 1377.

einzelne dieser Verbindungen in vorwiegender Menge vor? Die Beantwortung dieser Frage scheint uns für die Beurtheilung einer etwaigen praktischen Verwendung der sauren Holztheeröle nicht ohne Bedeutung zu sein.

Wir haben gemeinschaftlich eine Untersuchung begonnen, durch welche ein Beitrag zur Klarstellung der soeben bezeichneten Verhältnisse geliefert werden soll, und theilen im Folgenden die ersten bei dieser Untersuchung erhaltenen Resultate mit.

Wir haben uns bei unserer Arbeit vorläufig auf die bis 240° siedenden Antheile der sauren Holztheeröle beschränkt. Dieselben sind frei von den Dimethyläthern der Pyrogallussäure und ihrer Homologen.

Das Rohmaterial haben wir aus verschiedenen Quellen bezogen, sind aber zumal Herrn Adolf Grätzel in Hannover für Ueberlassung grösserer Mengen desselben zu bestem Danke verpflichtet. Wir haben stets Proben von mindestens 5 kg in Arbeit genommen und die Zusammensetzung des, verschiedenen Quellen entstammenden Rohmaterials im Allgemeinen gleichartiger gefunden, als wir erwartet hatten. Noch glauben wir hervorheben zu sollen, dass wir in den uns von Herrn Grätzel übersandten niedrig siedenden Antheilen der sauren Holztheeröle die Anwesenheit nur sehr geringer Mengen von Phenol haben constatiren können. Das von uns verarbeitete Material begann nach genügendem Reinigen und Trocknen fast immer erst um 195° zu kochen; die folgenden Angaben beziehen sich daher auf die von 195—240° siedenden Antheile roher, saurer Holztheeröle.

#### Verarbeitung der sauren Holztheeröle.

Die in dem doppelten Volum Aether gelösten sauren Oele werden mit fünfprocentiger Kalilauge geschüttelt, solange diese noch phenolartige Verbindungen aufnimmt. Die sauren Oele gehen dabei in die Kalilauge über, während die indifferenten Oele in dem Aether zurückbleiben. Es ist nothwendig, eine verdünnte Kalilauge anzuwenden, da mit Hülfe concentrirterer alkalischer Flüssigkeiten eine scharfe Trennung der sauren und indifferenten Oele von einander nicht zu bewirken ist.

Aus der ätherischen Lösung wird der Aether abdestillirt, der Rückstand längere Zeit auf 110° erhitzt, um hartnäckig zurückgehaltene Reste von Aether zu verjagen, und dann einer häufig wiederholten fractionirten Destillation unterworfen. Es gelingt auf diese Weise lange Zeit klar bleibende, hellgelb gefärbte Destillate zu erhalten, welche in Alkalilauge unlöslich sind, welche wir daher als indifferente Oele bezeichnen und auf welche wir weiter unten zurückkommen werden.

Die verdünnte Kalilauge, welche die in den Theerölen vorhandenen phenolartigen Verbindungen enthält, wird zur Abtrennung von Spuren mechanisch mitgerissener indifferenten Oele wiederholt mit reinem Aether geschüttelt und, wenn dieser derselben wahrnehmbare Mengen von Oelen nicht mehr entzieht, mit Salzsäure angesäuert. Um die dadurch in Freiheit gesetzten Phenole möglichst vollständig abzuscheiden, sättigt man die Flüssigkeit zweckmässig mit Kochsalz und nimmt die sauren Oele in Aether auf. Man wäscht die ätherische Lösung mit Wasser, um mitgerissene geringe Mengen von Kochsalz u. s. w. abzutrennen, entfernt den Aether und das Wasser durch Destillation und schliesslich durch Erhitzen des Rückstandes auf etwa  $110^{\circ}$  und siedet die dadurch gewonnenen sauren Oele einmal über. Man vermischt das Destillat mit seinem halben Volum Aether und zwei Volumen einer gesättigten alkoholischen Kalilauge. Die Flüssigkeit erwärmt sich dabei stark und geseht in wenigen Minuten zu einem gelben Krystallbrei. Sobald die Temperatur auf etwa  $15^{\circ}$  gesunken ist, bringt man die Masse in ein Colirtuch aus starkem Leinenzeug und setzt sie in einer Schraubenpresse einem allmählich gesteigerten, möglichst starken Druck aus. Wenn dabei Flüssigkeit nicht mehr austritt, wird der Druck aufgehoben, der im Colirtuch gebliebene Brei gehörig durchgeknetet und von Neuem gepresst. Man wiederholt diese Operationen, bis der Presskuchen Flüssigkeit nicht mehr ausgiebt, vollkommen fest und dabei bröckelig geworden ist und, zwischen Fliesspapier gedrückt, keinen Fleck mehr erzeugt.

Aus der abgepressten Flüssigkeit werden Alkohol und Aether abgedunstet. Nach Hinzufügen von etwas Wasser setzt man die in dem Rückstand vorhandenen Phenole durch Salzsäure in Freiheit, nimmt sie in Aether auf, siedet den Aether ab und unterwirft die so isolirten Oele der Destillation.

Das Destillat wird in der beschriebenen Weise von Neuem mit alkoholisch-ätherischer Kalilauge behandelt. Man presst die ausgeschiedenen Krystalle ab, setzt die in der Mutterlauge vorhandenen Phenole wieder in Freiheit, destillirt sie und wiederholt diese Operationen, bis man schliesslich Oele gewinnt, aus denen durch alkoholisch-ätherische Kalilauge Krystalle nicht mehr abgeschieden werden, selbst wenn man das Gemisch längere Zeit einer Temperatur von  $-15^{\circ}$  aussetzt, und welche einer ätherischen Lösung durch ganz verdünnte Kalilauge vollständig entzogen werden. Wir bezeichnen diese Oele vorläufig als Kresolöle, da sie Kresole und Homologe derselben enthalten.

Wir haben die Behandlung mit alkoholisch-ätherischer Kalilauge oft fünf bis sechsmal zu wiederholen gehabt, bis dieser Punkt erreicht war.

Die bei dem Pressen in den Tüchern zurückgebliebenen Krystallmassen sind von nahezu weisser Farbe und halten sich an der Luft beliebig lange fast unverändert, wenn man das Abpressen genügend weit getrieben hat. Sie bestehen aus den bereits von Hlasiwetz<sup>1)</sup> und Gorup-Besanez<sup>2)</sup> dargestellten Kaliumverbindungen des Guajacols und Kreosols und enthalten wahrscheinlich auch kleine Mengen von Homologen dieser Verbindungen. Man löst die Krystallkuchen in wenig Wasser, scheidet die phenolartigen Verbindungen durch Salzsäure ab und unterwirft sie der Destillation. Das Destillat, welches wir als Guajacolöl bezeichnen wollen, enthält gewöhnlich noch Spuren indifferenten Verbindungen. Man löst es daher von Neuem in Aether und entzieht der ätherischen Lösung die darin vorhandenen sauren Oele durch fünfprocentige Natronlauge. Das aus der alkalischen Flüssigkeit durch Salzsäure abgeschiedene Guajacolöl wird zur Abtrennung färbender Verunreinigungen bei gewöhnlicher Temperatur circa 4 Stunden mit  $\frac{1}{2}$  Volum concentrirter Schwefelsäure in Berührung gelassen. Man giesst die schwarz gewordene Flüssigkeit in Wasser, wäscht das ausgeschiedene Oel wiederholt mit Wasser und zuletzt mit Sodalösung, um die letzten Reste anhaftender Schwefelsäure zu entfernen, trocknet es und unterwirft es danach der Destillation. Man erhält dabei ein wasserklares, stark lichtbrechendes, farbloses Destillat, welches sich jahrelang unverändert hält, wenn man für eine vollständige Abtrennung der Schwefelsäure Sorge getragen hat.

Auf die angegebene Weise sind die rohen, sauren, von 195 bis 240° siedenden Holztheeröle in

- 1) indifferente Oele,
- 2) Kresolöle und
- 3) Guajacolöle

gespalten. Es braucht kaum besonders bemerkt zu werden, dass die vielen Reinigungsprocesse und wiederholten Destillationen sehr erhebliche Verluste zur Folge haben und dass aus diesem Grunde der Gehalt der rohen, sauren Holztheeröle an den soeben erwähnten drei Arten von Oelen sich nicht genau angeben lässt. Wir haben daraus gewöhnlich auf 20 Theile indifferenten Oele, 50 Theile Kresolöle und 30 Theile Guajacolöle gewonnen.

Jedes der obigen drei Oele haben wir bei verschiedenen Darstellungen zwanzig bis dreissigmal einer methodischen fractionirten Destillation unterworfen. Die in der angegebenen Weise gereinigten Oele liessen sich vollständig übersieden, ohne dass dadurch irgendwie zu beachtende Mengen von theerartigen, nicht ohne Zersetzung destillir-

<sup>1)</sup> loc. cit.

<sup>2)</sup> loc. cit.

baren Substanzen erzeugt wurden. Soweit es sich um die indifferenten Oele und die Kresolöle handelt, ist es uns nicht gelungen, durch fractionirte Destillation eine Anhäufung der übersiedenden Flüssigkeiten bei bestimmten Temperaturen zu bewirken; wohl aber haben wir in Uebereinstimmung mit den Resultaten früherer Arbeiten beobachtet, dass die Guajacolöle sich schliesslich bei 200° und um 220° ansammeln. Von den von uns untersuchten Guajacolölen gingen etwa zwei Drittel bis 210° über, während ein Drittel zwischen 210—240° destillirte.

Nach den mehrfach erwähnten Ergebnissen der bisher angestellten Untersuchungen ist es wahrscheinlich, dass in den indifferenten Oelen neutrale Methyläther verschiedensäuriger Phenole vorkommen und dass die Kresolöle zum grossen Theile aus Kresol und Homologen desselben bestehen. Es unterliegt ferner keinem Zweifel mehr, dass in den Guajacolölen Guajacol und Kresol sich befinden.

Um Anhaltspunkte für die Beantwortung der Frage zu gewinnen, um welche der zngedeuteten Verbindungen es sich bei den von uns untersuchten Oelen handeln könne, haben wir dieselben von 5 zu 5° in Fractionen gespalten und von den einzelnen Fractionen das Gasvolumgewicht bestimmt.

Wir haben das letztere stets nach A. W. Hofmann bei der Temperatur des siedenden Anilins in der Barometerleere ermittelt, da uns keines der in letzterer Zeit in so grosser Mannichfaltigkeit vorgeschlagenen Verfahren zur Dampfdichtebestimmung gleich genaue Resultate gegeben hat. Die Schärfe der Bestimmungen ist aber von besonderer Wichtigkeit, wenn es sich, wie im vorliegenden Falle, darum handelt, aus den Ergebnissen der Dampfdichtebestimmungen zu erschliessen, ob eine, bei bestimmter Temperatur siedende Flüssigkeit ein chemisches Individuum oder ein Gemenge von Verbindungen ist, deren Moleculargewichte sich nur wenig von einander unterscheiden<sup>1)</sup>.

Die Bestimmung der Gasvolumgewichte der einzelnen Fractionen der indifferenten Oele hat zu folgenden Ergebnissen geführt:

<sup>1)</sup> Anmerkung. Es ist in der letzten Zeit vielfach üblich geworden, die Resultate der Gasvolumgewichtbestimmungen auf Luft und nicht mehr auf Wasserstoff zu beziehen. Es ist dies voraussichtlich geschehen, weil bei dem Beziehen auf Luft die Unterschiede zwischen gefundenen und berechneten Werthen etwa fünfzehn mal kleiner als bei dem Beziehen auf Wasserstoff erscheinen; es hat dies aber den Nachtheil, dass die Beziehungen zwischen Moleculargewicht und Gasvolumgewicht der fraglichen Substanzen nicht alsbald klar hervortreten, was bei dem Beziehen auf Wasserstoff bekanntlich der Fall ist. Der Unterzeichnete glaubt, die Aufmerksamkeit der Fachgenossen auf diesen Punkt lenken und sie einladen zu sollen, den bezeichneten wirklichen Vortheil nicht länger dem angeführten scheinbaren Vortheil zu opfern.

Ferd. Tiemann.

Siedepunkte der einzelnen Fractionen:	Gasvolumgewichte.	
	Versuche:	
	I	II
200 — 204°	61.17	61.39
205 — 209°	64.95	65.61
210 — 214°	67.84	67.94
215 — 219°	68.75	69.65
220 — 224°	72.05	72.28
225 — 229°	73.42	73.22
230 — 234°	75.27	75.74
235 — 240°	76.25	76.63.

Methyläther der Kresole können in den obigen Oelen nicht wohl enthalten sein, da diese Verbindungen weit unter 200° sieden. Der Dimethyläther des Brenzcatechins siedet bei 205°, sein Gasvolumgewicht beträgt 69, während die bei 205—209° siedende Fraction ein Gasvolumgewicht von 64.95 resp. 65.61 hat. Der Dimethyläther des Homobrenzcatechins siedet bei 215°, sein Gasvolumgewicht beträgt 76, während die bei 215—219° siedende Fraction, in welcher diese Verbindung früher nachgewiesen worden ist, ein Gasvolumgewicht von 68.75 resp. 69.65 hat.

Diese wenigen Beispiele mögen genügen, um zu zeigen, dass die indifferenten Oele keinesfalls ausschliesslich aus den Methyläthern der in den Holztheerölen aufgefundenen Phenole bestehen; sie enthalten voraussichtlich auch Kohlenwasserstoffe, und weitere Versuche sind erforderlich, um eine Trennung zunächst der verschiedenen Körperclassen herbeizuführen. Wir theilen die vorstehenden ebenso wie die folgenden Resultate gleichwohl schon jetzt mit, weil wahrscheinlich längere Zeit bis zum Abschliessen unserer Untersuchung vergehen wird, und weil wir glauben, dass die angeführten Ergebnisse anderen in gleicher Richtung arbeitenden Chemikern vielleicht von einigem Nutzen sein können.

Bei den mit den einzelnen Fractionen der Kresolöle angestellten Gasvolumgewichtsbestimmungen haben wir die nachstehenden Zahlen erhalten:

Siedepunkte der einzelnen Fractionen:	Gasvolumgewichte.					
	Versuche:					
	I	II	III	IV	V	VI
195—199°	56.8	56.1	—	—	—	—
200—204°	58.3	57.3	57.9	58.3	59.3	58.2
205—209°	62.2	61.5	62.5	61.9	—	—
210—214°	64.0	63.3	63.3	—	—	—
215—219°	66.9	66.3	67.1	—	—	—
220—224°	66.5	66.8	—	—	—	—
225—229°	69.1	69.1	—	—	—	—
230—234°	73.9	72.0	—	—	—	—
235—240°	75.9	76.8	—	—	—	—

In dem Folgenden stellen wir die Gasvolumgewichte und, soweit sie uns bekannt sind, auch die Siedepunkte der Isomeren und Homologen des Kresols zusammen:

	Siedepunkte:			Gasvolumgewichte:	
	Kresole				
$C_6H_4(CH_3)(OH)$	<sup>o</sup> 186°	<sup>m</sup> 201°	<sup>p</sup> 199°	54	
	Xylenole				
$C_6H_3(CH_3)_2(OH)$	<sup>o</sup> 225	<sup>α m</sup> 211.5;	<sup>β m</sup> 211	<sup>p</sup> 211.5	61
	Mesitylöl				
$C_6H_2(CH_3)_3(OH)$	220°			68	
$C_6H(CH_3)_4(OH)$	—			75	
$C_6(CH_3)_5(OH)$	—			82	

Wir fügen dieser Zusammenstellung noch die Siedepunkte und Dampfdichten von Thymol und Carvacrol, welche sich möglicher Weise unter obigen Oelen befinden können, sowie besonders von Guajacol und Kresol hinzu, welche voraussichtlich in geringer Menge darin noch vorhanden sind:

	Siedepunkte:		Gasvolumgewichte:
	Thymol	Carvacrol	
$C_6H_3(C_3H_7)(CH_3)(OH)$	230°	232°	75
	Guajacol		
$C_6H_4(OCH_3)(OH)$	200°		62
	Kresol		
$C_6H_4(CH_3)(OCH_3)(OH)$	220°		69

Wenn man in dieser Zusammenstellung die Gasvolumgewichte derjenigen Substanzen, welche als Bestandtheile der Kresolöle zunächst in Frage kommen, mit den Gasvolumgewichten der bei annähernd gleicher Temperatur siedenden Fractionen der Kresolöle vergleicht, so trifft man allerdings nicht auf vollständig übereinstimmende Werthe; wohl aber ist auch ersichtlich, dass die Dampfdichten des Guajacols und des Kresols, welche Verbindungen man früher für fast ausschliessliche Bestandtheile der fraglichen Holztheeröle hielt, erheblich von denen der gleich siedenden Fractionen der Kresolöle abweichen.

Das *m*- und *p*-Kresol sieden um 200° und haben ein Gasvolumgewicht von 54. Das Guajacol destillirt bei derselben Temperatur, sein Gasvolumgewicht beträgt 62.

Die Dampfdichte der bei 195—199° siedenden Fraction der Kresolöle ist zu 56.4, der von 200—204° siedenden Fraction im Mittel zu 58.3 gefunden worden. Es erhellt, dass diese Werthe zwischen

denen liegen, welche die Kresole und Guajacol verlangen. Man ersieht aus diesem Beispiel, dass die als Kresolöle bezeichneten sauren Öle keineswegs ausschliesslich aus Kresolen und Homologen desselben bestehen, sondern noch durch andere Verbindungen, wahrscheinlich Guajacol und Homologe desselben verunreinigt sind.

Wenn wesentlich nur die bezeichneten Verbindungen in Frage kommen, so gestatten die angeführten Dampfdichten einen annähernden Rückschluss auf die in den einzelnen Fractionen vorhandenen Mengen derselben. Wir gehen auf diese Berechnung heute nicht näher ein, weil vorher mit grösserer Sicherheit, als dies bis jetzt der Fall ist, festgestellt sein muss, dass es sich wirklich nur um die erwähnten Körper handelt. Wir sind mit dahin zielenden Versuchen beschäftigt und hoffen dabei zumal die zur Zeit noch unbekanntes, höher methylieren Phenole zu isolieren.

Bei den mit den einzelnen Fractionen der Guajacolöle angestellten Dampfdichtebestimmungen haben wir folgende Zahlen erhalten:

Siedepunkte der einzelnen Fractionen:	Gasvolumgewicht.			
	Versuche:			
	I	II	III	IV
200—204°	61.9	62.4	62.4	62.0
205—209°	64.1	64.1	63.2	—
210—214°	66.4	64.8	—	—
215—219°	68.3	67.0	—	—
220—224°	68.6	69.1	—	—
225—229°	70.4	69.1	69.3	—
230—234°	78.1	77.9	—	—
235—240°	78.4	79.9	—	—

Das Gasvolumgewicht des Guajacols beträgt 62, das des Kresols 69 und das eines Homokresols 76.

Aus der obigen Zusammenstellung ist ersichtlich, dass die bis 205° übergehenden Fractionen wesentlich nur Guajacol enthalten, dass von 215 — 225° fast reines Kresol übergeht und dass in den über 230° siedenden Fractionen, von welchen übrigens nur geringe Mengen erhalten wurden, voraussichtlich ein Homokresol resp. ein Dimethylguajacol vorhanden ist.

Wir haben zunächst diejenigen Fractionen etwas eingehender untersucht, welche den Dampfdichten nach aus reinem Guajacol und aus reinem Kresol bestehen.

Wir haben bei dieser Gelegenheit eine Anzahl von Abkömmlingen des Guajacols und Kresols dargestellt, welche in der folgenden Mittheilung beschrieben werden sollen.



**388. Ferd. Tiemann und Paul Koppe: Ueber die Darstellung von Protocatechualdehyd aus Brenzcatechin, sowie einige Derivate des Guajacols und Kreosols.**

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

Die bei der Einwirkung von Chloroform auf alkalische Lösungen von Resorcin und Hydrochinon entstehenden Aldehyde sind bekannt<sup>1)</sup>; wir haben, um die einschlägigen Untersuchungen zu vervollständigen, das Brenzcatechin der gleichen Reaction unterworfen.



Wenn man concentrirte alkalische Lösungen von Brenzcatechin mit Chloroform erhitzt, so färbt sich die Flüssigkeit rasch tief dunkel, indem unkrystallisirbare, schwarze Condensationsproducte in grosser Menge entstehen. Will man mittelst der Chloroformreaction einen Aldehydrest COH an Stelle eines Wasserstoffatoms in das Brenzcatechin einführen, so empfiehlt es sich, verdünntere alkalische Lösungen anzuwenden. Wir haben es zweckmässig gefunden, eine Auflösung von 10 Gewichtstheilen Brenzcatechin in 600 Theilen sechzehnprocentiger Natronlauge mit etwa 100 Gewichtstheilen Chloroform fünf bis sechs Stunden in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben zu erhitzen. Man säuert mit Salzsäure an, lässt erkalten, filtrirt von dem ausgeschiedenen, schwarzen Harze ab, schüttelt mit Aether aus und behandelt die ätherische Lösung in üblicher Weise mit dem primären Natriumsalz der schwefligen Säure. Der aus der Lösung der Doppelverbindung durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzte Aldehyd kann durch Ausschütteln mit Aether isolirt und durch Umkrystallisiren des Rückstandes der ätherischen Lösung aus siedendem Toluol unschwer im reinen Zustande erhalten werden. Er besitzt alle Eigenschaften des zuerst von Fittig und Remsen<sup>2)</sup> dargestellten Protocatechualdehyds.

Die Verbindung löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, sehr schwer in kaltem, etwas leichter in siedendem Toluol und krystallisirt aus Wasser in flachen, glänzenden Nadeln, welche bei 150° schmelzen. Seine wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid die bekannte grüne Farbenreaction, welche für alle, beide Phenolhydroxyle unverändert enthaltende Abkömmlinge des Brenzcatechins charakteristisch ist.

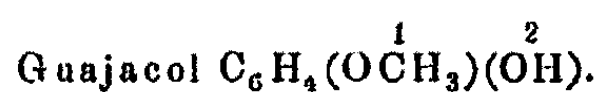
<sup>1)</sup> Siehe die in demselben Hefte abgedruckte Mittheilung von F. Tiemann und W. H. Max Müller.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. CLIX, 148.

## Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C <sub>7</sub>	84	60.86	60.51
H <sub>6</sub>	6	4.35	4.62
O <sub>3</sub>	48	34.79	—
	138	100.00	

Mittelst der Chloroformreaction lässt sich aus dem Hydrochinon der Gentisinaldehyd, aus dem Resorcin der  $\beta$ -Resorecyaldehyd und aus dem Brenzcatechin der Protocatechualdehyd darstellen; die Bildung anderer isomerer Dioxybenzaldehyde bei der Einwirkung von Chloroform auf alkalische Lösungen der Dioxybenzole ist bis jetzt nicht beobachtet worden.



Die von 200 — 204° siedende Fraction der in der vorstehenden Mittheilung erwähnten Guajacolöle, deren Gasvolumgewicht mit dem des Guajacols übereinstimmt, hat sich auch bei der Analyse als reines Guajacol erwiesen.

## Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C <sub>7</sub>	84	67.74	67.65
H <sub>8</sub>	8	6.45	6.76
O <sub>2</sub>	32	25.81	—
	124	100.00	

Die von uns untersuchte Verbindung zeigte ferner genau dieselben Eigenschaften, wie das von dem einen von uns<sup>1)</sup> durch Abspaltung von Kohlensäure aus der Vanillinsäure dargestellte Guajacol.

Das reine Guajacol ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, deren Volumgewicht etwas grösser als das des Wassers ist und welche zumal bei Abschluss der Luft sich fast bis zum letzten Tropfen unzersetzt übersieden lässt. Das Guajacol ist löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig, sehr wenig löslich dagegen in Wasser. Es besitzt einen eigenthümlichen, nicht unangenehmen, schwachen, aromatischen Geruch. Jod löst sich darin in reichlicher Menge mit rothbrauner Farbe auf. Auch von Schwefel nimmt das Guajacol beim Erhitzen erhebliche Quantitäten auf; beim Erkalten scheidet sich der Schwefel in schönen, gelben Nadeln aus. Das Guajacol ist optisch inactiv.

Eisenchlorid färbt alkoholische Lösungen des Guajacols grün, diese Färbung geht auf Zusatz von Ammoniak und Natriumcarbonat in eine rothviolette über.

Bei dem Vermischen von Guajacol mit concentrirter alkoholischer Kalilauge scheiden sich schneeweisse, seidenglänzende, spiessige Krystalle

<sup>1)</sup> Diese Berichte VIII, 1123.

aus. Es entstehen dabei zwei verschiedene Kaliumsalze, welche bereits von Hlasiwetz und Gorup-Besanez eingehend untersucht worden sind.

Durch Schmelzen mit Kaliumhydrat geht das Guajacol in Brenzcatechin über. Es lässt sich dabei die Bildung tiefgefärbter Condensationsproducte nur schwierig vermeiden; wir haben gewöhnlich auf diesem Wege nur ca. 40 pCt. der berechneten Ausbeute an reinem Brenzcatechin erhalten.

Tribromguajacol  $C_6HBr_3(OCH_3)(OH)$ .

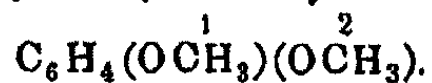
Lässt man alkoholische Lösungen von Brom und Guajacol auf einander einwirken, so bildet sich unter stürmischer Entwicklung von Bromwasserstoffsäure Tribromguajacol, welches beim Verdunsten des Alkohols in gelbbraunen Krystallrosetten zurückbleibt.

Die Verbindung ist sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin. Behufs Reinigung wird sie in Eisessig gelöst, aus welcher Lösung durch Wasser ein weisser Niederschlag gefällt wird. Derselbe wird gut gewaschen und darauf mit Wasser ausgekocht, welches davon allerdings nur geringe Mengen aufnimmt. Beim Erkalten der wässrigen Lösung scheidet sich das Tribromguajacol in weissen, seideglänzenden, beim Trocknen sich verfilzenden Nadeln ab, welche bei  $102^\circ$  schmelzen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
			I	II	III
C <sub>7</sub>	84	23.27	23.23	23.28	—
H <sub>5</sub>	5	1.38	1.65	1.41	—
Br <sub>3</sub>	240	66.48	—	—	66.28
O <sub>2</sub>	32	8.87	—	—	—
	361	100.00			

Methylguajacol (Dimethylbrenzcatechin)



Diese Verbindung ist bereits von S. Marasse dargestellt worden. Man erhält sie leicht durch sechstündiges Digeriren einer methylalkoholischen Lösung von 1 Mol. Guajacol, 1 Mol. Kaliumhydrat und etwas mehr als 1 Mol. Jodmethyl. Man verdunstet den Methylalkohol, zieht den Rückstand mit Aether aus und schüttelt die ätherische Lösung mit verdünntem Kaliumhydrat, um das unangegriffene Guajacol zu entfernen. Das beim Abdestilliren des Aethers zurückbleibende Oel wird übergesiedet.

Man erhält das Dimethylbrenzcatechin so als farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche bei  $205^\circ$  unzersetzt siedet, und einen eigenthümlichen, von dem des Guajacols verschiedenen Geruch besitzt.

Gasvolumgewicht  
[auf Wasserstoff bezogen]

	Berechnet	Gefunden	
		I	II
	69	67.9	69.2
<b>Elementaranalyse:</b>			
		Theorie	Versuch
C <sub>8</sub>	96	69.56	69.32
H <sub>10</sub>	10	7.25	7.61
O <sub>2</sub>	32	23.19	—
	138	100.00	

**Dibromdimethylbrenzcatechin C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>)(OCH<sub>3</sub>).**

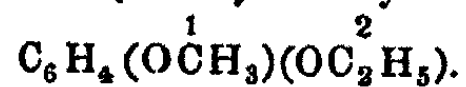
Bromwasser scheidet aus einer alkoholischen Lösung des Dimethylbrenzcatechins ein rothes Oel ab. Man nimmt dasselbe in Aether auf und lässt den Aether aus der Lösung langsam an der Luft verdunsten. Dabei bilden sich allmählich farblose Prismen, welche nach dem Abpressen aus Alkohol umkrystallisirt werden. Die so gewonnene Verbindung ist Dibromdimethylbrenzcatechin. Dasselbe ist in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin leicht löslich und lässt sich nur schwierig umkrystallisiren, solange noch ölige Verunreinigungen vorhanden sind.

**Elementaranalyse:**

	Theorie	Versuch	
		I	II
C <sub>8</sub>	96	32.43	32.38
H <sub>8</sub>	8	2.70	2.93
Br <sub>2</sub>	160	54.06	—
O <sub>2</sub>	32	10.81	—
	296	100.00	

Das von uns untersuchte Dibromdimethylbrenzcatechin schmilzt bei 92—93°. Ein Dibromdimethylbrenzcatechin von ähnlichem, äusserem Habitus ist vor einigen Jahren von K. U. Matsumoto<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Brom auf Veratrumsäure (Dimethylprotocatechusäure) dargestellt worden. Matsumoto giebt den Schmelzpunkt der von ihm dargestellten Verbindung zu 83—84° an; wir müssen es daher dahingestellt sein lassen, ob beide Körper identisch oder nur isomer sind.

**Aethylguajacol (Aethylmethylbrenzcatechin)**



Das Aethylguajacol wird in analoger Weise wie das Methylguajacol dargestellt. Es ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssig-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 187.

keit, welche bei  $213^{\circ}$  siedet. Wir haben uns damit begnügt, die Zusammensetzung dieser Verbindung durch Bestimmung ihres Gasvolumgewichtes zu controliren.

Gasvolumgewicht	
[auf Wasserstoff bezogen]	
Berechnet	Gefunden
76	75.65

Guajacolschwefelsaures Kalium  $C_6H_4(OCH_3)(OSO_3Ka)$ .

Schüttelt man Guajacolkalium in wässriger Lösung mit Kaliumhydrat und Kaliumpyrosulfat, so bildet sich unter gelindem Erwärmen das aetherschwefelsaure Salz des Guajacols. Dasselbe wird der breiigen Masse durch Alkohol entzogen und aus der alkoholischen Lösung durch Zusatz des vier- bis fünffachen Volumens Aether gefällt. Man erhält das guajacolschwefelsaure Kalium so in Gestalt feiner, weisser Nadeln. Die Verbindung ist sehr unbeständig und zersetzt sich bereits bei  $100^{\circ}$ , sowie bei längerem Liegen an der Luft. In alkalischer Lösung wird sie weniger leicht verändert.

Elementaranalyse der im luftverdünnten Raum getrockneten Substanz:

	Theorie		Versuch
$C_7$	84	34.71	34.39
$H_7$	7	2.89	3.01
$Ka$	39	16.11	—
$S$	32	13.22	—
$O_5$	80	33.07	—
	242	100.00	

Guajacolsulfonsaures Kalium  $C_6H_3(OCH_3)(OH)(SO_3Ka)$ .

Wenn man gleiche Molecüle von Guajacol und concentrirter Schwefelsäure zusammen erhitzt, bis die Flüssigkeit sich ohne Abscheidung von Oeltropfen klar in Wasser löst, das dickflüssige, roth gewordene Reactionsproduct in Wasser auflöst, die Lösung mit Bariumcarbonat sättigt, filtrirt, die im Filtrat vorhandenen Bariumsalze mit Kaliumsulfat genau zersetzt, und die filtrirte Auflösung der dadurch gebildeten Kaliumsälze eindampft, so hinterbleibt ein röthlich gefärbter Syrup, in welchem allem Anschein nach die Kaliumsälze von zwei verschiedenen Guajacolsulfonsäuren sich befinden.

Kocht man den Syrup nämlich mit 96 procentigem Alkohol aus, so geht das Kaliumsälz einer der Sulfonsäuren in Lösung, während eine feste Masse ungelöst zurückbleibt. Das leicht lösliche Kaliumsälz haben wir bis jetzt auf keine Weise zur Krystallisation bringen können, sondern immer nur als Syrup erhalten.

Aus der in absolutem Alkohol unlöslichen festen Masse haben wir dagegen durch wiederholtes Umkrystallisiren aus 60 procentigem Alkohol ein guajacolsulfonsaures Kalium isoliren können, welches wohlausgebildete, durchsichtige, luftbeständige Prismen bildet.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C <sub>7</sub>	84	34.71	34.44	—	—
H <sub>7</sub>	7	2.89	3.52	—	—
Ka	39	16.11	—	15.99	—
S	32	13.22	—	—	12.81
O <sub>5</sub>	80	33.07	—	—	—
	242	100.00			

Eine wässrige Lösung des beschriebenen guajacolsulfonsauren Kaliums wird durch Eisenchlorid tiefblau gefärbt, diese Färbung geht auf Zusatz von verdünntem Ammoniak in eine schmutzig rothe über.

Die nämlichen Reactionen zeigt in noch intensiverer Weise das unkrystallisirbare, in Alkohol leicht lösliche guajacolsulfonsaure Kalium. Versuche in den beiden Guajacolsulfonsäuren die Sulfonsäurereste gegen Cyan- oder Carboxylgruppen auszutauschen, um dadurch einen weiteren Aufschluss über die Constitution dieser Verbindungen zu erhalten, haben bis jetzt zu keinem Ergebniss geführt. Auch die Chloride und Amide der fraglichen Sulfonsäuren haben wir noch nicht darzustellen vermocht.

#### Acetguajacol C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OCH<sub>3</sub>)(OC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O).

Das Acetguajacol ist leicht durch mehrstündiges Erhitzen von Guajacol mit überschüssigem Essigsäureanhydrid zu erhalten. Man giesst das Reactionsproduct behufs Abtrennung des unzersetzten Essigsäureanhydrids in Wasser und unterwirft das nach längerer Zeit ungelöst bleibende Oel der fractionirten Destillation.

Das Acetguajacol ist eine wasserklare Flüssigkeit, welche bei 235—240° siedet. Die Reinheit der Verbindung haben wir wiederum durch die Dampfdichtebestimmung controlirt.

#### Gasvolumgewicht [auf Wasserstoff bezogen]

Berechnet	Gefunden
83	82.7

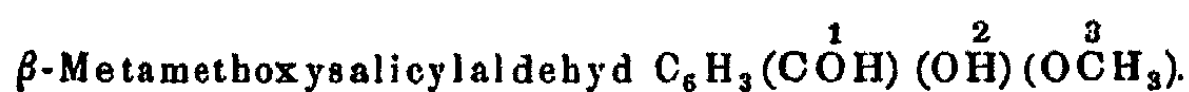
#### Aldehydakömmlinge des Guajacols.

K. Reimer und der Eine von uns haben bereits vor längerer Zeit<sup>1)</sup> mitgetheilt, dass bei der Einwirkung von Chloroform auf alkalische Lösungen von Guajacol Vanillin entsteht.

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 424.

Das Vanillin ist ein Abkömmling des Paroxybenzaldehyds und als metamethoxylirter Paroxybenzaldehyd zu bezeichnen, wenn man dieser Beziehung durch den Namen Ausdruck geben will. In allen bis jetzt untersuchten Fällen ist bei der Einwirkung von Chloroform auf alkalische Lösungen phenolartiger Substanzen, welche nur ein freies Phenolhydroxyl enthalten und in denen das in der Parabeziehung zum Phenolhydroxyl stehende Kohlenstoffatom, sowie eines der beiden in der Orthobeziehung zum Phenolhydroxyl stehenden Kohlenstoffatome mit Wasserstoff verbunden sind, neben der Bildung eines Derivates des Paroxybenzaldehyds auch das Auftreten eines Abkömmlings des Salicylaldehyds constatirt worden. Dass dies auch für die primären Methyläther zweisäuriger Phenole zutrifft, haben A. Parrisius <sup>1)</sup> und der eine von uns erst kürzlich durch einige mit dem Monomethylresorcin angestellte Versuche dargethan. Da das Guajacol den soeben präcisirten Anforderungen entspricht, ist zu erwarten, dass aus demselben bei der Chloroformreaction neben dem Vanillin auch ein Derivat des Salicylaldehyds entstehen wird. Wir haben die Richtigkeit dieser Folgerung durch das Experiment geprüft.

Ebenso wie aus dem Brenzcatechin, bilden sich auch aus dem Guajacol grosse Mengen unkristallisirbarer Condensationsproducte, wenn man Chloroform auf sehr concentrirte alkalische Lösungen dieser Verbindung einwirken lässt. Es ist nothwendig, mit sehr kleinen Mengen von Guajacol und stark verdünnten Lösungen desselben zu arbeiten, wenn man erträgliche Ausbeuten an Aldehyden erlangen will. Wir haben gewöhnlich nur 5 g Guajacol in Arbeit genommen und dieselben mit 36 g Natriumhydrat, 600 ccm Wasser und 40 g Chloroform ca. 6 Stunden in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben zum Sieden erhitzt. Die aus dem Reactionsproduct durch Ausschütteln mit Aether und Darstellung der Natriumbisulfitdoppelverbindung in üblicher Weise isolirten Aldehyde wurden als röthliche, krystallinische Masse erhalten. Dieselbe riecht deutlich nach Vanillin und gleichzeitig giebt sich die Anwesenheit eines Salicylaldehydabkömmlings in derselben durch die gelbe Farbe zu erkennen, welche die Haut bei Berührung mit dieser Materie annimmt. Bei der Abtrennung des Vanillins von dem fraglichen Derivat des Salicylaldehyds sind wir auf grosse Schwierigkeiten gestossen. Die Scheidung beider Verbindungen ist schliesslich nach folgendem Verfahren gelungen:



Man bringt das Aldehydgemisch mit Hülfe von wenig siedendem Wasser in einen starkwandigen Rundkolben und lässt in die Flüssig-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 2865.

keit einen auf  $1\frac{1}{2}$  bis 2 Atmosphären gespannten Dampfstrom eintreten.

Dabei destillirt der gebildete Abkömmling des Salicylaldehyds mit den Wasserdämpfen über, während das Vanillin in dem Kolben zurückbleibt. Man unterbricht die Destillation, sobald im Destillat nur noch wenige Oeltropfen erscheinen, da sonst der flüchtige Aldehyd mit Vanillin verunreinigt wird. Die erstere Verbindung wird dem Destillat durch Aether entzogen. Das beim Abdestilliren des Aethers zurückbleibende gelbe Oel siedet, wenn man die im Destillirkolben vorhandene Luft vorher durch Kohlensäure verdrängt, unzersetzt bei  $264-268^{\circ}$ .

Der Aldehyd ist in Wasser fast unlöslich, leicht löslich dagegen in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol.

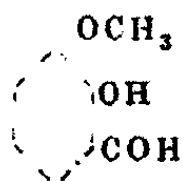
Der Körper besitzt einen Geruch, welcher deutlich an den des Salicylaldehyds erinnert und wird, wie alle bis jetzt untersuchten Abkömmlinge des letzteren durch Alkalilauge und Ammoniak intensiv gelb gefärbt, welche Färbung er auch, wie schon bemerkt, der Haut ertheilt.

Durch Eisenchlorid werden schwach alkoholische Lösungen des Aldehyds grün, mit einem Stich ins Violette gefärbt; selbst verdünnte Lösungen von Ammoniak und kohlensaurem Natrium zerstören diese Färbung.

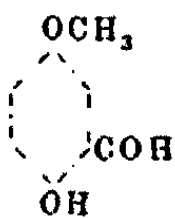
Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
	I.	II.	I.	II.
C <sub>8</sub>	96	63.16	63.30	62.98
H <sub>8</sub>	8	5.26	5.61	5.31
O <sub>3</sub>	48	31.58	—	—
	152	100.00.		

Wie ersichtlich, ist der Aldehyd nach der Formel C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub> zusammengesetzt. Seiner Bildung und seinen Eigenschaften nach kann die Constitution desselben nur durch die Formel:



ausgedrückt werden. Er ist daher als Metamethoxysalicylaldehyd zu bezeichnen. Wir nennen ihn  $\beta$ -Metamethoxysalicylaldehyd, um ihn von dem zweiten durch die Theorie angezeigten Metamethoxysalicylaldehyd:





welchen der eine von uns in Gemeinschaft mit W. H. Max Müller<sup>1)</sup> aus dem Monomethylhydrochinon dargestellt hat und für welchen wir den Namen  $\alpha$ -Metamethoxysalicylaldehyd vorschlagen, zu unterscheiden.

Die Kaliumverbindung des  $\beta$ -Metamethoxysalicylaldehyds krystallisiert aus Alkohol in tief gelben, rosettenartig gruppirten Nadeln, die Ammoniakverbindung wird als gelber, amorpher Niederschlag erhalten, wenn man eine concentrirte alkoholische Lösung des Aldehyds mit alkoholischem Ammoniak versetzt.

Durch Entmethylierung des  $\beta$ -Metamethoxysalicylaldehyds muss ein sich ebenfalls vom Brenzcatechin ableitender, mit dem Protocatechualdehyd isomerer Aldehyd erhalten werden und durch Oxydation desselben muss man zu einer Dioxybenzoësäure gelangen können.

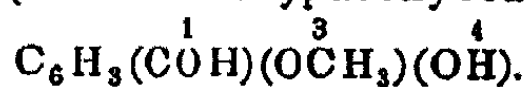
Fünf Dioxybenzoësäuren sind zur Zeit bereits bekannt, nämlich:

- 1) Gentisinsäure<sup>2)</sup> (Hydrochinoncarbonsäure),
- 2)  $\alpha$ -Resorcylsäure<sup>3)</sup>,
- 3)  $\beta$ -Resorcylsäure,
- 4)  $\gamma$ -Resorcylsäure,
- 5) Protocatechusäure.

Mit der obigen Dioxybenzoësäure würde mithin die letzte der von der Theorie angezeigten sechs Dioxybenzoësäuren bekannt werden.

Wir haben noch nicht Zeit gefunden, die Abkömmlinge des  $\beta$ -Metamethoxysalicylaldehyds eingehend zu untersuchen und hoffen, darauf später zurückkommen zu können.

#### Vanillin (Metamethoxyparoxybenzaldehyd)



In der Flüssigkeit, aus welcher der  $\beta$ -Metamethoxysalicylaldehyd durch überhitzten Wasserdampf abdestillirt wurde, ist das aus dem Guajacol entstandene Vanillin enthalten. Dasselbe wird der Lösung durch Aether entzogen und durch Umkrystallisiren gereinigt.

Da die Bildung des Vanillins aus Guajacol noch nicht durch analytische Zahlen belegt worden ist, führen wir die folgenden von uns ermittelten Werthe an:

#### Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I	II
C <sub>8</sub>	96	63.16	63.00	63.13
H <sub>8</sub>	8	5.26	5.43	5.53
O <sub>3</sub>	48	31.58	—	—
	152	100.00.		

<sup>1)</sup> Siehe die in demselben Hefte erschienene Mittheilung.

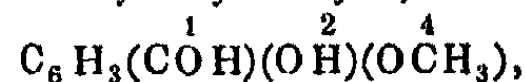
<sup>2)</sup> Ibid.

<sup>3)</sup> Bezüglich der Resorcylsäuren siehe auch die citirte Mittheilung von F. Tiemann und A. Parrisius.

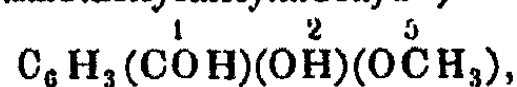
Die Eigenschaften des Vanillins sind zu bekannt, als dass wir darauf an dieser Stelle nochmals einzugehen brauchen; wir erwähnen nur noch, dass das reine Vanillin bei Abschluss der Luft bei 285° unzersetzt siedet und dass seine wässrige Lösung ebenso wie die wässrige Lösung des reinen Paroxybenzaldehyds durch Eisenchlorid wenig intensiv, aber doch deutlich blaviolett gefärbt wird.

Von den zehn durch die Theorie angezeigten methoxylirten, hydroxylirten Benzaldehyden sind somit zur Zeit sechs bekannt, nämlich:

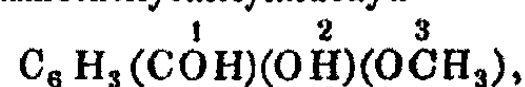
1) Paramethoxysalicylaldehyd<sup>1)</sup>



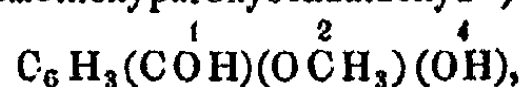
2)  $\alpha$ -Metamethoxysalicylaldehyd<sup>2)</sup>



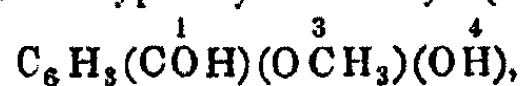
3)  $\beta$ -Metamethoxysalicylaldehyd



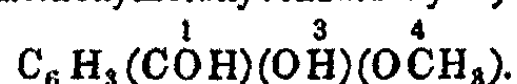
4) Orthomethoxyparoxybenzaldehyd<sup>3)</sup>



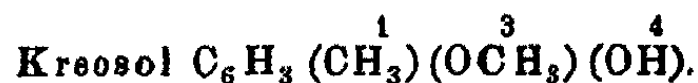
5) Metamethoxyparoxybenzaldehyd (Vanillin)



6) Paramethoxymethoxybenzaldehyd<sup>4)</sup> (Isovanillin)



Die letztere Verbindung ist noch nicht eingehend untersucht worden.



Die zwischen 220—224° siedende Fraction der Guajacolöle, welche das Gasvolumgewicht des Kreosols zeigt, erwies sich auch bei der Elementaranalyse als reines Kreosol.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C <sub>8</sub>	96	69.57	69.71
H <sub>10</sub>	10	7.25	7.49
O <sub>2</sub>	32	23.18	—
	138	100.00.	

Die Eigenschaften des aus den Guajacolölen isolirten Kreosols stimmen mit denen überein, welche das von N. Nagai und dem

<sup>1)</sup> F. Tiemann und A. Parrisius. Diese Berichte XIII, 2866.

<sup>2)</sup> Siehe die in demselben Hefte abgedruckte Mittheilung von F. Tiemann und W. H. Max Müller.

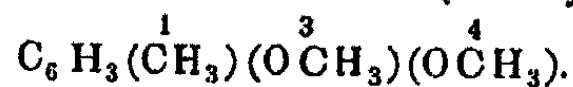
<sup>3)</sup> F. Tiemann und A. Parrisius. Die oben citirte Mittheilung.

<sup>4)</sup> Siehe F. Tiemann und W. Will, diese Berichte XIV, 968.

Einen von uns<sup>1)</sup> aus  $\alpha$ -Homovanillinsäure dargestellte Kreosol besitzt. In seinem Aussehen und seinem Verhalten gegen Reagentien unterscheidet das Kreosol sich kaum von dem Guajacol.

Das Kreosol ist eine farblose, stark lichtbrechende, dickliche Flüssigkeit, welche sich namentlich bei Abschluss der Luft vollständig unzersetzt übersieden lässt, in Berührung mit der Luft aber etwas leichter als das Guajacol eine hellgelbe Färbung annimmt. Das Kreosol ist in Wasser nur wenig löslich, mit Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Eisessig aber in jedem Verhältniss mischbar. Gegen Eisenchlorid, sowie gegen Eisenchlorid und Ammoniak verhalten sich alkoholische Lösungen des Kreosols genau ebenso wie die entsprechenden Lösungen von Guajacol. Auch das Kreosol besitzt einen nur schwachen, aber angenehmen, aromatischen Geruch. Bei der Einwirkung rauchender Jodwasserstoffsäure, sowie beim Schmelzen mit Kaliumhydrat entsteht aus dem Kreosol Homobrenzcatechin. Diese Substanz verdient eine nähere Untersuchung, wozu wir bis jetzt leider nicht die genügende Zeit haben finden können. Das Kreosol ist optisch inactiv. Bei dem Vermischen von Kreosol mit einer concentrirten alkoholischen Lösung von Kaliumhydrat scheidet sich in glänzenden, weissen Schuppen das mit 2 Mol. Wasser krystallisirende, bereits von Hlasiwetz<sup>2)</sup> analysirte Kaliumsalz des Kreosols  $KC_8H_9O_2 + 2aq$  aus. Die in Lösung bleibenden Antheile dieses Salzes sind durch Zusatz von Aether fast vollständig ausfällbar.

#### Dimethylhomobrenzcatechin (Methylkreosol)



Diese Verbindung ist bereits von B. Mendelsohn und dem einen von uns<sup>3)</sup> dargestellt, aber früher nicht analysirt worden. Sie lässt sich genau ebenso wie der Methyläther des Guajacols, d. i. durch Erhitzen einer methylalkoholischen Lösung von 1 Mol. Kreosol, 1 Mol. Kaliumhydrat und etwas mehr als 1 Mol. Jodmethyl u. s. f. im reinen Zustande erhalten. Das Dimethylhomobrenzcatechin siedet bei 214 bis 218° und besitzt in auffallender Weise den Geruch der aus den rohen sauren Holztheerölen abgeschiedenen indifferenten Oele:

#### Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C <sub>9</sub>	108	71.05	71.14
H <sub>12</sub>	12	7.90	8.27
O <sub>2</sub>	32	21.05	—
	152	100.00.	

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 206.

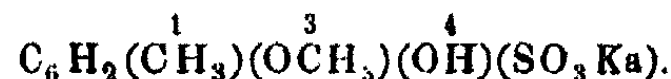
<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. CVI, 349.

<sup>3)</sup> Diese Berichte VIII, 1186.



Diese Verbindung ist von B. Mendelsohn und dem einen von uns<sup>1)</sup> dargestellt worden. Sie unterscheidet sich in ihren Eigenschaften kaum von dem Acetguajacol.

Kreosolsulfonsaures Kalium



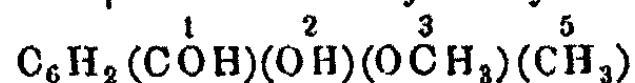
Wenn man Kreosol mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, bis eine herausgenommene Probe der Flüssigkeit auf Zusatz von Wasser kein Oel mehr abscheidet, so erhält man eine braune Lösung, in welcher sich eine Kreosolsulfonsäure befindet. Man stellt in der bei der Bereitung des guajacolsulfonsauren Kaliums beschriebenen Weise zuerst das Bariumsalz dar und dampft die Lösung des letzteren zur Trockne. Durch wiederholtes Umkrystallisiren des Rückstandes aus 80 procentigem Alkohol lässt sich das kreosolsulfonsaure Kalium in weissen, aus feinen Nadeln bestehenden Krystallwarzen erhalten. Die Verbindung ist in Wasser leicht löslich, ihre wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid tiefblau gefärbt.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C <sub>8</sub>	96	37.50	—
H <sub>9</sub>	9	3.52	—
Ka	39	15.23	15.10
S	32	12.50	12.51
O <sub>5</sub>	80	31.25	—
	256	100.00.	

Ob aus dem Kreosol ebenso wie aus dem Guajacol bei der Einwirkung von Schwefelsäure verschiedene Sulfonsäuren entstehen, haben wir bis jetzt mit Sicherheit nicht entscheiden können. Das beschriebene kreosolsulfonsaure Kalium ist ohne Zweifel identisch mit einem Salz, welches M. Biechele<sup>2)</sup> bereits vor mehreren Jahren dargestellt hat.

Metahomo-β-metamethoxysalicylaldehyd<sup>3)</sup>



Das Kreosol ist, wie mehrfach erwähnt wurde, ein parahydroxyirtes, metamethoxyirtes Toluol. In dieser Verbindung ist das in der Parabeziehung zu dem Phenolhydroxyl befindliche Kohlenstoffatom

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 58.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. CLI, 112.

<sup>3)</sup> Stellungen wie immer auf die Aldehydgruppe bezogen.

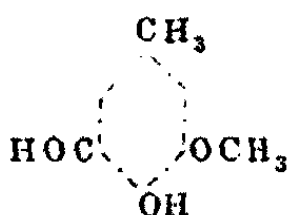
nicht mit Wasserstoff, sondern mit einer Methylgruppe verbunden. Nach den bis jetzt gemachten Erfahrungen sollte daher aus Kreosol mittelst der Chloroformreaction nur ein Monaldehyd und zwar ein Derivat des Salicylaldehyds darzustellen sein. Wir haben die Richtigkeit auch dieser Folgerung durch den Versuch geprüft.

Aus Kreosol erhält man, wenn es in alkalischer Lösung genau ebenso mit Chloroform behandelt wird, wie wir dies für das Guajacol beschrieben haben, einen braunen, öligen Aldehyd. Unterwirft man denselben der Destillation in einem Strom auf etwa  $2\frac{1}{2}$  Atmosphären gespannter Wasserdämpfe, so gehen in das Destillat gelbe Oeltropfen über, welche durch Ausschütteln mit Aether isolirt werden und bei Abschluss der Luft bei  $270-275^{\circ}$  unzersetzt übersieden. Die so dargestellte Verbindung besitzt alle Eigenschaften der Salicylaldehyd-derivate, ihr Geruch erinnert deutlich an den des Salicylaldehyds, sie färbt die Haut gelb und wird ihrerseits durch Ammoniak und Alkalilaugen intensiv gelb gefärbt. Die Verbindung ist in Alkohol und Aether löslich. Ihre alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv grün gefärbt.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C <sub>9</sub>	108	65.06	64.96
H <sub>10</sub>	10	6.02	6.36
O <sub>3</sub>	48	28.92	—
	166	100.00	

Die fragliche Verbindung kann den Ergebnissen der vorstehenden Analyse, sowie ihrer Bildungsweise und ihren Eigenschaften nach, nur nach der Formel:



constituirt sein; wir haben sie aus diesem Grunde als Metahomo- $\beta$ -metamethoxysalicylaldehyd bezeichnet.

In der Flüssigkeit, aus welcher dieser Aldehyd abdestillirt worden war, haben wir stets einen stark nach Vanillin riechenden Abkömmling auch des Paroxybenzaldehyds gefunden. Wir sind dadurch zunächst zu der Vermuthung geführt worden, dass das von uns verarbeitete aus dem Holztheer dargestellte Kreosol, neben dem eigentlichen Kreosol, dem parahydroxyirten, metamethoxyirten Toluol, noch isomere Verbindungen enthalte, aus denen Homovanilline entstanden seien. Aber der fragliche Abkömmling des Paroxybenzaldehyds hat

sich bei genauer Prüfung durch Schmelzpunkt, Elementaranalyse u. s. w. stets als Vanillin zu erkennen gegeben.

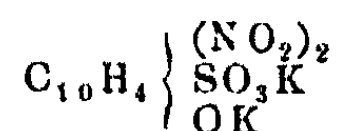
Da nun nicht wohl anzunehmen ist, dass bei der Chloroform-reaction eine Methylgruppe durch eine Aldehydgruppe ersetzt werde, so bleibt keine andere Erklärung für den angegebenen Befund übrig, als dass das von uns verarbeitete Kreosol noch kleine Mengen von Guajacol enthalten habe, obschon diese Verunreinigung sich darin weder durch die Gasvolumengewichtsbestimmung noch durch die Elementaranalyse hat nachweisen lassen.

Guajacol und Kreosol scheint man demnach selbst durch eine bis zur Erschöpfung getriebene fractionirte Destillation nicht vollständig voneinander trennen zu können.

### 389. Paul Lauterbach: Ueber die Sulfosäure des Binitronaphtols.

(Eingegangen am 11. August.)

Die badische Anilin- und Soda-Fabrik bringt seit einiger Zeit einen von Hrn. H. Caro entdeckten Farbstoff in den Handel. Derselbe führte den Namen Naphtolgelb S. und seine Darstellungsweise ist ausführlich in dem deutschen Reichspatente der genannten Fabrik vom 28. December 1879 beschrieben. Dieser Farbstoff hat folgende Zusammensetzung:



und ist daher das Kalisalz einer Sulfonsäure des Binitronaphtols. Diese Sulfonsäure besitzt in erhöhtem Masse die werthvoll färbenden Eigenschaften des Naphtalingelbs (Binitronaphtol). Durch den Eintritt der Sulfongruppe ist die Flüchtigkeit beim Dämpfen aufgehoben und hat der Farbstoff die Eigenschaft erhalten, sich inniger mit der Faser zu vereinigen. Dieselbe Thatsache hat bekanntlich bei den Azofarben gleichfalls zur Anwendung der Sulfonsäuren geführt.

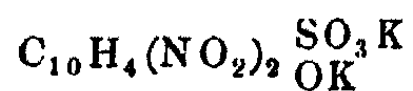
Im Auftrage von Hrn. Professor Graebe habe ich das Naphtolgelb als Ausgangspunkt zur Darstellung von Derivaten benutzt, die analog denen des Naphtalingelbs entstehen.

Nach dem oben erwähnten Patent wird  $\alpha$ -Naphtol durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure in eine Trisulfonsäure verwandelt. Dieselbe bildet ein in Wasser leicht lösliches, gut krystallisirendes Kalisalz, welches der Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} (\text{SO}_3\text{K})_3 \\ \text{OK} \end{array} \right.$  entsprechend zusammengesetzt ist. Verschiedene Salze sowie die schwierig in feinen Nadelchen krystallisirende freie Säure werde ich später beschreiben.

Die Säure wie ihre Salze werden durch verdünnte Salpetersäure bei mässiger Temperatur (50°) leicht nitriert. Hierbei werden zwei der Sulfongruppen durch Nitrogruppen ersetzt.

Die durch Nitriren der freien Naphtoltrisulfonsäure erhaltene Sulfonsäure des Dinitronaphtols lässt sich besonders aus heisser Salzsäure gut krystallisieren; sie bildet lange, gelbe Nadeln. Die heisse, wässrige Lösung erstarrt beim Erkalten. Sie besitzt ein ausserordentliches Färbevermögen.

Das oben erwähnte Kalisalz bildet den Farbstoff des Handels. Dasselbe ist in kaltem Wasser ausserordentlich schwer, leichter in heissem löslich. Es bildet citronengelbe, krystallinische Krusten. Beim Erhitzen wird das Salz tiefroth und verpufft schwach. Fügt man zu einer Lösung der freien Binitronaphtolsulfonsäure eine Lösung von Kaliumsulfat, so wird obiges Kalisalz ausgeschieden. Concentrirte Schwefelsäure verwandelt das normale Kalisalz

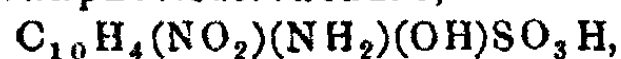


in ein löslicheres, hellgelb gefärbtes, saures Salz. Durch kochende concentrirte Salzsäure lässt sich jedoch die freie Binitronaphtolsulfonsäure aus dem Naphtolgelb S. erhalten.

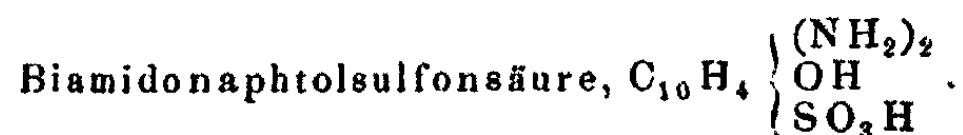
Von den Salzen sind das Natrium- und Ammoniumsalz leicht, die Baryum- und Bleisalze sehr schwer löslich.

Reduktionsmittel verwandeln die Sulfonsäure je nach den Umständen in die entsprechende Nitroamido- oder Biamidoverbindung.

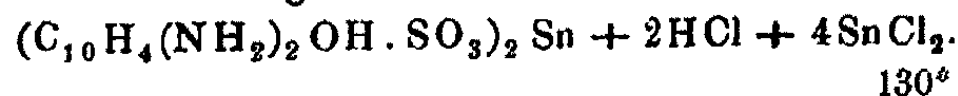
Nitroamidonaphtolsulfonsäure,



bildet sich vorübergehend bei der Reduktion des Naphtolgelbs mit Zinn und Salzsäure und entsteht leichter bei Anwendung von Zinnchlorür. 10 g Naphtolgelb wurden in einem Liter Wasser gelöst, dem etwas Salzsäure zugefügt war, dann wurden 50 ccm concentrirte Salzsäure zugegeben, zum Kochen erhitzt und 200 ccm Zinnchlorürlösung (etwa 150 g Zinn im Liter) zugefügt. Nach einiger Zeit schieden sich goldgelbe Blättchen aus. Dieselben wurden aus Wasser umkrystallisirt. Sie sind in kaltem Wasser unlöslich und lösen sich ziemlich schwierig in heissem Wasser. In Alkalien lösen sie sich mit intensiv blutrother Farbe.

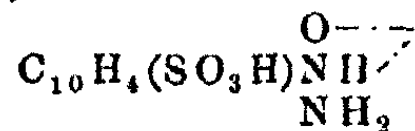


Wird das Naphtolgelb mit Zinn und Salzsäure reducirt, so erhält man eine Verbindung, welche den Analysen nach, folgender Formel entsprechend zusammengesetzt ist:



Bei der Reduction scheidet sie sich nach dem Erkalten in Blättchen aus. Trocken ist sie beständig, feucht wird sie durch den Sauerstoff der Luft leicht oxydirt. Die durch Schwefelwasserstoff von Zinn befreite Lösung zersetzt sich beim Eindampfen. Durch Oxydation dieser Lösung mit Eisenchlorid erhält man die dem Biimidonaphtol entsprechende Sulfosäure.

Diese Biimidonaphtolsulfonsäure,



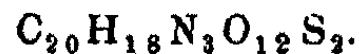
scheidet sich aus der salzsauren Lösung bei der Oxydation in freiem Zustand aus und bildet kupferrothe, mikroskopische Nadelchen. Sie ist in kaltem Wasser unlöslich, lässt sich aus heissem Wasser aber mit Verlust krystallisiren. Sie besitzt keine basischen Eigenschaften wie das Biimidonaphtol. In Alkalien löst sie sich mit gelber Farbe. Aus diesen Lösungen wird sie durch Säuren wieder gefällt.

Reduktion des Naphtolgelbs mit Zinkstaub und Ammoniak.

Durch Einwirkung von Zinkstaub auf Biuitronaphtolsulfonsäure bei Gegenwart von Ammoniak wird eine eigenthümliche Verbindung erhalten, deren Constitution noch zu ermitteln ist. Ich führe daher hier nur kurz die bisher erhaltenen Resultate an.

Die freie Binitronaphtolsulfonsäure wurde in  $1\frac{1}{2}$  Liter Wasser gelöst, dann Zinkstaub zugefügt und nach kurzem Stehen Ammoniak zugefügt. Es bildet sich eine blutrothe Lösung, aus der sich nach dem Abfiltriren nach einiger Zeit gelblich weisse, glänzende Nadelchen ausscheiden. Dieselben wurden auf dem Filter mit Salzsäure behandelt. Beim Kochen mit Wasser zersetzen sie sich.

Die Analysen entsprechen am Besten der Formel



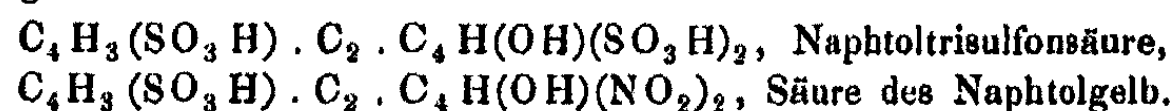
Ein Körper, der sich in Alkalien mit blauer Farbe löst, wird erhalten, wenn man die Binitronaphtolsulfonsäure mit Ammoniak und Zinkstaub längere Zeit kocht. Ich werde diese Reaktionen genauer untersuchen.

Naphtolgelb mit chlorsaurem Kali und Salzsäure behandelt, liefert Derivate des Napthochinons, mit deren Untersuchung ich beschäftigt bin.

Ich habe sowohl mit der  $\alpha$ -Naphtoltrisulfonsäure wie mit dem Naphtolgelb und dessen Reduktionsprodukten eine Reihe von Oxydationsversuchen gemacht, aber niemals Phtalsäure erhalten. Es unterliegt daher wohl keinem Zweifel, dass die drei Sulfongruppen der dreibasischen Säure nicht in demselben Kern wie das Hydroxyl und dass die Sulfongruppe im Naphtolgelb nicht in demselben Kern wie



die Hydroxylgruppen und die Nitrogruppen enthalten sind. Dem Naphtolgelb und der  $\alpha$ -Naphtotrisulfonsäure würden daher vermuthlich folgende Formeln zukommen:



Eine grössere Anzahl von Versuchen hat gezeigt, dass das Naphtalingelb oder das freie Binitronaphtol, durch Einwirkung von Schwefelsäure, sich nicht in eine entsprechende Sulfonsäure verwandeln lässt.

Genf, Universitätslaboratorium.

### 390. N. Wolf: Ueber Benzoyl- und Benzyl-Derivate des Diphenyls.

(Eingegangen am 11. August.)

Die schöne synthetische Reaktion der HHrn. Friedel und Crafts gestattet mit Leichtigkeit, die verschiedenartigsten aromatischen Ketone darzustellen. Diese Ketone lassen sich durch Jodwasserstoff und Phosphor nach Hrn. Graebe leicht zu Kohlenwasserstoffen reduciren. Auf Veranlassung von Hrn. Prof. Graebe habe ich es unternommen, beide Methoden zur Darstellung von Derivaten des Diphenyls zu benutzen.

Im Folgenden theile ich nur die ersten, zu einem gewissen Abschluss gekommenen Resultate mit; ich beabsichtige die erwähnten Verbindungen genauer zu untersuchen.

Bei Einwirkung von Chloraluminium auf ein Gemenge von Diphenyl und Benzoylchlorid blieb nach dem Behandeln des Reaktionsprodukts mit Wasser und mit Natronlauge ein harzartiger Körper zurück. Derselbe enthält ein Bibenzoyldiphenyl  $\text{C}_{12}\text{H}_8(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2$  und ein oder wahrscheinlich zwei Monobenzoyldiphenyle  $\text{C}_{12}\text{H}_9(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})$ . Erstere Verbindung ist leicht rein zu erhalten. Man behandelt das erwähnte Gemenge zuerst mit einer nicht zu grossen Menge kochenden Alkohols, um die leicht löslichen Theile zu entfernen.

Der Rückstand wird dann längere Zeit mit einer verhältnissmässig grossen Menge Alkohols am aufsteigenden Kühler gekocht. Nach der Filtration scheiden sich beim Erkalten aus der Lösung farblose Krystalle aus, welche bei  $218^\circ$  schmelzen. Dieselben lösen sich sehr wenig in kaltem Alkohol, und Benzol, reichlich bei Siedhitze in diesen Lösungsmitteln. Aether löst sie in grösserer Menge. In concentrirter Schwefelsäure sind sie mit rother Farbe löslich.

Die Analyse entspricht der Formel:  $\text{C}_{12}\text{H}_8(\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$ . Vermuthlich ist in jeden Benzolkern ein Benzoyl eingetreten.

Jodwasserstoff und rother Phosphor verwandeln bei 160—180° das Keton fast quantitativ in Dibenzoyldiphenyl,  $C_{12}H_8(CH_2C_6H_5)_2$ . Dieser Kohlenwasserstoff bildet aus Alkohol krystallisirt weisse, glänzende Blättchen, die bei 113° schmelzen.

Um die Stellung der in das Diphenyl eingetretenen Benzoylgruppen zu bestimmen, habe ich versucht, obiges Keton in der Art zu spalten, dass eine vom Diphenyl sich herleitende Säure entsteht. Durch Erhitzen des Ketons mit Natronkalk auf 350° wird in der That eine in Nadeln krystallisirende Säure erhalten, welche in Wasser schwer und in Alkohol leicht löslich ist. Sie schmilzt bei 212°. Ihre Zusammensetzung ist noch zu ermitteln.

Schwieriger wie das besprochene Bibenzoyldiphenyl sind die in Alkohol leicht löslichen Theile zu reinigen. Sie scheinen aus mehreren Verbindungen zu bestehen.

Durch wiederholtes Krystallisiren erhielt ich einen bei 106° schmelzenden Körper, der bei der Analyse Zahlen gab, welche einem Benzoyldiphenyl  $C_{12}H_8 \cdot CO \cdot C_6H_5$  entsprechen. Dieses Keton ist in heissem Alkohol wie in Aether und Benzol sehr leicht löslich.

Genf, Universitätslaboratorium.

### 391. Peter Griess: Neue Untersuchungen über Diazoverbindungen.

VII. Mittheilung.

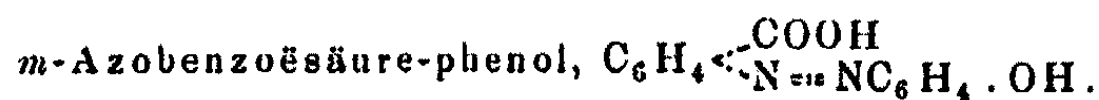
(Eingegangen am 27. August.)

#### Ueber die Verbindungen der Diazobenzoësäure und anderer aromatischen Diazosäuren mit Phenolen.

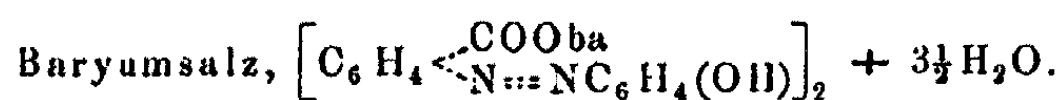
Die in dem vorliegenden Aufsätze erwähnten Verbindungen schliessen sich an diejenigen an, welche ich durch Einwirkung von Diazobenzolsulfosäure auf Phenole erhalten und bereits vor drei Jahren beschrieben habe, und sie sind von mir auch zugleich mit diesen oder bald nachher dargestellt worden. Es sind ebenfalls sämmtlich Farbstoffe, von denen namentlich die Azoanissäure- $\beta$ -naphtholmonosulfosäure und Azoanissäure- $\beta$ -naphthol- $\alpha$ -disulfosäure besonders schön sind, weshalb ich dieselbe schon im Herbste 1878 der Badischen Anilin- und Sodafabrik zu einer praktischen Verwendung empfohlen habe. Es lag ursprünglich in meiner Absicht, dass alle zu dieser Gruppe gehörenden, von mir untersuchten Körper erst in einer grösseren Abhandlung über die aromatischen Diazosäuren, welche hoffentlich bald erscheinen kann, Erwähnung finden sollten, allein da

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 2191.

ich in Erfahrung gebracht habe, dass die Firma „Farbwerke, vormalig Meister, Lucius und Brüning“, um die Erlangung eines Reichspatents nachgesucht hat, welches einige der von mir schon vor so langer Zeit erhaltenen Verbindungen umfasst<sup>1)</sup>, so sehe ich mich veranlasst, meinem ursprünglichen Vorsatze untreu zu werden und schon jetzt die nachfolgenden Notizen zu veröffentlichen. Eine ausführlichere Beschreibung dieser Körper mit zahlreichen analytischen Belegen werde ich später an einem anderen Orte geben.

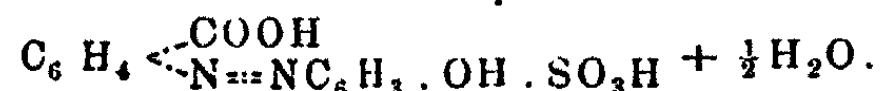


Diese Säure wird erhalten, wenn man in eine Lösung von Phenol in überschüssiger Kalilauge nach und nach eine dem angewandten Phenol äquivalente Menge salpetersaure oder salzsaure *m*-Diazobenzoësäure einträgt und nach einigem Stehen die stark gelbgefärbte Lösung mit Salzsäure übersättigt. Die abgeschiedene neue Säure wird darauf von der Mutterlauge getrennt und durch Umkrystallisiren aus sehr verdünntem Weingeist mit Anwendung von etwas Thierkohle gereinigt. So gewonnen bildet sie röthlich gefärbte Nadelchen oder kleine Blättchen, die sich schon in der Kälte sehr leicht in starkem Alkohol und Aether lösen, aber selbst in kochendem Wasser nur sehr schwer löslich sind. Sie schmilzt bei 220°, ohne dabei eine Zersetzung zu erleiden; erhitzt man stärker, so tritt vollständige Verkohlung ein. Sie hat einen bitteren Geschmack.



Es ist ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser, aus welchem es sich beim Erkalten zum grössten Theile wieder in bündel- oder fächerförmig vereinigten, feinen, hellgelben Nadeln ausscheidet. Von heissem Alkohol wird es viel leichter aufgenommen als von Wasser.

*m*-Azobenzoësäure-*o*-phenolsulfosäure,



Diese Säure bildet sich beim Eintragen von salpetersaurer *m*-Diazobenzoësäure in eine alkalische Lösung von Orthophenolsulfosäure. Versetzt man nach einiger Zeit die Lösung mit Essigsäure, so scheidet sich zunächst ihr saures Kaliumsalz in hellgelben Krystallen ab. Dieses wird durch Umkrystallisiren gereinigt und darauf in möglichst con-

<sup>1)</sup> Es ist mir bis jetzt nur der Titel dieser Patentanmeldung bekannt geworden, welcher lautet: Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen durch Einwirkung der Disulfosäuren des  $\beta$ -Naphthols auf Diazoverbindungen der aromatischen Säuren. D. P. A. vom 4. April 1881.

centrifirter, heisser, wässriger Lösung mit viel überschüssiger Salzsäure vermischt, wodurch die neue Säure nahezu vollständig abgeschieden wird. Sollte sie noch Spuren von Kali enthalten, so entfernt man dieses durch abermaliges Auflösen der Säure in kochendem Wasser und Wiederausfällen mit starker Salzsäure. So dargestellt, bildet sie braunrothe, krystallinische Körner, wogegen sie aus kalter, wässriger Lösung durch Salzsäure als gelbe, schleimige Masse abgeschieden wird, welche sich bei mikroskopischer Betrachtung als aus haarfeinen Nadelchen bestehend erweist. Die neue Säure ist sowohl in Wasser als auch in Alkohol schon in der Kälte sehr leicht löslich, weniger leicht aber in Aether. Ihr Geschmack ist sauer und zusammenziehend. Beim Erhitzen verkohlt sie unter Entwicklung von schwefliger Säure.

Saures Kaliumsalz,  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{COOH} \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \\ \text{NC}_6H_3 \end{smallmatrix} \cdot OH \cdot SO_3Ka + H_2O$ .

Seine Darstellung wurde bereits angegeben. Es krystallisirt in gelben, vierseitigen Blättchen, oder in Nadeln, welche ziemlich leicht in kochendem Wasser und schwer in kaltem löslich sind.

Saures Baryumsalz,  $(C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{COOH} \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \\ \text{NC}_6H_3 \end{smallmatrix} \cdot OH \cdot SO_3ba)_2$ .

Bei Zusatz von Chlorbaryum zu einer mit Essigsäure oder Salzsäure angesäuerten Lösung des vorigen Salzes scheidet es sich entweder in hellgelben kleinen Nadeln oder Blättchen, oder auch in krystallinischen Körnern aus. Es enthält kein Krystallwasser.

Neutrales Baryumsalz,

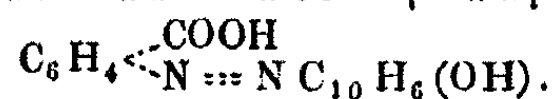
$C_6H_3 \begin{smallmatrix} \text{COOba} \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \\ \text{NC}_6H_3 \end{smallmatrix} \cdot OH \cdot SO_3ba + H_2O$ .

Wird durch Zusatz von Chlorbaryum zu einer ammoniakalischen Lösung der Säure als dunkelgelber, krystallinischer Niederschlag abgeschieden.

*m*-Azobenzoësäureresorcin,  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{COOH} \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \\ \text{NC}_6H_3(OH)_2 \end{smallmatrix}$ .

Aus der sehr verdünnten wässrigen Lösung ihres Kalisalzes wird diese Säure in braunrothen, violettglänzenden Nadeln abgeschieden. Aus kochendem Alkohol dagegen, in welchem sie ziemlich leicht löslich ist, krystallisirt sie in braungelben, schmalen Blättchen. Sie ist fast ganz geschmacklos. Beim Erhitzen verkohlt sie unter schwacher Verpuffung.

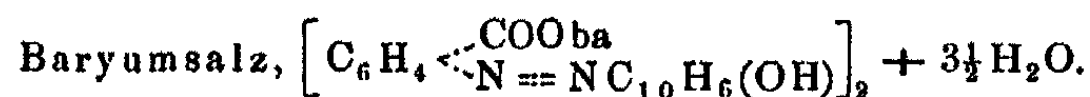
Sowohl diese Säure, als auch die beiden zuvor beschriebenen färben Wolle und Seide gelb.

*m*-Azobenzoësäure- $\beta$ -naphthol,

Sie bildet sich durch Einwirkung von salpetersaurer Diazobenzoësäure auf eine alkalische Lösung von  $\beta$ -Naphthol. Nachdem man die tiefgelbroth gefärbte Flüssigkeit einige Zeit der Ruhe überlassen hat, wird sie mit sehr viel Wasser verdünnt und darauf mit Salzsäure übersättigt, wodurch eine sofortige vollständige Abscheidung der neuen Säure bewirkt wird. Man trennt sie nun von der Mutterlauge und reinigt sie dann durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol. Sie bildet rothgelbe, schwach goldglänzende Nadeln oder Blättchen, die von kochendem Alkohol ziemlich leicht aufgenommen werden, dagegen schwer löslich sind in kaltem Alkohol und Aether und ganz unlöslich selbst in kochendem Wasser. Bei 235° schmilzt sie zu einem gelbrothen Oel, welches beim stärkeren Erhitzen verkohlt, unter Bildung einer kleinen Menge einer flüchtigen, zähen, braunen Masse. Sie schmeckt schwach bitter. Von Schwefelsäure wird sie zu einer intensiv gelbrothen, in dünnen Schichten violettroth erscheinenden Flüssigkeit gelöst, aber durch Wasserzusatz aus dieser Lösung wieder ausgefällt.



Namentlich in heissem Wasser sehr leicht lösliche, kleine, rothgelbe Nadeln oder Blättchen.



Beim Vermischen einer sehr verdünnten heissen ammoniakalischen Lösung der Säure mit Chlorbaryum erhält man es als einen feurig scharlachrothen, aus mikroskopischen Nadelchen bestehenden Niederschlag.



Derselbe fällt sofort krystallinisch aus, wenn man eine alkalische Lösung von  $\beta$ -Naphthol mit salpetersaurem Meta-Diazobenzoësäure-äthyläther vermischt. Man reinigt ihn durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol, worin er leicht löslich ist, und woraus er sich beim Erkalten zum grössten Theile wieder ausscheidet, entweder in gelbrothen Nadeln, oder beim langsamen Krystallisiren in langen, schmalen, meist sechseckigen Blättchen, die einen goldgrünen Flächenschimmer zeigen. Er ist leicht löslich in Aether und unlöslich in Wasser. Sein Schmelzpunkt liegt bei 104°. In sehr kleinen Quan-

titäten und bei sehr vorsichtigem Erhitzen lässt er sich, ohne Zersetzung zu erleiden, verflüchtigen.



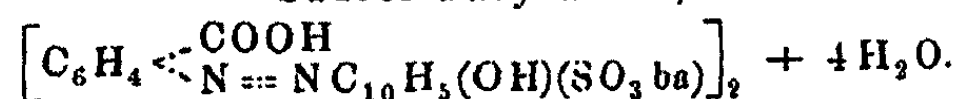
Es wird durch Einwirkung von salpetersaurem Diazobenzamid [ $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2(\text{CONH}_2), \text{NHO}_3$ ] auf eine alkalische Lösung von  $\beta$ -Naphthol erhalten. Es ist selbst in kochendem Alkohol nur sehr schwer löslich. Beim Erkalten erstarrt die kochend gesättigte alkoholische Lösung zu einem aus verschlungenen, haarfeinen, tief orange gefärbten Nadeln bestehenden Krystallbrei. In Wasser ist es ganz unlöslich und auch sehr wenig in Aether. Beim Erhitzen schmilzt es unter Zersetzung. Kochende wässrige Kalilauge löst es allmählig unter Ammoniakentwicklung und Bildung von Azobenzoesäure- $\beta$ -Naphthol.

*m*-Azobenzoesäure- $\beta$ -naphtholsulfosäure,



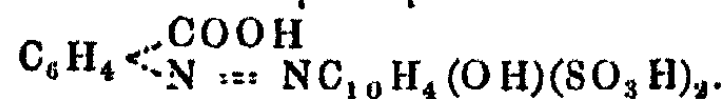
Zur Darstellung dieser Säure wird salpetersaure Diazobenzoesäure in eine alkalische Lösung von  $\beta$ -Naphtholsulfosäure eingetragen und hernach die tief rothgelbe Flüssigkeit heiss mit viel starker Salzsäure vermischt, durch welche sie, namentlich beim Erkalten, nahezu vollständig ausgefällt wird. Man reinigt sie, indem man sie auf einem Filter sammelt, mehrmals mit verdünnter Salzsäure wäscht, darauf in möglichst wenig heissem Wasser löst und dann durch Salzsäure wieder ausscheidet. Sie krystallisirt in dunkelrothbraunen, schwach grün glänzenden Nadeln oder Blättchen. Obwohl dieselbe in kaltem Wasser ziemlich schwer und in heissem leicht löslich ist, so krystallisirt sie dennoch beim Erkalten der kochend gesättigten wässrigen Lösung nicht wieder aus, sondern es geschieht dieses erst beim allmählichen freiwilligen Verdampfen der letzteren. Sie ist ganz unlöslich in Aether und wird auch selbst von kochendem Alkohol nur sehr wenig aufgenommen. Sie ist fast ganz geschmacklos. Beim Erhitzen verkohlt sie unter Entwicklung von schwefliger Säure. Wolle und Seide werden davon schön orange gefärbt.

Saures Baryumsalz,



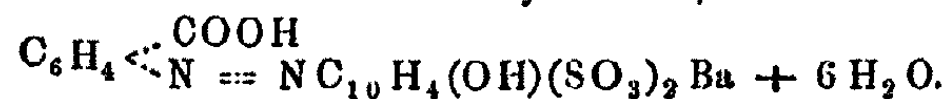
Rothgelber, aus feinen Nadeln bestehender Niederschlag, welcher entsteht, wenn man die heisse, mit Essigsäure vermischte Lösung der Säure mit Chlorbaryum verzetzt.

*m*-Azobenzoesäure- $\beta$ -naphthol- $\alpha$ -disulfosäure,



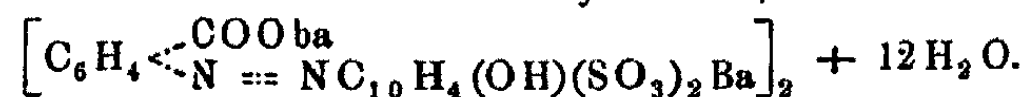
Um diese Säure im freien Zustande zu erhalten, ist es nöthig, folgenderweise zu verfahren. Eine wässrige Lösung des Kalium- oder Natronsalzes der  $\beta$ -Naphthol- $\alpha$ -disulfosäure<sup>1)</sup> wird mit etwas Ammoniak vermischt, darauf die nöthige Menge salpetersaurer Diazobenzoesäure zugesetzt, nach einiger Zeit die tief rothgelbe Flüssigkeit mit sehr viel Wasser verdünnt, mit Salzsäure stark angesäuert, und dann kochend heiss Chlorbaryum zugefügt, wodurch die Ausscheidung eines voluminösen, rothen Niederschlages bewirkt wird. Der letztere, aus dem sauren Baryumsalze der darzustellenden Säure bestehend, wird nun sofort auf einem Filter gesammelt und dann so lange mit Wasser gewaschen, bis er vollständig von der Mutterlauge befreit ist, worauf man ihn in Wasser vertheilt und mit einer zur Sättigung des darin enthaltenen Baryums genau hinreichenden Menge Schwefelsäure digerirt. Verdampft man hernach die von dem entstandenen schwefelsauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit, so hinterbleibt die neue Säure als eine gelbrothe, nur wenig krystallinische Masse. Dieselbe ist sowohl in kaltem Wasser, als auch in kaltem Alkohol sehr leicht löslich und wird aus der alkoholischen Lösung durch Aether in Flocken wieder ausgefällt. Versetzt man ihre heisse alkoholische Lösung dagegen mit hinreichend viel starker Salzsäure, so scheidet sie sich beim Erkalten in gelbrothen, mikroskopischen Nadelchen aus, welche sich beim Trocknen im Luftbade braun färben. In höherer Temperatur verkohlt sie unter sehr starkem Aufblähen und Entbindung von schwefliger Säure. Ihr Geschmack ist sauer und zusammenziehend. Sie färbt Wolle und Seide schön orange-scharlach.

Saures Baryumsalz,



Wie oben erwähnt dargestellt, erhält man es als einen rothen, amorphen, voluminösen Niederschlag, der beim Trocknen an der Luft körnig krystallinisch wird.

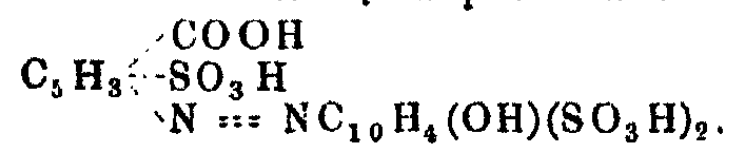
Neutrales Baryumsalz,



Es scheidet sich in kleinen, rothen, aus mikroskopischen Nadelchen zusammengesetzten Körnchen ab, wenn man eine sehr verdünnte, heisse, ammoniakalische Lösung der Säure mit Chlorbaryum versetzt.

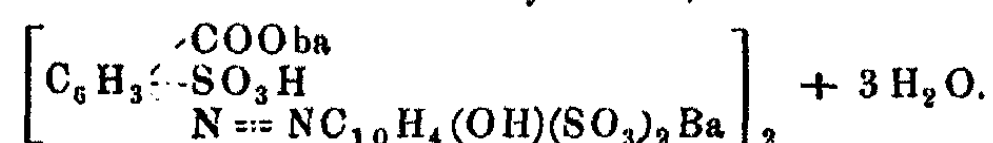
<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 1957.

*m*-Azosulfobenzoësäure- $\beta$ -naphthol- $\alpha$ -disulfosäure,



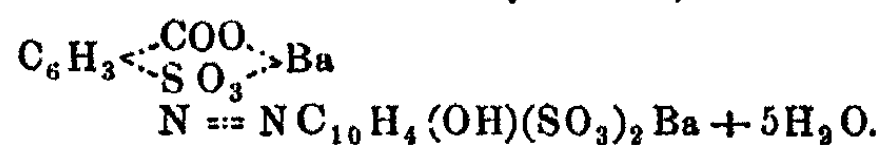
Diese vierbasische Säure wurde durch Einwirkung von Diazosulfobenzoësäure<sup>1)</sup> auf  $\beta$ -Naphthol- $\alpha$ -disulfosäure, und zwar in ähnlicher Weise wie die zuvor beschriebene Säure dargestellt. Aus ihrer concentrirten heissen wässrigen Lösung wird sie durch Salzsäure in stark glänzenden, gelbrothen Nadeln oder kleinen Prismen abgeschieden. In Wasser und Alkohol ist sie schon in der Kälte äusserst leicht löslich, jedoch ist sie an der Luft nicht zerfliesslich. Aether nimmt sie nicht auf.

Saures Baryumsalz,



Fügt man zu einer mit Salzsäure versetzten, nicht allzu sehr verdünnten, wässrigen Lösung der Säure Chlorbaryum, so scheidet sich dieses Salz als eine schleimige Masse ab, welche sich jedoch, mit der Mutterlauge zum Kochen erhitzt, rasch in gelbe, in heissem Wasser sehr schwer lösliche Nadeln verwandelt.

Neutrales Baryumsalz,

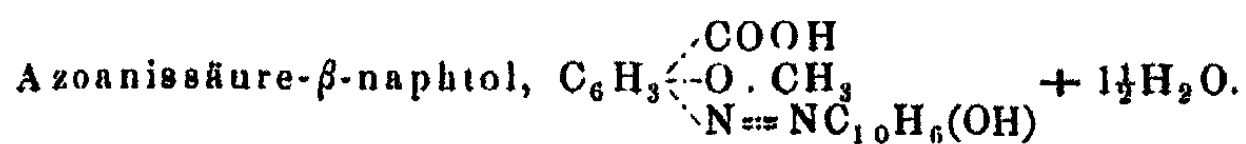


In Wasser nahezu ganz unlöslicher, körnig krystallinischer, rother Niederschlag, welcher sich ausscheidet, wenn zu einer heissen, ammoniakalischen Lösung der Säure Chlorbaryum gefügt wird.

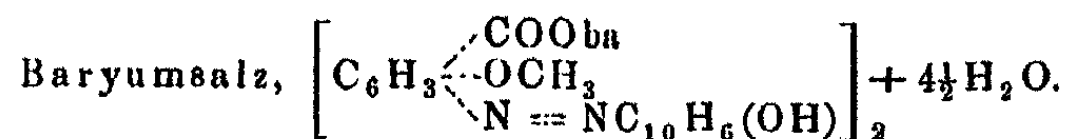
Die zunächst zu erwähnenden Säuren werden durch Einwirkung von salpetersaurer Diazoanissäure auf  $\beta$ -Naphthol, bezw. dessen Sulfosäuren erhalten, und zwar verfährt man bei deren Darstellung genau ebenso wie bei derjenigen der bezüglichen, zuvor beschriebenen Azobenzoësäure-naphtholabkömmlinge. Ich beschränke mich aus diesem Grunde darauf nur deren physikalische Eigenschaften etwas eingehender anzuführen.

<sup>1)</sup> Aus der von mir beschriebenen (Journ. prakt. Ch., Neue Folge V, 245) schwerlöslichen Amidosulfobenzoësäure dargestellt.



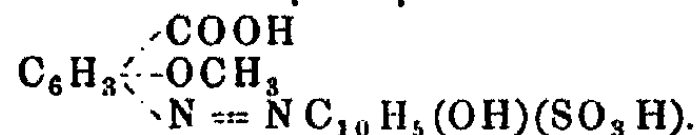


Durch Zusatz von Salzsäure zur sehr verdünnten heissen wässrigen Lösung ihres Kaliumsalzes scheidet sich diese Säure als anscheinend amorphe, voluminöse, hochrothe Masse aus, welche beim Trocknen zu harten Klumpen zusammenschrumpft. Sie ist auch selbst in kochendem Alkohol nur sehr schwer löslich und krystallisirt daraus in sehr kleinen Nadelchen oder Blättchen. Aether, Benzol und Chloroform nehmen sie ebenfalls nur sehr wenig auf. Sie schmilzt beim Erhitzen, erleidet dabei aber, unter Bildung eines rothen Rauchs, zu gleicher Zeit eine Zersetzung. In Schwefelsäure löst sie sich mit tief bluthrother Farbe. Sie ist fast ganz geschmacklos.

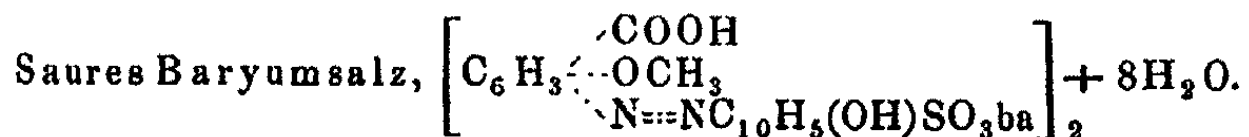


Rother Niederschlag, aus kleinen Körnchen bestehend, die ihrerseits wieder aus sehr kleinen Nadelchen zusammengesetzt sind.

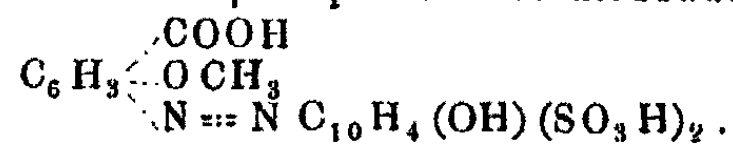
Azoanissäure- $\beta$ -naphtholsulfosäure,



Diese Säure wird durch Zusatz von starker Salzsäure zu ihrer concentrirten heissen wässrigen Lösung in dunkelrothen, sehr kleinen Nadelchen abgeschieden, wogegen sie aus heisser alkoholischer Lösung durch Salzsäure in Nadelchen von schwarzbrauner Farbe ausgefällt wird, welche, namentlich beim Zerreiben, einen schön grünen Metallglanz zeigen. Wahrscheinlich ist diese verschiedene Färbung durch eine Verschiedenheit im Krystallwassergehalt bedingt. In salzsäurefreiem Wasser ist diese neue Säure schon in der Kälte leicht mit scharlachrother Farbe löslich, etwas schwerer wird sie von Alkohol und gar nicht von Aether aufgenommen. Sie schmeckt schwach sauer und zusammenziehend. Beim Erhitzen verkohlt sie unter Entwicklung eines Geruchs nach schwefliger Säure. Wolle und Seide werden davon sehr schön scharlachroth gefärbt.

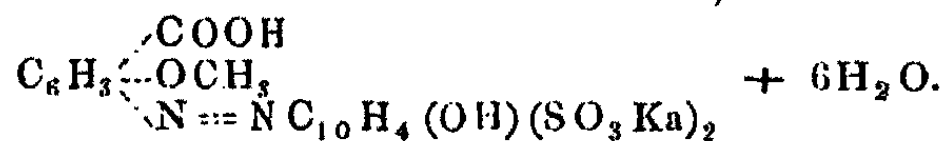


Es scheidet sich in dunkelrothen, sehr kleinen Nadelchen ab, wenn eine mit Essigsäure vermischte Lösung der Säure mit Chlorbaryum versetzt wird. Beim Erhitzen im Luftbade auf etwa 130° färbt es sich unter Verlust seines Krystallwassergehaltes stark dunkelbraun.

Azoanissäure- $\beta$ -naphthol- $\alpha$ -disulfosäure,

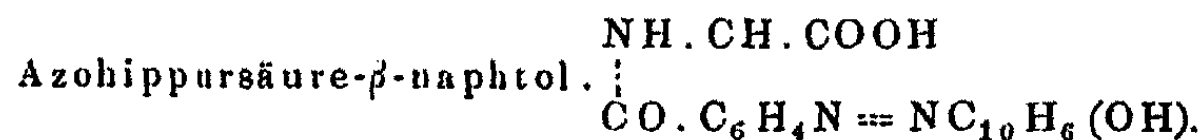
Diese Säure ist der vorhergehenden sehr ähnlich. Sie krystallisirt wie diese in sehr kleinen Nadelchen, welche entweder braunroth, oder fast ganz schwarz gefärbt sind, beim Zerreiben metallisch grün werden und durch Befeuchten mit etwas Wasser eine blutrothe Farbe annehmen. Von der Monosulfosäure unterscheidet sie sich durch ihre grössere Löslichkeit in Wasser und Alkohol und namentlich auch dadurch, dass das beim Färben damit erzeugte Scharlach röther ist und einen etwas bläulichen Stich besitzt. In Aether ist diese Säure ebenfalls ganz unlöslich. Sie schmeckt ähnlich wie die vorige, aber stärker sauer. Beim Erhitzen zersetzt sie sich unter starkem Aufblähen und Entwicklung von schwefliger Säure. Ueber Schwefelsäure getrocknet, enthält sie noch 3 Moleküle Krystallwasser.

## Saures Kaliumsalz,



Es wurde durch Auflösen der freien Säure in kohlensaurem Kalium unter Zusatz von Essigsäure dargestellt. Es krystallisirt in dunkelrothen, körnigen Krystallen, welche leicht in heissem und schwer in kaltem Wasser löslich sind.

Aehnlich constituirte Säuren, wie die drei zuletzt beschriebenen, habe ich durch Einwirkung von Diazoäthylsalicylsäure<sup>1)</sup> auf  $\beta$ -Naphthol und dessen Sulfosäuren erhalten. Dieselben sind ebenfalls sehr schön scharlachroth färbende Farbstoffe, für welche und für die entsprechenden Methylverbindungen, wenn ich mich nicht täusche, eine technische Verwendung in Aussicht steht. Näher untersucht habe ich sie nicht.

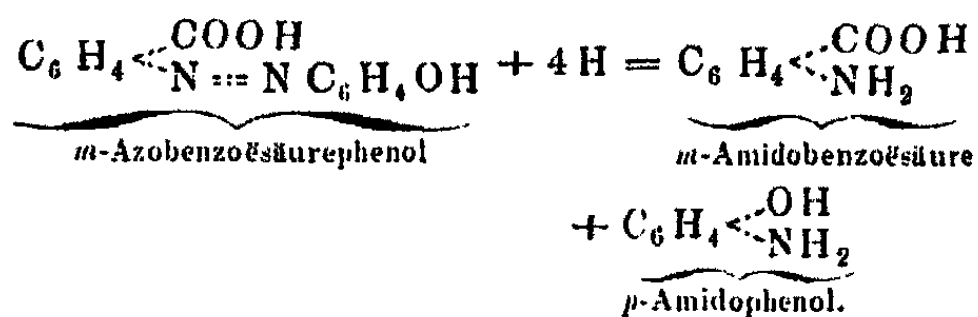


Diese Säure krystallisirt aus heissem Alkohol, in welchem sie schwer löslich ist, in rothgelben Nadeln. In Wasser und Aether ist sie nahezu ganz unlöslich. Sie schmeckt schwach bitter. Zum Schmelzen erhitzt, zersetzt sie sich.

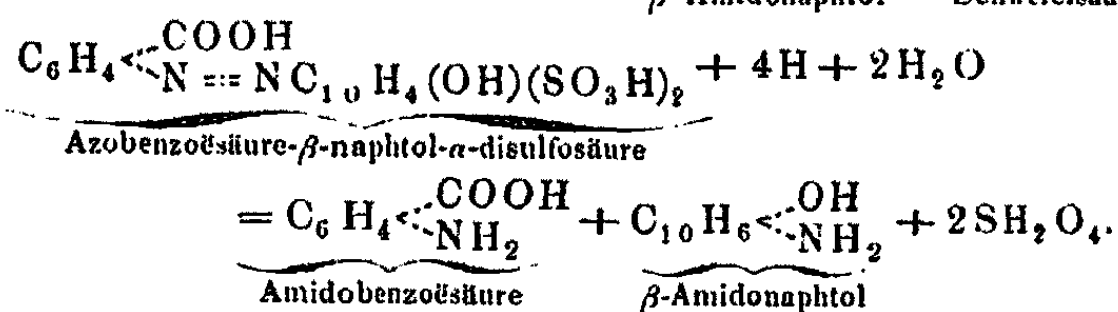
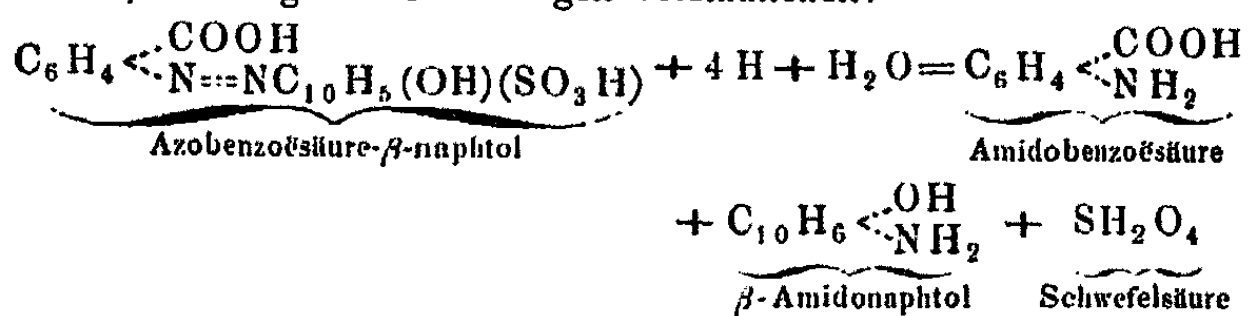
Ich möchte noch einige Worte über das Verhalten der beschriebenen Doppelsäuren gegen Reduktionsmittel anführen. Beim Kochen mit Zinn und Salzsäure erleiden alle diejenigen, welche die Sulfo-

<sup>1)</sup> Aus der Aethylnitrosalicylsäure von Schröder und Prinzhorn dargestellt (Ann. chem. Pharm. 150, b).

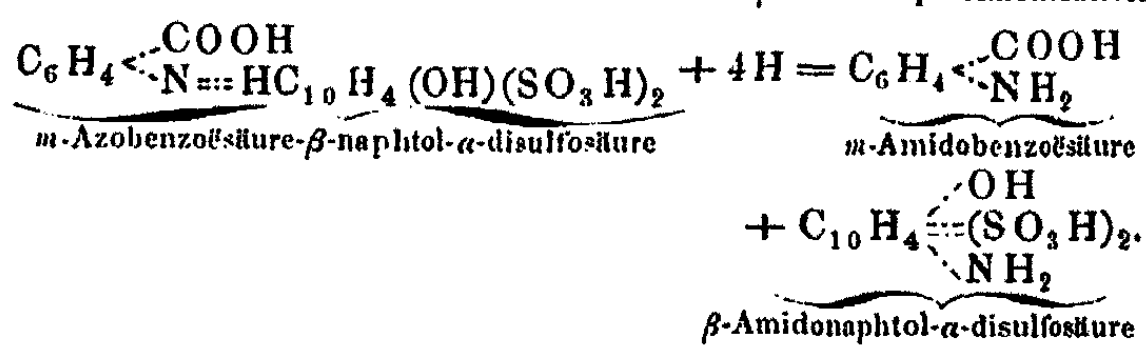
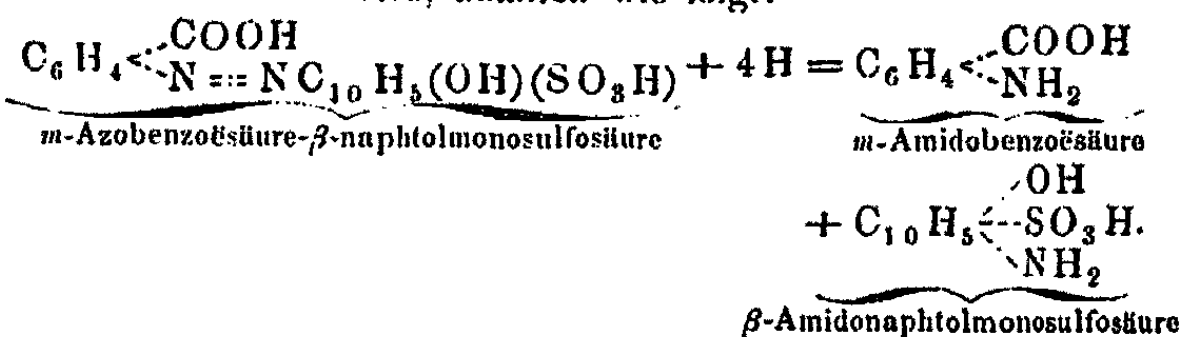
gruppe nicht enthalten, die gewöhnliche Spaltung, beispielsweise wie folgt:



In ganz übereinstimmender Weise wird auch die *m*-Azobenzoësäure-*o*-phenolsulfosäure durch Zinn und Salzsäure umgewandelt, nicht aber diejenigen Sulfosäuren, bei denen die Sulfogruppe sich in der Naphtolgruppe befindet, indem bei diesen zu gleicher Zeit auch noch Aufnahme von Wasser und Abspaltung von Schwefelsäure eintritt, wie folgende Gleichungen versinnlichen:



Will man diese Abtrennung des Sulfoxylradicals verhüten, so ist es nöthig, dass man sich zur Reduktion dieser Säuren des wässrigen Schwefelammoniums bedient, durch welches eine Umsetzung in normaler Weise bewirkt wird, nämlich wie folgt:



Die bei diesen letzteren Reaktionen neben Amidobenzoësäure sich bildenden  $\beta$ -Amidomononaphtolsulfosäure und  $\beta$ -Amidonaphtol- $\alpha$ -disulfosäure sind bis jetzt noch nicht beschrieben worden. Die erstere krystallisirt in grauweissen Nadeln oder Prismen, welche sowohl in kochendem Wasser als auch in heisser Salzsäure schwer löslich sind, noch weniger leicht von Alkohol und gar nicht von Aether aufgenommen werden. Ihre Lösungen in Alkalien färben sich rasch braun.

Die  $\beta$ -Amidonaphtol- $\alpha$ -disulfosäure krystallisirt in schmutzigweissen, kleinen, schmalen Blättchen. Sie ist schon in kaltem Wasser sehr leicht löslich und ziemlich leicht in verdünntem Weingeist, aus welchem sie durch Aether wieder ausgefällt wird. Ihre alkalischen Lösungen zersetzen sich wie diejenigen der vorigen Säure, jedoch langsamer, unter Braunfärbung. Sie schmeckt sauer und zusammenziehend. Beim Erhitzen in einem Probirröhrchen liefert sie ein wenig eines krystallinischen Sublimats, während der grösste Theil unter Entbindung von schwefliger Säure verkohlt. Lufttrocken enthält sie noch 3 Moleküle Krystallwasser, welches bei 150° leicht abgegeben wird.

---

## Referate.

### Allgemeine und physikalische Chemie.

Die spezifische Wärme flüssiger organischer Verbindungen und deren Beziehung zum Molekulargewicht von M. A. von Reis (*Ann. Phys. Chem.* Neue Folge 18, 447). Verfasser hat für einige 70 organische, flüssige Verbindungen, die ihm von Brühl's Arbeit über Lichtbrechung (*diese Berichte* XII, 2135, XIII, 1119 und 1520) zur Verfügung standen, die spezifische Wärme für Temperaturen von 20° bis etliche Grade über den Siedepunkt bestimmt. Das reiche Material wird in verschiedener Weise gruppirt um Andeutungen von Gesetzmässigkeiten hervortreten zu lassen zwischen der Molekularwärme und der Zusammensetzung. Allgemeinere theo-

retische Betrachtungen glaubt Verfasser jedoch noch verschieben zu müssen bis die Beobachtungen noch vollständiger geworden sind.

Horstmann.

**Ueber die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosionserscheinungen in Gasen** von Berthelot (*Compt. rend.* 93, 18). Verfasser hat mit ziemlich complicirten Hilfsmitteln die Geschwindigkeit zu bestimmen versucht, mit welcher der chemische Process in explosiven Gasmischungen sich fortpflanzt. Er fand diese Geschwindigkeit für Mischungen von Wasserstoff oder Kohlenoxyd mit Sauerstoff (in dem Verhältniss, wie zur Bildung von Wasser respective Kohlensäure nöthig) in einem geschlossenen Rohre nahezu gleich gross, etwa 2500 Meter in der Secunde und im offenen Rohre noch viel grösser. Da früher Bunsen's (*Ann. Phys. Chem.* 131, 161. 1867) viel durchsichtigeres und einfacheres Verfahren nur 34 Meter für Wasserstoffknallgas und 1 Meter für Kohlenoxyd und Sauerstoff ergeben hat, allerdings unter andern Bedingungen, so wird man wohl die angekündigte aufklärende Fortsetzung von Berthelot's Versuchen abwarten müssen, ehe man zu einem Urtheil über den Werth derselben gelangen kann.

Horstmann.

**Ueber die Chlorverbindungen des Eisens** von P. Sabatier (*Compt. rend.* 93, 56). Verfasser findet gegen  $20^{\circ}$   $(\text{FeCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}, 500\text{H}_2\text{O}) + 8.72 \text{ Cal.}$   $(\text{FeCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}, 300\text{H}_2\text{O}) + 3.32 \text{ Cal.}$  Das erstere Hydrat krystallisirt aus der Lösung in concentrirter Salzsäure und ist identisch mit dem Verwitterungsprodukt des zweiten Hydrats im leeren Raum. Die beiden ersten  $\text{H}_2\text{O}$  werden unter bedeutend grösserem Wärmeverlust gebunden. — Ferner fand sich  $(\text{Fe}_2\text{Cl}_6 + 5\text{H}_2\text{O}, 1200\text{H}_2\text{O}) + 42.0 \text{ Cal.}$ ,  $(\text{Fe}_2\text{Cl}_6 + 12\text{H}_2\text{O}, 1200\text{H}_2\text{O}) + 11.28 \text{ Cal.}$  Bei einem Wassergehalt zwischen den beiden krystallisirbaren Hydraten entsteht eine Flüssigkeit, die Krystalle abscheiden kann sowohl durch Entziehen, wie durch Zufügen von Wasser. Die Hydrationswärme scheint für die verschiedenen Stufen ziemlich gleich zu sein. Eine muthmassliche Verbindung des Eisenchlorids mit Chlorwasserstoff konnte noch nicht isolirt werden.

Horstmann.

**Ueber die Oxychloride von Strontium und Baryum** von André (*Compt. rend.* 93, 58). Durch Kochen der Lösungen von Strontium- oder Baryumchlorid mit den betreffenden Oxyden erhält man auch basische, leicht zersetzliche, krystallinische Verbindungen, die Verfasser wie die ähnlichen Verbindungen des Calciums (*diese Berichte* XIV, 1702) thermisch untersucht hat.

Horstmann.

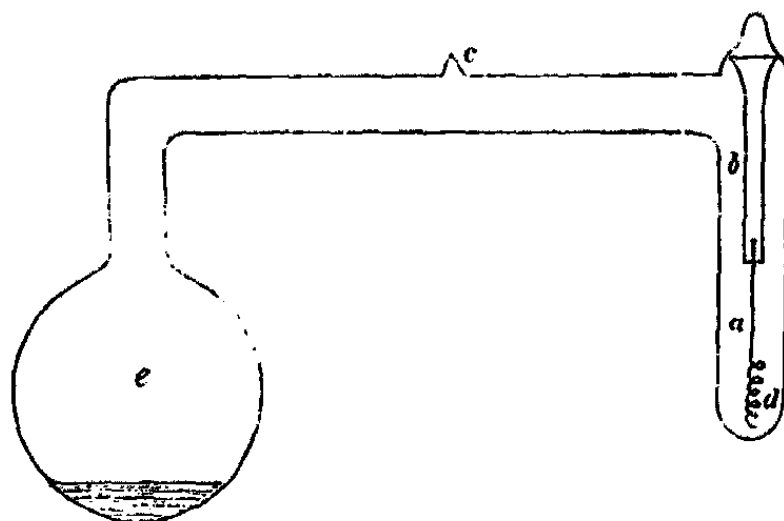
**Ueber die bei der Bildung von Haloidsalzen beobachtete Contraction im Vergleich mit der Bildungswärme derselben** von W. Müller-Erbach (*Ann. Phys. Chem.* Neue Folge 13, 528). Der Verfasser zeigt, dass für eine grössere Anzahl von Haloidsalzen

der grösseren Massenverdichtung bei der Bildung aus den Elementen auch die grössere Bildungswärme entspricht. (Vgl. *diese Berichte* XIII, 1659; XIV, 217.)

Horstmann.

**Eis unter dem kritischen Drucke** von A. Butlerow (*J. d. russ. phys. chem. Gesellschaft* 1881, 1, 316). Zur Wiederholung der Versuche Carnelley's (*d. Ber.* XIII, 2406 u. XIV, 354) diente ein der Quecksilberpumpe ähnlicher Apparat, mittels dessen festgestellt wurde, dass das Eis auch unter dem kritischen Druck nicht über  $0^{\circ}$  erwärmt werden kann. (Vgl. Wüllner, *diese Berichte* XIV, 1389.) Für Lehrzwecke kann zur Beobachtung des Verhaltens des Eises unter dem kritischen Drucke beim Erwärmen der Quecksilberapparat passend durch folgenden, **Kryoskop** genannten, Apparat ersetzt werden.

Als Stütze des sich bildenden Eises dient der Platindraht *a*, der sich im Rohre *b* leicht auf und ab bewegen lässt und auf diese Weise dem Eise freien Spielraum gewährt. Der Draht kann auch durch ein Thermometer ersetzt werden.



Die Luft wird aus dem Apparate entfernt indem *c* mit einer Wasserstrahlpumpe verbunden und in beiden Behältern das Wasser 10 Minuten lang zum Sieden erhitzt wird, worauf dann *c* zugeschmolzen wird. Während eines Versuches wird in den Behälter *d* etwas Wasser gelassen und der Ballon *e* in eine Kältemischung gebracht. Sobald das Wasser in letzterem gefriert, kann *d* ohne Weiteres direkt erwärmt werden, wobei das Wasser am Platindrahte sich bald in Eis verwandelt, das sich dann allmählich verflüchtigt.

Jawein.

**Ueber die Gesetze der doppelten Zersetzungen** von A. Potilizin (*J. d. russ. phys. chem. Gesellsch.* 1881, 1, 183, 289 und 415). In einer ausführlichen Abhandlung erörtert Verfasser zuerst die Lehren Bergmann's und Berthollet's über die doppelten Zersetzungen, geht dann zu den Elementen der Thermochemie und zu den Arbeiten Thomsen's und Berthelot's über, und führt weiter die Beobachtungen von Dulong, Rose, Malaguti, Muir, Stass, Ditte und Anderen und seine eigenen Untersuchungen an, welche sich vom Standpunkte der heutigen Thermochemie aus, die vom Prinzip des Arbeitsmaximums ausgeht, nicht erklären lassen.

**Versuche in wässrigen Lösungen.** Zu den Versuchen wurde eine bestimmte Menge von Bromsilber, das aus 1 g salpetersauren

Silbers frisch gefällt worden war, vermengt mit 30 ccm einer Lösung, die eine gleichfalls bestimmte Menge der erforderlichen Chlorverbindung (gewöhnlich 1 Aequivalent auf 5 Liter Wasser) enthielt, bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die Bestimmung des Broms in dem, nach Beendigung des Versuches erhaltenen Niederschlage geschah auf gewöhnliche Weise durch Behandeln mit Chlor im Kugelrohre. Ausserdem wurde beständig die Gegenwart des Broms in der Lösung, wenigstens qualitativ, bestimmt. In den, in folgender Tabelle angeführten Versuchen wirkten auf Bromsilber immer äquivalente Mengen der Chlorverbindungen.

Zeitdauer in Tagen	Chlor- verbindung	Durch Cl er- setztes Br in Procenten	Zeitdauer in Tagen	Chlor- verbindung	Durch Cl er- setztes Br in Procenten
4	HCl	1.26	2	KCl	1.00
5	HCl	1.88	6½	KCl	1.46
12	HCl	1.80	6½	CaCl <sub>2</sub>	1.69
2	LiCl	2.20	3	SrCl <sub>2</sub>	2.16
2	NaCl	1.43	6½	BaCl <sub>2</sub>	3.06
6½	NaCl	2.07			

In allen diesen Versuchen war der Uebergang des System  $\text{AgBr} + \text{RCl}$  in  $\text{AgCl} + \text{RBr}$  von selbst bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gegangen. Freilich kann aus denselben noch kein endgültiger Schluss über den Zusammenhang der Grösse des Austausches mit den Atomgewichten gezogen werden, wohl aber beweisen sie das Vorhandensein eines gegenseitigen Austausches, welcher nicht durch die Wärme irgend welcher Nebenreaktionen veranlasst werden konnte, da weder die Haloidsalze des Silbers, der Alkalien oder alkalische Erden, noch auch die Säure stabile Doppelverbindungen bilden. Wenn die Versuche mit grösseren, als den äquivalenten Mengen der Chlorverbindungen ausgeführt werden, so gehen die Zersetzungen bedeutend weiter. Wirken 4 Aequivalente KCl auf 1 Aequivalent AgBr, so erreicht die Ersetzung des Broms in 96 Stunden 3.31 pCt., in 213 Stunden 4.95 pCt. Die Einwirkung der Chlor- und Bromverbindungen auf Jodsilber ist, qualitativen Versuchen nach zu urtheilen, ganz analog der auf Bromsilber. Berthelot schreibt, bekanntlich, dem Wasser eine höchst verwickelte und ziemlich unbestimmte Rolle eines physikalisch-chemischen Agens zu. Wenn man, ihm folgend, aus den thermischen Zahlen die Richtung einer Reaktion voraussagen will, muss man sich nach den bei Abwesenheit des Wassers erhaltenen thermischen Zahlen richten. Ueber die Versuche des Verfassers bei

Abwesenheit von Wasser siehe *diese Berichte* XII, 695 und 697. Die in denselben gefundene geringe Geschwindigkeit der Verdrängung des Broms durch Chlor bei gewöhnlicher Temperatur kann nicht dem Umstande, dass ein Gas auf einen festen Körper einwirkt, zugeschrieben werden, da ebendieselben pulverförmigen Körper in Gegenwart einer ganz geringen Menge von Wasser, die bei weitem nicht ausreicht zur genügenden Anfeuchtung oder gar Auflösung derselben, durch Chlor schnell zersetzt werden. Ausserdem wäre es, wenn die Einwirkung des Chlors von dem physikalischen Zustande der Brommetalle abhinge, nicht gut möglich, dass die Menge des ersetzten Broms zugleich mit den Atomgewichten der Metalle zunähme.

Ueber die Geschwindigkeit der Reaktionen. Die Versuche wurden unter denselben Bedingungen, wie die zur Bestimmung des Austausches in wässriger Lösung ausgeführt. Die erhaltenen Resultate sind den von Menschutkin gefundenen analog (*diese Berichte* XII, 665 und 2168), wie aus folgender Tabelle ersichtlich.

Dauer des Versuchs in Stunden	2	3	22	72	96	120	165
Menge des aus $\text{AgCl} + \text{RBr}$ , $\text{R}=\text{K}$	79.82	87.40	88.22	91.67	—	94.21	95.41
gebildeten $\text{AgBr}$ $\text{R}=\text{Na}$	83.63	90.74	91.70	—	95.49	—	—

Der Austausch erreicht also in den ersten Stunden eine bedeutende Grösse, wächst dann aber nur sehr allmählich und erreicht eine Grenze. Der Gang der Umsetzung kann durch eine gleichseitige Hyperbel ausgedrückt werden. Wenn also die chemischen Umsetzungen in Lösungen nicht augenblicklich vor sich gehen, so müssen die sie begleitenden Wärmetönungen eine ganz andere Deutung erhalten, als die von Berthelot aufgestellte. Das Kalorimeter, in welchem die Reaktionen ausgeführt werden, zeigt ja doch nur die Wärmetönungen an, welche während der 5—10 Minuten dauernden Beobachtung vor sich gegangen sind. Nach Verlauf dieser Zeit wird die Reaktionsgeschwindigkeit unbedeutend und die Temperaturveränderungen so gering, dass sie mit dem Thermometer nicht mehr beobachtet werden können. Die thermischen Zahlen werden daher nur den Anfangsgeschwindigkeiten der Reaktionen entsprechen und zugleich die Richtung angeben, in welcher die Hauptreaktion vor sich gehen wird. Als Mass aber der Affinität können sie natürlich nicht dienen.

Versuche bei Abwesenheit von Wasser. Da die Bildungswärme der Chloride grösser ist, als die der entsprechenden Bromide, Jodide und Oxyde, so muss nach Berthelot (*Compt. rend.* 86, 628), das Chlor sowohl das Brom und Jod, als auch den Sauerstoff verdrängen. Dasselbe gilt von Brom im Verhältniss zum Jod und Sauer-



stoff. Die umgekehrte Reaktion, d. h. die Verdrängung der Halogene durch den Sauerstoff oder des Chlors durch Brom, darf also, wenn das Prinzip des Arbeitsmaximums die einzige bedingende Ursache ist, nicht stattfinden. Die Versuche des Verfassers zeigen jedoch, dass die eben angeführten Reaktionen unter ein und denselben Bedingungen in beiden Richtungen vor sich gehen (*diese Berichte* XII, 695 und 2170; XIII, 2391). Alle Versuche der Einwirkung von Gasen auf wasserfreie Verbindungen sind folgendermassen ausgeführt worden. Eine in einem Porzellanschiffchen abgewogene Menge der pulverförmigen Verbindung wurde in eine an einem Ende ausgezogene Glasröhre gebracht, die darauf auch am anderen Ende ausgezogen wurde. Zur Füllung der Röhre wurde das erforderliche Gas  $\frac{1}{2}$ —1 Stunde lang bei Zimmertemperatur durchgeleitet und dann die Röhre zugeschmolzen. Nach Beendigung der Erwärmung im Luftbade bei 280—300° oder bei 400° wurde das Schiffchen herausgenommen, etwas erwärmt und gewogen. Meistens wurde auch noch der Inhalt der Röhre gemessen. Aus der erhaltenen Zu- oder Abnahme des Gewichts wurde nun das Resultat der Reaktion berechnet. Reaktion zwischen äquivalenten Mengen von Silber und Chlorwasserstoff bei 400°:

Zeitdauer	Gewicht des Ag	Menge des HCl	Gewichtszunahme	Menge des verdrängten Cl	Mittel
2 $\frac{1}{2}$ Stunden	0.353 g	73 ccm	0.014 g	12.18 pCt.	12.5 pCt.
4 -	0.200 g	40 ccm	0.008 g	12.57 pCt.	
5 $\frac{1}{2}$ -	0.100 g	73 ccm	0.012 g	36.47 pCt.	—

Im letzten Falle waren auf 1 Äquivalent Metall 3.5 Äquivalente Säure genommen. Die umgekehrte Reaktion der Verdrängung des Silbers durch Wasserstoff geht schneller vor sich, ungeachtet dessen, dass dabei Wärme absorbiert wird, während in der eben angeführten, Wärme frei wird.

Die Unregelmässigkeiten in den Procentsteigerungen sind durch die starken Temperaturschwankungen bei 400° bedingt. Alle in der Tabelle angeführten Versuche sind mit äquivalenten Mengen ausgeführt worden. Bei der Anwendung von 3.6 Äquiv. Wasserstoff auf 1 Äquiv. Chlorsilber wurden bei 300° in 72 St. 32.79 pCt. Silber ersetzt. Die Einwirkung von Silber auf gasförmigen Bromwasserstoff geht schon bei Zimmertemperatur vor sich; so verbanden sich z. B. im Lauf von 5 Tagen 53.85 pCt. Brom mit Silber. Bei 300°, wo Chlorwasserstoff doch ziemlich langsam zersetzt wird, beträgt die Menge des in Reaktion getretenen Broms 93.11 pCt. in 4 Tagen.

Noch grösser ist die des Jods aus dem Jodwasserstoff. In 6 Tagen verbinden sich mit Silber 96.5 pCt.

Dauer der Erwärmung	Temperatur	Menge des angewandten Chlorsilbers	Menge des Wasserstoffs bei 0° und 760 mm	Gewichtsverlust	Procente des verdrängten Metalls
13 Stunden	300°	0.552 g	43 ccm	0.008 g	6.59 pCt.
22 -	-	0.514 -	40 -	0.009 -	7.08 -
24 -	-	0.643 -	50 -	0.016 -	10.01 -
68 -	-	0.642 -	50 -	0.019 -	11.28 -
1 -	400°	0.256 -	20 -	0.021 -	33.23 -
2 -	-	0.513 -	40 -	0.030 -	23.62 -
3½ -	-	0.643 -	50 -	0.079 -	49.68 -
2 -	-	0.513 -	44 -	0.110 -	86.61 -
3 -	-	0.610 -	47 -	0.130 -	86.15 -

Dagegen verläuft die Reaktion zwischen Wasserstoff und Brom- und Jodsilber sehr langsam, wie aus folgender Tabelle zu ersehen, welche den Gang der bei 300° zwischen äquivalenten Mengen vor sich gehenden Reaktion zeigt.

	Dauer	Menge des Ag R	Menge des Wasserstoffs	Gewichtsverlust	Procente des verdrängten Metalls
Ag Br + H	13 Stdn.	0.723 g	43 ccm	0.003 g	1.00 pCt.
	96 -	0.673 -	40 -	0.006 -	2.1 -
	144 -	0.673 -	40 -	0.014 -	4.89 -
Ag J + H	71 -	0.841 -	40 -	0.004 -	0.9 -
	96 -	0.841 -	40 -	0.005 -	1.32 -
	144 -	0.841 -	40 -	0.008 -	1.76 -

Obgleich nun alle diese Reaktionen in Folge des zuletzt so sehr verzögerten Fortschreitens und anderer Nebenumstände, z. B. der Wirkung der Haloidwasserstoffe auf Glas wegen, nicht zu Ende ge-

führt werden konnten, so ist dennoch die Abhängigkeit derselben von den Atomgewichten deutlich zu ersehen. Je grösser das Halogenatom, desto geringer die Menge des verdrängten Metalls. Zu bemerken ist noch der Umstand, dass bei der Einwirkung von Wasserstoff auf Jodsilber beide Reaktionen, sowohl die Verdrängung des Silbers, als auch die Bildung des Jodwasserstoffs, Wärme absorbieren. Ueber die Verdrängung des Chlors durch Brom, siehe *diese Berichte* VII, 733 und VIII, 766. Ueber die Abhängigkeit dieser Reaktionen von den Atomgewichten und der Werthigkeit der Elemente handeln *diese Berichte* IX, 1025 und XII, 2369. Da Berthelot den Versuchen des Verfassers entgegen behauptet, dass in einer Stickstoffatmosphäre kein Verdrängen von Chlor durch Brom stattfindet (*diese Berichte* XIII, 1858; *Compt. rend.* 90, 893) machte der letztere folgende Controlversuche: 0.243 g Chlorkalium wurden mit einem Ueberschuss von Brom in einer Röhre, aus der die Luft ausgepumpt war, 2½ Stunden lang schwach erwärmt, wobei 0.253 g Bromkalium erhalten wurden. Es waren also 7 pCt. Chlor durch Brom ersetzt worden. Das Resultat war dasselbe, als das Chlorkalium mit Brom in einer Atmosphäre von verdünntem Stickstoff oder in, durch einen schwachen Strom von Stickstoff fortgeleiteten, Bromdämpfen erwärmt wurde. Ein besonderes Interesse bieten die Reaktionen der doppelten Zersetzungen. Berthelot behauptet, dass, bei Abwesenheit des Lösungsmittels, wenn jede Säure mit der Base nur eine einzige Verbindung einzugehen im Stande ist, niemals eine Vertheilung der Base zwischen den Säuren stattfinden kann (*Ann. chim. phys.* [5] 4, 206). Bei der Einwirkung trocknen Chlorwasserstoffs auf wasserfreie Brommetalle, wo also keine Zwischenverbindungen entstehen können, müsste der Austausch zwischen den Metallen und dem Wasserstoff vollkommen den thermischen Verhältnissen entsprechend vor sich gehen. Die Versuche zeigen aber das Gegentheil. Folgende Versuche sind alle mit äquivalenten Mengen pulverförmiger Brommetalle und gasförmigen Chlorwasserstoffs bei einer Temperatur von 275 bis 300° ausgeführt:

Dauer	Angewandtes Brommetall		Menge der Salzsäure in ccm	Menge des erhaltenen Chlorbromsilbers	Gewichtsverlust	Menge des ersetzten Broms	Mittel
	Formel	Menge					
48 Stunden	Na Br	0.250 g	54 (0.0886 g)	0.396 g	0.074 g	21.06 pCt.	21.39 pCt.
47 -	-	0.250 -	54 -	0.394 -	0.073 -	21.73 -	
48 -	K Br	0.200 -	37 (0.0605 g)	0.270 -	0.056 -	12.38 -	11.80 -
46 -	-	-	-	0.271 -	0.057 -	11.15 -	
48 -	-	-	-	0.275 -	0.058 -	11.22 -	
72 -	-	-	-	0.246 -	0.051 -	12.42 -	
120 -	Ag Br	0.385 -	38	0.381 -	0.004 -	4.39 -	4.25 -
47 -	-	0.300 -	35	0.297 -	0.003 -	4.22 -	
48 -	-	-	-	-	-	4.21 -	
96 -	-	-	-	-	-	4.21 -	

Nach Verlauf von 2 Tagen stellt sich also, wie aus der Tabelle ersichtlich, in den sich bildenden Systemen der Körper ein fast vollkommenes Gleichgewicht ein. Auch diese Versuche beweisen wieder, „dass bei den doppelten Zersetzungen zwischen einwerthigen Brommetallen und Chlorwasserstoff die Procente des durch Chlor ersetzten Broms den Atomgewichten der Metalle umgekehrt proportional sind.“ Aus der Gesamtheit seiner Untersuchungen zieht Verfasser den Schluss, dass bei den chemischen Umsetzungen sowohl in wässrigen Lösungen, als auch bei Abwesenheit von Wasser, natürlich unter vergleichbaren Umständen, in einem System von Körpern bei entsprechender Temperatur immer eine Vertheilung des einen Körpers zwischen den anderen stattfindet. Die Grösse dieser Vertheilung steht in einer einfachen Abhängigkeit von der Grösse der Atomgewichte der reagirenden Elemente und von der Masse d. h. von der Anzahl der Moleküle in der Einheit des Volums. Das Prinzip des Arbeits- oder Wärmemaximums ist nur dann anwendbar, wenn bei den Reaktionen zwischen zwei Körpern sich nur eine Verbindung bildet und die frei werdende chemische Energie ausschliesslich als Wärme ausgeschieden wird. Ueberall aber, und besonders in einem zusammengesetzten Mittel, wo der Vorrath an äusserer Energie eine gewisse Grenze erreicht, sei es nun durch eine gleichzeitig stattfindende Reaktion, oder durch Erwärmen, oder durch den elektrischen Funken, oder den Einfluss des Lichts, geht äussere Energie in innere über. Daher muss im Gegegensatze zum Prinzip des Wärmemaximums behauptet werden, dass in jedem ungleichartigen Mittel die äussere Energie das Bestreben besitzt in innere Energie überzugehen, wobei dann die Arbeit der Affinität, des Verdampfens, des Schmelzens u. s. w. ausgeführt wird. Das Resultat dieses Strebens oder dieser Eigenschaft der Energie wird die Bildung endothermischer Verbindungen unter Wärmeabsorption sein, z. B. der Oxyde des Chlors, des Stickstoffs, des Ozons, des Cyans u. a. m. Bei noch grösserer Spannung der äusseren Energie muss eine vollständige Zersetzung der Verbindungen in ihre Elemente vor sich gehen, was z. B. in der Sonnenatmosphäre beobachtet wird. Wenn aber die äussere Energie gering ist, so wird, bedingt durch das Prinzip des Wärmemaximums ein Ausscheiden von chemischer Energie in Form von Wärme vor sich gehen. Bei den jetzt in der Natur herrschenden Bedingungen, werden beide Gesetze gleichzeitig, aber in entgegengesetzter Richtung thätig sein. Die Folge davon muss ein labiles Gleichgewicht sein, was auch in der That überall in der Natur beobachtet werden kann. Das Gleichgewicht des Systems wird eine Funktion des Atomgewichts, der Masse und der gegebenen äusseren und inneren Energie sein. Die Vertheilung im ersten Moment der

Reaktion geschieht proportional der Anfangsgeschwindigkeit, die durch die ausgeschiedene Wärme gemessen wird. Das Endresultat aber wird durch das labile Gleichgewicht zwischen der inneren (potentialen) und der äusseren (kinetischen) Energie der Moleküle bedingt. Eine Veränderung in der Grösse der Variablen der eben genannten Funktion wird natürlich das Gleichgewicht stören und die Richtung der dann stattfindenden Reaktion bedingen. Wenn z. B. eines der Reaktionsprodukte entfernt wird, so muss zur Herstellung des Gleichgewichts eine neue Menge desselben sich bilden und folglich eine bestimmte Menge kinetischer Energie in Affinität oder potentiale Energie übergehen. Der, auf das Gesetz des labilen Gleichgewichts sich stützende Mechanismus beherrscht in der Natur die Umwandlung der kinetischen Energie in potentiale; er erklärt die Existenz und Entwicklung des Pflanzen- und Thierreichs und das Stattfinden einer Menge von chemischen Processen in der anorganischen Natur.

Jawoll.

Zur Frage über die gegenseitige Verdrängung der Halogene von N. Beketow (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1881 1, 44). Da Verfasser mit einigen Schlussfolgerungen, die Potilitzin aus seinen Versuchen (s. das vorhergehende Referat) gezogen hat, nicht einverstanden ist, so unternahm er zur Aufrechthaltung seiner eigenen Ansichten einige Versuche über die Einwirkung von Brom und Jod auf Chlorsilber, von Jod auf Chlorcäsium und, umgekehrt, von Chlor auf Bromsilber. Es wurden 1.874 g AgCl und 2.088 g ( $1\frac{1}{2}$  Aequiv.) Jod, die sorgfältig getrocknet waren, mit Chloroform übergossen und 8 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Die darauf ausgeführte Analyse zeigte, dass 99.6 pCt. ClAg unverändert geblieben und nur 0.4 pCt. anscheinend in JAg übergegangen waren. Bei Anwendung von 7 Aequivalenten Jod auf 1 Molekül ClAg wurden 0.5 pCt. JAg erhalten. Da die Bildung einer so geringen Menge von Jodsilber in beiden Versuchen auch durch die Anwesenheit von etwas Jodwasserstoff oder sogar durch unvermeidliche Fehlerquellen bedingt sein konnte, so nimmt Verfasser an, dass bei gewöhnlicher Temperatur Jod auf Chlorsilber nicht einwirkt. Die vollständige Abwesenheit irgend einer Reaktion wurde auch durch 50tägiges Stehenlassen bei Zimmertemperatur von äquivalenten Mengen ClCs (0.48 g) und J (0.382 g) bestätigt. Das Resultat war dasselbe, als 1.233 g ClAg 6 Tage lang der Einwirkung eines grossen Ueberschusses sorgfältig gereinigten Broms (160 g) ausgesetzt wurden. Freilich erwies sich, nach dem Ueberleiten von Chlor über das Chlorsilber, ein kleiner Gewichtsverlust, der 0.7 pCt. in Chlorsilber übergegangenem Bromsilbers entsprach, doch konnte dies durch eine geringe Verunreinigung des Broms bedingt worden sein, von welchem zu diesem Zwecke nur  $\gamma\theta\theta\theta$  als Bromwasserstoff vorhanden zu sein

brauchten. In den Versuchen über das Verhalten des Chlors zu Bromsilber wurde zuerst eine Lösung von Chlor in Tetrachlorkohlenstoff hergestellt, von welchem 100 Th. bei gewöhnlicher Temperatur, was durch besondere Versuche festgestellt wurde, 4 Th. oder 20 Volume Chlor lösen. Der erste Versuch dauerte 2 Monate, während welcher eine Lösung von 1.12 g Cl in  $\text{CCl}_4$  und 3.77 g Br unter öfterem Schütteln auf einander einwirkten. Die Analyse zeigte, dass 97.5 pCt. Br. Ag in Cl Ag übergegangen waren. Im 2. Versuche wurden 2.296 g Br Ag und 0.42 g Cl (nach dem Gewicht der Lösung berechnet) in einem zugeschmolzenen Rohre stehen gelassen. Nach 52 Tagen wurden 94.6 pCt. Cl Ag erhalten. Bedenkt man, dass zu Ende der Versuche die Reaktion im höchsten Grade durch die Menge des sich bildenden Cl Ag verlangsamt wird, so ist es wohl verständlich, warum das Brom nicht vollständig ersetzt werden konnte. Aus diesen Versuchen schliesst Verfasser, dass die angeführte Reaktion in der Richtung der grössten Wärmetönung vor sich geht und hauptsächlich durch den Unterschied der Bildungswärmen von Cl Ag und Br Ag, welcher nach Thomsen und Berthelot 2.700 Cal. beträgt, bedingt wird. Die bei chemischen Reaktionen stattfindende Wärmeausscheidung muss folglich als Basis zur Bestimmung der Grösse der Affinität beibehalten werden. Im entgegengesetzten Falle müsste man, wenn keine Vertheilung stattfindet, annehmen, dass z. B. zwischen Brom und Silber bei gewöhnlicher Temperatur keine Affinität vorhanden ist. —

Jawein.

**Bemerkung zu Beketow's Abhandlung über die gegenseitige Verdrängung der Halogene von A. Potilitzin (*J. d. russ. phys. chem. Gesellsch.* 1881, 1, 49, siehe vorhergehendes Referat).** Verfasser ist der Ansicht, dass die von Beketow gefundenen 0.5 bis 0.7 pCt. durch Brom verdrängten Chlors durchaus nicht als negatives Resultat aufgefasst werden können, sondern im Gegentheil für das Vorhandensein der umgekehrten Reaktion sprechen, da ja alle von Wärmeabsorption begleiteten Reaktionen höchst langsam verlaufen. Wenn Beketow von einem Nichtvorhandensein der Affinität bei bestimmten Temperaturen spricht, so muss darauf erwidert werden, dass die Temperatur, bei welcher eine Reaktion beginnt, ebenso wie die Stabilität einer Verbindung, in keinem engen Zusammenhange mit der Grösse der Wärmetönung steht.

Jawein.

**Zur Frage über die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen von N. Kajander (*J. d. russ. chem. Gesellsch.* 1881, [1] 246 und 331).** Die Untersuchungen wurden alle nach der Methode von Boguski (*diese Berichte IX*, 1646) ausgeführt, nur mit dem Unterschiede, dass der Marmor durch Magnesium ersetzt war, da durch die Anwendung eines Metalles die Reaktion sowohl chemisch, als auch

physikalisch vereinfacht wird und da gerade das Magnesium mehr lösliche Salze bildet. Es wurde in Form von Plättchen (von ungefähr 2 g) angewandt, deren Oberfläche genau gemessen war, da ja Unveränderlichkeit dieser Grösse eine der Hauptbedingungen zur Erhaltung richtiger Resultate ist. (Die hierbei erforderliche Korrektion wurde durch Messen vor und nach den Versuchen und Bestimmen der aufgelösten Magnesiummenge berechnet.) Während eines Versuches wurde das, durch eine in gläserne Kugeln auslaufende Zange gehaltene und in die Säurelösung getauchte Plättchen beständig, aber möglichst gleichförmig bewegt. Nach Verlauf von mehreren genau beobachteten Sekunden wurde es herausgenommen, sofort gewaschen, getrocknet, auf 10–15' in den Exsiccator gestellt und abgewogen. Die Abnahme des Gewichts diente nun als Maass der Reaktionsgeschwindigkeit. Die Concentration der angewandten Säuren war ungefähr 0.01 des Molekulargewichts (in Grm.) der Säure in 1 Liter Wasser; das jedes Mal benutzte Volum  $\frac{1}{2}$  oder 1 Liter. Der Untersuchung unterworfen wurde: die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit 1. von den äusseren Bedingungen und 2. von der Natur der Säure.

1. a) Einfluss der Concentration. (*diese Berichte XIII, 2387.*)

b) Einfluss eines Säuregemisches. Dasselbe wirkt ganz ebenso, als ob jede Säure einzeln wirken würde. In folgender Tabelle bedeutet C die in 1" wirklich aufgelöste Menge des Magnesiums und C' die nach dem eben Angeführten berechnete Menge.

				C	C'	
1	{	HCl	1.11 g in 1 Liter Wasser	{	0.000118 g	0.000119 g
		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.68 - - -			
2	{	HCl	1.41 - - -	{	0.000175 -	0.000174 -
		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3.78 - - -			
3	{	HCl	2.78 - - -	{	0.000240 -	0.000238 -
		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3.78 - - -			
4	{	HCl	0.507 - - -	{	0.0000300 -	0.0000310 -
		C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	2.244 - - -			
5	{	HCl	1.010 - - -	{	0.0000425 -	0.0000435 -
		C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	2.244 - - -			
6	{	HCl	1.010 - - -	{	0.0000620 -	0.0000620 -
		C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	4.448 - - -			

c) Einfluss des Mittels. Wenn die Reaktionsgeschwindigkeit von der Geschwindigkeit der Bewegung der Atome abhängt, so wird letztere von dem Widerstande, den das flüssige Mittel ihr entgegensetzt, bedingt. Dieser Widerstand nun hängt von der inneren Reibung des Mittels ab. Die Trägheit und Cohäsion der Moleküle des Mittels kann in gegebenem Falle vernachlässigt werden, da die Bewegung



der Säureatome höchst wahrscheinlich in den intermolekularen Räumen vor sich geht. Zur Bestimmung der inneren Reibung des Mittels, und zwar des Wassers, wurden zu demselben solche Salze zugefügt, aus denen das Metall durch Magnesium nicht verdrängt wird.

	Gehalt des Salzes im Liter Wasser	Reaktions- geschwin- digkeit C.	Innere Reibung $\eta$	Produkt $C\eta = \text{Const.}$
NaNO <sub>3</sub>	128.0 g	0.0132	0.0152	0.0002007
	276.0 -	95	314	0.0002003
KNO <sub>3</sub>	69.0 -	0.0151	0.0136	0.0002053
	132.0 -	150	132	0.0001980
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	17.8 -	0.0107	0.0135	0.0001444
	35.6 -	97	143	0.0001387
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	44.0 -	0.0097	0.0153	0.0001484
	111.0 -	83	160	0.0001328

Da, wie aus der Tabelle ersichtlich, das Produkt  $C\eta$  ganz unabhängig von der Concentration und für ein und dasselbe Salz constant ist, so folgt daraus, dass: „die Reaktionsgeschwindigkeit umgekehrt proportional der inneren Reibung ist“. Woher aber das Produkt für verschiedene Salze verschieden ist, bleibt noch un-  
erklärt.

d) Einfluss der Temperatur. Bei Ausführung der Versuche wurde das Gefäss mit der Säure in ein grosses Wasserbad von der erforderlichen Temperatur gestellt und vor und nach jedem Versuche gewogen um den, infolge von Verdampfen des Wassers entstandenen, Verlust durch Zugiessen von Wasser ersetzen zu können. Ein Verlust an Säure war, der sehr verdünnten Lösungen wegen, nicht zu befürchten.

In nachstehender Tabelle bedeutet:  $k$ , den Temperaturcoefficient der Reaktionsgeschwindigkeit, berechnet nach der Formel  $\frac{C - C'}{C_{20} t}$ , wo  $C$  und  $C'$  die, den Grenztemperaturen der Beobachtungsreihe entsprechenden Geschwindigkeiten bedeuten;  $t$  den Unterschied dieser Grenztemperaturen;  $C_{20}$  die Geschwindigkeit bei 20°;  $F$  die sogen. Beweglichkeit der Flüssigkeit, welche umgekehrt proportional der inneren Reibung und direkt proportional der Reaktionsgeschwindigkeit ist;  $k_t$  die Coefficienten der Veränderungen der Grösse  $F$ , ebenso berechnet wie  $k$ ;  $\frac{C}{F}$  endlich, dasselbe was  $C\eta$ , da ja  $C$  und  $F$  proportional sind.

	T	C	$k_c$	F	$k_f$	$\frac{C}{F} = C_f$
1) HCl	20°	0.01180		9.790		0.001203
	25°	1380		10.829		1263
	30°	1530	0.026	12.216	0.026	1252
	45°	1980		16.234		1207
	50°	2120		17.646		1202
	20°	0.01161		—		0.001186
	30°	1426	0.027	—	0.026	1167
	40°	1700		14.885		1147
	50°	2152		—		1219
	2) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20°	0.02300		—	
35°		3340	0.025	13.528	0.026	2470
40°		3430		—		2306
50°		4070		—		2306
10°		0.01950		7.535		0.002588
15°		2200		8.636		2547
20°		2350	0.026	—	0.026	2400
40°		3750		—		2523
50°		4350		—		2465
5°		0.01775		6.493		0.002734
10°	1845		—		2470	
15°	2100		—		2432	
30°	2820	0.020	—	0.026	2309	
40°	3261		—		2190	
50°	3863		—		2190	
3) C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	15°	0.00463		—		0.000536
	30°	700	0.037	—	0.024	598
	40°	197		—		672
	5°	0.00004		—		0.001365
4) C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	10°	1000		—		1377
	20°	1353	0.024	—	0.024	1378
	30°	1007		—		1423
	40°	2104		—		1416
	15°	0.01460		—		0.001690
	20°	1640	0.023	—	0.027	1675
40°	2340		—		1565	
50°	2800		—		1587	

	T	C	$k_c$	F	$k_f$	$\frac{C}{F} = C_f$
5) $C_4H_6O_6$	15°	0.01082	0.026	—	0.025	0.001253
	40°	1908		—		1284
6) $C_6H_8O_7$	15°	0.01152	0.023	—	0.027	0.001334
	30°	1604		—		1313
7) HCl $C_2H_6O$	3.6°	0.00179	0.026	0.2	0.020	0.000332
	16.0°	253		6.96		347
	28.3°	346		0.89		390
	34.0°	402		9.91		406

Die Erhöhung der Temperatur beschleunigt also die Reaktion um soviel, um wieviel die Reibung des Mittels sie verzögert, ohne dabei auf die chemischen Eigenschaften der reagierenden Körper selbst, wenigstens in merklicher Weise, zu wirken, was am deutlichsten durch die Gleichheit der Coefficienten ( $k_c$ ) und ( $k_f$ ) ausgedrückt wird.

II. Einfluss der Natur der Säure. In nachstehender Tabelle ist die in 1 Sekunde sich lösende Menge des Magnesiums, bei einer Oberfläche desselben von 1 qdm, angegeben und zwar, unter C bei molekularen Mengen (in Grammen) der Säure in 1 Liter Wasser und unter C' bei äquivalenten Säuremengen. N zeigt die Anzahl der einzelnen Versuche und E die daraus berechnete Grösse des Fehlers an.

	Molekulargewicht der Säuren	Beobachtungs-temperatur	C	Basizität der Säuren	C'	E	N
HCl	36.5	17.6	0.0141	1	0.0141	0.0002	13
HBr	81.0	17.8	134	1	134	3	13
HJ	128.0	17.0	136	1	136	1	6
HNO <sub>3</sub>	63.0	—	116 (127)	1	110 (127)	4	6
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98.0	15.0	275	2	137	5	7
CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	46.0	16.2	0.0062	1	0.0062	0.0001	6
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	60.0	16.5	55 (63)	1	55 (63)	3	5
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	90.0	17.0	58 (63)	1	58 (63)	1	—
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	90.0	16.7	0.0147	2	73	3	4
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	118.0	17.5	107 (140)	2	54 (70)	11	4
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>5</sub>	134.0	17.5	107 (123)	2	54 (62)	5	5
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub>	150.0	18.0	104 (140)	2	52 (70)	9	6
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub>	174.0	17.6	203	3	66	3	5
C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> O <sub>12</sub>	342.0	22.2	418	6	70	—	—

Daraus wird dann der Schluss gezogen, dass in den Säurelösungen, die äquivalente Mengen der Säuren enthalten, ganz unabhängig von der Natur der angewandten Säure, immer ein und dieselbe Menge des Magnesiums aufgelöst wird und dass diese Menge proportional ist der Basicität der Säure; oder zusammengefasst, dass zur Bildung von Molekülen der Magnesiumsalze verschiedener Säuren ein und dieselbe Zeit erforderlich ist. Eine Abweichung unter den anorganischen Säuren findet nur bei der Salpetersäure statt, doch hängt dieselbe zweifelsohne von einer besonderen Wirkung dieser Säuren auf die Oberfläche des Magnesiums ab, da bei dem ersten Versuche, wo die Oberfläche sozusagen noch nicht Zeit hatte, sich zu verändern, die erhaltene Zahl 0.0127 (in der Tabelle in Klammer beigefügt) sich sehr denen der anderen Säuren nähert. Dasselbe findet wohl auch bei den organischen Säuren statt, bei denen die Reaktionsgeschwindigkeit zweimal kleiner ist, als bei den anorganischen Säuren. Bestätigt wird diese Annahme der Veränderung der Oberfläche noch durch weitere Versuche, namentlich durch die mit einer Lösung von schwefliger Säure.

Endlich lenkt Verfasser noch die Aufmerksamkeit auf die Aehnlichkeit der Reaktionen der Auflösung mit denen der elektrischen Leitungsfähigkeit und der Diffusion, obgleich diese Aehnlichkeit bis jetzt sich nur in dem gleichen Verhalten zu solchen äusseren Bedingungen, wie die innere Reibung, äussert.

Jawein.

### Anorganische Chemie.

Ueber die Einwirkung des Jods auf saures schwefligsaures Natrium von N. Sokolow und P. Maltshewski (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1881, 1, 169). Bei allmählichem Zugiessen einer schwachen Lösung von Jod in Kaliumjodid zu einer schwachen Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium erhält man, ausser Schwefelsäure, auch Dithionsäure nach der Gleichung  $2 \text{NaHSO}_3 + \text{J}_2 = 2 \text{NaJ} + \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$ . Die Ausbeute an Dithionsäure beträgt ungefähr 20 pCt. der theoretischen Menge.

Jawein.

Ueber Kaliumoxyd von N. Beketow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1881, 1, 394). Zur Darstellung des wasserfreien Kaliumoxyds ( $\text{K}_2\text{O}$ ) wurde Kaliumhyperoxyd ( $\text{K}_2\text{O}_4$ ) vermengt mit metallischem Kalium, welches theilweise mit Silber zusammengesmolzen war, in einem silbernen Tiegel geglüht. Das hierbei entstehende Gemisch des Oxyds mit metallischem Silber enthielt in einem Falle

30 pCt., in einem anderen 66 pCt. Kaliumoxyd. Versuche mit Wasserstoff in einem Rohre über Quecksilber zeigten, dass das Kaliumoxyd noch leichter als das Natriumoxyd (*diese Berichte* 12, 856) reducirt wird, schon bei schwacher Erwärmung steigt das Quecksilber schnell und das ausgeschiedene Kalium überzieht das Silber und schlägt sich als Spiegel am Glase nieder. Vom thermochemischen Standpunkte aus ist diese Reaction vollkommen verständlich, da bei der Einwirkung von Wasserstoff auf Kaliumoxyd 7190 Cal. frei werden. Jawein.

**Ueber die basischen Calciumcarbonate** von F. M. Raoult (*Compt. rend.* 92, 1457). Leitet man über frisch gebrannten und durch eine Spirituslampe erhitzten Kalk Kohlensäure, so wird der Kalk unter starkem Erglühen, wie Verfasser bereits mitgetheilt hat, in basisch kohlensauren Kalk,  $2 \text{CaO} \cdot \text{CO}_2$ , verwandelt. Dass dieses basische Carbonat kein Gemenge von neutralem Carbonat und Calciumoxyd ist, wurde durch folgende Versuche dargethan. An feuchter Luft zerfällt es nicht, mit trockenem Wasserdampf bei  $200^\circ$  behandelt, hydratisirt es sich nicht, als unfühbares Pulver mit wenig Wasser angerührt, ebenso unter Wasser, erhärtet es wie hydraulischer Cement, ohne dass irgend eine Wärmeentwicklung eintritt, indem es in die Verbindung  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$  übergeht. Dieses Hydrat giebt in Dunkelrothgluth Wasser ab und geht nun in ein Gemenge von Calciumcarbonat und Aetzkalk über. Bei der Auflösung des basischen Carbonats  $2 \text{CaO} \cdot \text{CO}_2$  in Salpetersäure wird ebenso viel Wärme frei (27.20 Cal.), wie beim Auflösen von 2 Molekülen  $\text{CaCO}_3$ .

Lässt man erhitzten gebrannten Kalk mehrere Tage mit Kohlensäure in Berührung, so erhält man das basische Salz  $3 \text{CaO} \cdot 2 \text{CO}_2$ , welches mit Wasser unter ähnlichen Erscheinungen, wie die vorhergehende Verbindung, sich vereinigt. Pinner.

**Einwirkung der Arsensäure und der Phosphorsäure auf die Natriumsalze der Wolframsäure** von J. Lefort (*Compt. rend.* 92, 1461). Vermischt man sehr concentrirte kalte Lösungen von einem Theile Arsensäure und vier Theilen neutralem, wolframsaurem Natron, so erhält man einen weissen, halbfesten, amorphen, sehr löslichen Niederschlag von der Zusammensetzung  $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 3 \text{WO}_3 \cdot 3 \text{Na}_2\text{O} \cdot 20 \text{H}_2\text{O}$ . Dagegen erhält man auf Zusatz von einem Theile Arsensäure zu zwei Theilen diwolframsauren Natrons und Kochen der Lösung beim Eindampfen eine neue Metawolframsäure mit  $7 \text{H}_2\text{O}$  in sehr feinen, gelben Blättchen. Diese Säure wird als Metaluteowolframsäure bezeichnet und entsteht auch, wenn statt der Arsensäure Phosphorsäure angewendet wird. Die Bestimmung der Wolframsäure geschah durch Fällen mit saurem essigsäurem Chinin und Glühen des Niederschlages. Pinner.

**Einfluss der Concentration der Salzsäure auf die Löslichkeit von Chlorsilber** von F. Ruysen und Eug. Varenne (*Compt. rend.* 92, 1459). Wie früher (*diese Berichte* XIV, 836) mitgeteilt, haben Verfasser nachgewiesen, dass die Löslichkeit des Chlorsilbers mit der Concentration der Silbernitratlösung, die man zur Salzsäure setzt, wächst, ohne dass eine Gesetzmässigkeit zu erkennen wäre. Verfasser theilen nun mit, dass auch andere schwer lösliche Chloride, Quecksilberchlorür und Bleichlorid dasselbe Verhalten zeigen und dass die Löslichkeit des Chlorsilbers ebenso mit der Concentration der Salzsäure zunimmt.

Pinner.

**Ueber ein neues Vorkommen von natürlichem Schwefel im Boden von Paris** von Daubrée (*Compt. rend.* 92, 1440). Bei Ausschachtung eines Grabens von 4.5 m Tiefe in der rue Meslay, wobei man auf Hautabfälle, Knochen und Gypsstücke in grossen Massen gestossen ist, zeigte sich der Gyps meist durchsetzt von natürlichen Schwefelkrystallen, welche nach der Ansicht des Verfassers nur durch die Einwirkung der organischen Materien auf den Gyps entstanden sein können.

Pinner.

**Ueber das Silicium** von P. Schützenberger und A. Colson (*Compt. rend.* 92, 1508). Verfasser haben einige interessante Kohlenstoffverbindungen des Siliciums dargestellt. Erhitzt man krystallisirtes Silicium in einer Kohlensäureatmosphäre bis fast zur Weissgluth, so wird das Gas schnell absorbirt, und man erhält eine schwach grünlich gefärbte Masse, welcher man unverändertes Silicium durch Kochen mit mässig starker Kalilauge entziehen kann. Diese Masse ist ein Gemenge von Kieselsäure (durch Flussäure zu entfernen) und einer Verbindung  $(SiCO)_x$ , welche weder durch Säuren, noch durch Alkalien angegriffen wird, ja sogar beim Glühen in reinem Sauerstoff merklich sich nicht ändert, leicht dagegen und unter lebhaftem Erglühen beim Erhitzen mit einem Gemenge von Bleioxyd und Bleichromat verbrennt, so dass die Kohlenstoffbestimmung nach dieser Methode ausgeführt werden konnte. Dieses Siliciumcarboxyd entsteht auch aber viel langsamer und erst bei viel höherer Temperatur durch direkte Vereinigung von Silicium mit Kohlenoxyd.

Verfasser haben auch die von Wöhler durch Glühen von Silicium im Kohletiegel und in einer Stickstoffatmosphäre erhaltene und als Stickstoffsilicium angesprochene Verbindung nochmals untersucht und gefunden, dass dieselbe, durch Kochen mit Kalilauge von Silicium und durch Behandeln mit Flussäure von Kieselsäure und einer nicht weiter untersuchten Stickstoffverbindung des Siliciums befreit, einen bläulich grünen Rückstand hinterlässt, der sich wie das oben beschriebene Siliciumcarboxyd verhält, aber  $Si_2C_2N$  zusammengesetzt sich zeigte. Dieses Siliciumcarbazonid entsteht stets beim Glühen von Silicium

mit Kohle im Stickstoffstrom, während bei Abwesenheit von Kohle ein ebenfalls weder durch Säuren noch durch Alkalien angreifbares Siliciumazotid  $\text{Si}_2\text{N}_3$  sich bildet.

Endlich haben Verfasser aus der früher von Schützenberger gewonnenen Verbindung  $\text{Si}_5\text{N}_6\text{Cl}_2$  durch Erhitzen derselben im Ammoniakgas bis zur Rothgluth eine in Alkalien (unter Ammoniakentwicklung) und in Flusssäure leicht sich lösende Substanz  $\text{Si}_2\text{N}_3\text{H}$  erhalten.

Pinner.

Ueber titanwolframsaure Salze nach Untersuchungen des verstorbenen Raoul Lecarme von D. Klein (*Bull. soc. chim.* 36, 17—18). In Zusammensetzung und Bereitungsweise stellen sich die gemischten Säuren des Titans und Wolframs den von Maignac (*Jahresberichte* 1864 ff.) entdeckten Wolframsäuren zur Seite. Man unterscheidet nämlich Titanodeciwolframsäure,  $12\text{WO}_3 \cdot \text{TiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{naq}$  und Titandeciwolframsäure,  $10\text{WO}_3 \cdot \text{TiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{maq}$ . Beide sind vierbasisch. Ob die letztere unter Abspaltung von Titansäure in eine der ersteren isomere Verbindung  $12\text{WO}_3 \cdot \text{TiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{paq}$  übergeht, wurde nicht festgestellt.

Zur Gewinnung der freien Säuren werden die entsprechenden (unlöslichen) Mercurosalze mit Salzsäure zerlegt und aus dem Filtrat die Spuren gelösten Quecksilbers durch Schwefelwasserstoffgas (unter sorgfältiger Vermeidung eines Ueberschusses) ausgefällt. Die Lösung concentrirt man mässig und verdunstet sie schliesslich im Vacuum.

Gabriel.

Ueber die freiwillige Oxydation des Manganhydroxyduls mit besonderer Rücksicht auf das Braunsteinregenerationsverfahren von Weldon von Jul. Post (*Verhandl. des Vereins zur Bef. des Gewerbestandes*, als Sonderabdruck eingesendet). Hr. Post legt im Zusammenhange seine Ansichten über die Zusammensetzung des Weldonschlammes dar, indem er sich sowohl auf das stützt, was er in diesen Berichten (XII, 1454, 1537 und XIII, 50, 53) bereits mitgetheilt hat, als durch neue Versuche seine Beweise vermehrt. Hinsichtlich der Zusammensetzung des Weldonschlammes hat er, wie bekannt, eine insofern von der Weldon'schen (und Lunge'schen) abweichende Meinung, als er das Verhältniss zwischen Kalk und Mangansuperoxyd in dem fertig geblasenen Schlamm (vor Zusatz der Endlauge) für variabel hält, während Weldon es als constant betrachtet, aber gleichzeitig zugiebt, dass ein Theil des Kalkes durch andere Basen ersetzt werden kann. Während Weldon also für das Produkt eine bestimmte Formel aufstellt, in welcher  $\text{MnO}_2$  die Rolle einer Säure (manganige Säure) spielt und zugleich den Erfahrungssatz vertheidigt, dass im fertigen Schlamm sich auf 1  $\text{MnO}_2$  mindestens 0.5  $\text{CaO}$ , oder so viel „Basis“ findet, wie 0.5  $\text{CaO}$  entspricht, leugnet Post die Existenz von Verbindungen des  $\text{MnO}_2$  mit Basen nach einfachen,

stöchiometrischen Verhältnissen, indem er sich auf Beispiele stützt, in denen er und andere auf 1  $\text{MnO}_2$  weniger als 0.5 Basis gefunden haben. Hinsichtlich der sauren Eigenschaften des  $\text{MnO}_2$  überhaupt sind die Gegner einig. Demnach dreht sich der Streit zwischen Lunge (und Weldon) und Post (siehe auch Jezler, *diese Berichte* XIV, 506) hauptsächlich um die Menge der im Weldon-schlamm an  $\text{MnO}_2$  gebundenen Basis. Dieselbe wurde von Post schon früher zuweilen niedriger als 0.5 auf 1  $\text{MnO}_2$  gefunden, was Lunge dadurch abzuweisen sucht, dass er die analytische Methode von Post bemängelt. (*Diese Berichte* XIII, 935) Post weist nun zunächst darauf hin, dass die Methode, welche in den Fabriken zur Bestimmung der „Basis“ dient (Zersetzung des Schlammes durch Normalsäure und Zurücktitrirung), auch die nie fehlenden Carbonate als Basis finden lässt und meint, dass auch Eisenoxyd und Thonerde hierbei als Basis gefunden werden. Er macht ferner auf die Differenzen zwischen den Befunden der Fabriklaboratorien (0.5—0.84 Basis) aufmerksam. Auf die Frage, wo denn der Kalk bleibe, der nach Ausfällung des Mangans zugesetzt wird, antwortet er durch den Nachweis, dass selbst durch Alkaliüberschuss aus Manganlaugen stets chlorhaltiges Oxydulhydrat gefällt wird, welches bei der Oxydation Manganchlorür abgibt, zu dessen Zersetzung ein Theil des Kalküberschusses verbraucht wird. Die Geringfügigkeit des Kohlensäuregehaltes im fertigen Schlamm, welche Weldon dadurch zu erklären sucht, dass er meint, der kohlensaure Kalk werde durch die aus dem Manganhydroxydul entstehende „manganige Säure“ zerlegt, führt er darauf zurück, dass der kohlensaure Kalk durch die Endlauge zum grössten Theil zersetzt wird. Um zu zeigen, wie schwankend selbst bei Alkaliüberschuss der Gehalt des Schlammes an Basis ist, führt er 8 Laboratoriumsversuche mit reinem Material an, bei denen er die Oxydation in Gegenwart von Kalk, Ammoniak, Natron und Kali ausgeführt hat. Bei der vollständigen Analyse der Produkte (Mangan wurde als Sulfid gefällt) fand er nach Abzug der Carbonate stets weniger „Basis“ als nach Weldon's Verfahren, auch öfters unter 0.5, jedenfalls aber sehr verschiedene Mengen. Schliesslich wendet er sich gegen die Ansicht Weldon's, dass die Luft an das Manganoxydul gepresst werden müsse, um die Oxydation zu erleichtern, indem er zeigt, dass es genügt, den Schlamm in feiner Vertheilung der Luft auszusetzen. Darauf fussend, empfiehlt er zwei Apparate, welche die Oxydation mit geringerer Kraftverschwendung bewirken können, als bei der jetzigen Form des Weldonverfahrens stattfindet.

Mylus

Beiträge zur Kenntniss der Carbonate des Magnesiums von H. Beckurts (*Arch. Pharm.* XVI, 13—23). Während durch Verflüchtigung der Kohlensäure aus der Lösung doppelt kohlensaurer



Magnesia unter  $70^{\circ}$  neutrales Carbonat erhalten wird (siehe *diese Berichte* XIV, 1708), entsteht durch sofortiges Kochen der Lösung das basische Carbonat des Handels, und zwar bei jeder Concentration von ziemlich gleicher Zusammensetzung:  $\text{MgO} = 4.24$ ,  $\text{CO}_2 = 34.2$ ,  $\text{H}_2\text{O} = 22.4$ . Dieselbe Zusammensetzung, der Formel  $5 \text{MgCO}_3 \cdot 2 \text{Mg(OH)}_2 + 7 \text{H}_2\text{O}$  entsprechend, wurde bei 9 verschiedenen bei  $100^{\circ}$  getrockneten Handelsmustern angetroffen. Hier ist das Verhältniss von Magnesia und Kohlensäure 7 : 5, während die nach dem älteren Verfahren durch Fällung eines Magnesiumsalzes mit Natriumcarbonat erhaltene *Magnesia alba* jene beiden Bestandtheile im Verhältniss 4 : 3 enthält. Der zuweilen (Kraut, *Arch. Pharm.* XIV, 252) niedriger gefundene Gehalt an Magnesia bezieht sich wahrscheinlich auf lufttrockne Proben. — Die *Magnesia carbonica ponderosa* der englischen Pharmacopöe enthält 42.58 MgO und 34.1  $\text{CO}_2$ . Sie besteht aus rundlichen, amorphen Körnern, nicht wie die beiden anderen Präparate, aus Kryställchen. — *Magnesia usta*. Die aus *Magnesia carbonica levis* gewonnene Magnesia besitzt das Volumgewicht 2.74, die *Magnesia usta ponderosa* 3.056, die Magnesia aus neutralem Carbonat 3.69.

Mylius.

### Organische Chemie.

Das Tereben aus Diamylen von J. Tugolesow (*J. der russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1881, 1, 445). Zur Gewinnung des Diamylens wurde der Theil des käuflichen Amylens (Wischnegradsky über die Darstellung des Dimethyläthylcarbinols, *diese Berichte* 10, 81), welcher sich in Schwefelsäure aufgelöst hatte mit Wasser und Schnee verdünnt und bei einer etwas kühleren, als Zimmertemperatur einige Tage stehen gelassen. Die aufschwimmende Oelschicht war genügend reines Diamylen, das nach 2—3 Destillationen zwischen  $153\text{—}160^{\circ}$  überging. Die Ueberführung in das Bromür geschah durch allmähliches Zugießen von Brom zu der ätherischen Lösung des Diamylens. Vor dem Verjagen des Aethers wurde erst ein Ueberschuss von alkoholischem Aetzkali zugefügt, das zugleich auch zur Zersetzung des Bromürs diente, wozu ein 7—8 stündiges Erwärmen auf dem Wasserbade erforderlich war. Vortheilhaft ist, nach dem Entfernen des entstandenen Bromkaliums, noch eine zweite Behandlung mit Aetzkali. Aus dem erhaltenen Oele wurde der zwischen  $140\text{—}170^{\circ}$  siedenende Antheil noch 17—20 Mal destillirt, wobei dann zuletzt bei  $147\text{—}153^{\circ}$  eine Flüssigkeit überging, die alle Eigenschaften des Rutilens von

Bauer besass. Das Bromür  $C_{10}H_{18}Br_4$  aus dem Rutilen darzustellen gelang nicht, daher musste man vom Bromür  $C_{10}H_{18}Br_2$  ausgehen, welches nun ebenderselben Behandlung unterworfen wurde, wie das Bromür des Diamylens, wobei endlich eine der Formel  $C_{10}H_{16}$  entsprechende Flüssigkeit vom Siedepunkt  $145-150^\circ$ , erhalten wurde. Dieser Kohlenwasserstoff  $C_{10}H_{16}$ , aller Wahrscheinlichkeit nach das Tereben von Bauer ist mit dem Tereben nur isomer und gehört zu den Kohlenwasserstoffen der Fettreihe. Mit Brom giebt er ein unbeständiges Bromür, das beim Erwärmen in zugeschmolzenen Röhren nicht, wie das Bromür des Terebens in Cymol übergeht. Bei der Oxydation mit Chromsäure wird keine Terephtalsäure erhalten (*diese Berichte* 12, 1486). Jawoin.

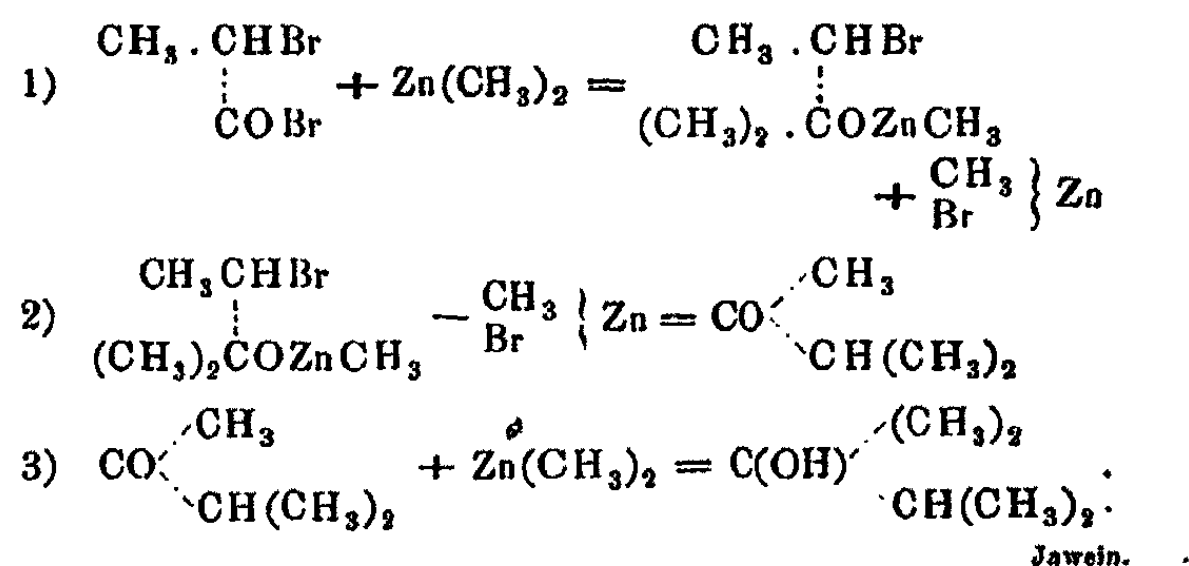
Ueber die Einwirkung zinkorganischer Verbindungen auf die Bromanhydride gesättigter  $\alpha$ -Monobromsäuren von M. Kaschirski (*J. d. russ. physiol.-chem. Gesellsch.* 1881, 1, 73). Seitdem Winogradow (*diese Berichte* X, 407) bei der Einwirkung von Zinkmethyl auf das Bromanhydrid der Bromessigsäure einen secundären Alkohol, das Methylisopropylcarbinol, statt des erwarteten tertiären erhalten hatte, bot die Erforschung analoger Reaktionen mit den höheren Homologen der Bromessigsäure ein erhöhtes Interesse. Die Ausführung dieser Reaktionen geschah auf folgende Weise. Das in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben befindliche Zinkmethyl wurde fast zum Sieden erbitzt und dann durch einen mit Glashahn versehenen Trichter das bromirte Bromanhydrid tropfenweise zugegossen. Die Reaktion begann sofort und musste später nicht allein durch Entfernen des Breuners, sondern noch durch Abkühlen des Kolbens gemildert werden. Vor Ausarbeitung dieser Bedingungen wurde die Reaktion ohne vorheriges Erwärmen geleitet, wobei jedoch, da bei Zimmertemperatur anfangs fast gar keine Einwirkung stattfindet, später aber dieselbe desto stürmischer wird, Explosionen beinahe unvermeidlich waren.

$\alpha$ -Brompropionylbromid und Zinkmethyl. Zur Darstellung des ersteren wurde das nach Gall (*Ann. Chem. Pharm.* 129, 53) aus Propionsäure, Brom und rothem Phosphor dargestellte Bromanhydrid mit dem Siedepunkt  $104-106^\circ$  durch Erwärmen bei  $100^\circ$  mit Brom in zugeschmolzenem Rohre bromirt und dann die Struktur  $CH_3 \cdot CHBr \cdot COBr$  des, als farblose bei  $154-155^\circ$  siedende Flüssigkeit erhaltenen  $\alpha$ -Brompropionylbromids durch Ueberführen in die entsprechende Monobromsäure und weiter in die Oxysäure, die Gährungsmilchsäure, bewiesen. In dem Reaktionsprodukte des  $\alpha$ -Brompropionylbromids (1 Mol.) und des Zinkmethyls (3 Mol.) erschienen schon am folgenden Tage grosse farblose Krystalle, doch selbst nach Verlauf von  $1\frac{1}{2}$  Monaten war die Erstarrung nicht durch die ganze Masse erfolgt.

Nach dem Zersetzen mit Schnee und Wasser und Behandeln mit Schwefelsäure, wurde das aufschwimmende Oel durch geglühte Pottasche getrocknet und fraktionirt, wobei der Hauptantheil zwischen 110—125° übergang. Derselbe wurde mit Natrium gekocht, durch Baryt getrocknet und wieder fraktionirt. Die bei 118—119° übergehende farblose, ölige Flüssigkeit erwies sich, allen ihren Eigenschaften nach und durch Darstellung des entsprechenden Chlorürs, Jodürs, Hexylens, als der tertiäre Hexylalkohol, Dimethylisopropylcarbinol.  $\alpha$ -Brompropionylbromid reagirt also mit Zinkmethyl nicht analog dem Bromacetyl bromid.

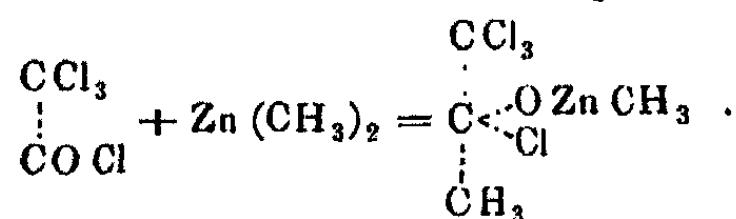
$\alpha$ -Bromisobutyrylbromid und Zinkmethyl. Sowohl die Reaktion zwischen diesen beiden Verbindungen, als auch die Darstellung des erforderlichen Bromids und die Feststellung der Struktur desselben wurden ganz so, wie im vorhergehenden Falle, ausgeführt, welchem auch der ganze Verlauf der Reaktion analog war. Als Endprodukt entstand das krystallinische, bei 83° schmelzende Hydrat des Pentamethyläthols von Butlerow (*diese Berichte* VIII, 165), welches durch Behandeln mit Phosphorsäureanhydrid in das gewöhnliche Pinakolin  $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  übergeführt wurde.

$\alpha$ -Brombutyrylbromid und Zinkmethyl. Das in beiden ersteren Fällen eingehaltene Verfahren wurde auch hier wieder benutzt. Zur Feststellung der Struktur des erhaltenen Heptylalkohols wurde derselbe der Oxydation unterworfen, als deren Produkte dann Aceton, Methyläthylketon und Essigsäure nachgewiesen werden konnten. Obgleich nun dieses Resultat keinen ganz bestimmten Schluss ziehen lässt, so glaubt Verfasser dennoch den erhaltenen Heptylalkohol als das Methyläthylisopropylcarbinol ansehen zu können. — Die Reaktion der Bildung tertiärer Alkohole in den eben beschriebenen 3 Fällen erklärt Verfasser, indem er annimmt, dass dieselbe in 3 Phasen vor sich geht, was für den ersten Fall z. B. durch folgende Gleichungen veranschaulicht wird:

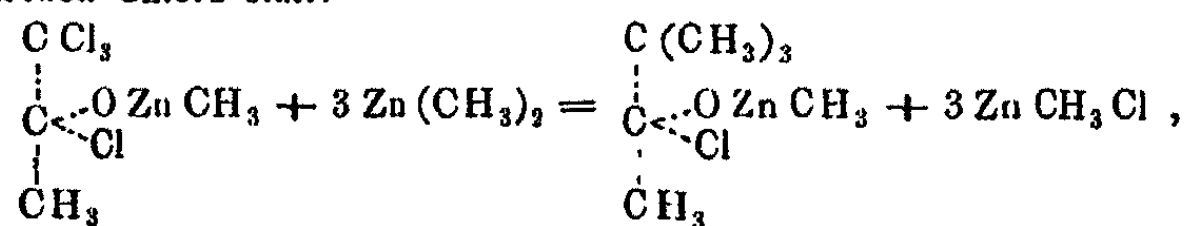


Ueber die Einwirkung des Zinkmethyls auf Tri-, Di- und Monochloracetylchlorid von J. Bogomolez (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1881 1, 395). In Anbetracht der Arbeiten von Winogradow (*diese Berichte* 10, 407) und Kaschirski (siehe d. vorhergeh. Referat) bot die Untersuchung des Einwirkens des Zinkmethyls auf die Bromanhydride bromirter Säuren, in welchen mehr als ein Wasserstoffatom durch Brom ersetzt ist, ein besonderes Interesse. Der leichteren Zugänglichkeit wegen wurden aber nicht Bromderivate, sondern Derivate der Tri- und Dichloressigsäure und, als Parallelversuch noch Monochloracetylchlorid benutzt, welche nach der Methode von Butlerow durch Einwirken von Phosphorpentachlorid auf die chlorirten Säuren und späteres Zufügen des entsprechenden, vollkommen trockenen, Salzes dargestellt wurden. Das bis jetzt noch unbekannt gewesene Dichloracetylchlorid siedet bei  $108^{\circ}$  und ist, gleich dem Trichloracetylchlorid (Sp. 116—118), eine charakteristischen Geruch besitzende Flüssigkeit, von grösserem specifischem Gewicht als Wasser, von welchem es nur beim Erwärmen oder längeren Stehen zersetzt wird. Die Reaktion zwischen dem Zinkmethyl und den Chloranhydriden wurde jedesmal unter denselben Bedingungen, unter denen Kaschirski (s. d. vorhergeh. Referat) arbeitete, ausgeführt. Auf 1 Molekül des Chloranhydrids wurden immer soviel Moleküle des Zinkmethyls genommen, dass auf eine Chlorcarbonylgruppe 2 Moleküle und ansserdem auf jedes Chloratom je ein Molekül kam. Im Reaktionsprodukt des Zinkmethyls und des Trichloracetylchlorids begann das Ausscheiden von Krystallen, und zwar in Form dünner, rhombischer Plättchen von einem Krystallisationspunkt aus, schon am 2. bis 3. Tage und schritt dann ziemlich schnell weiter. Die Zersetzung mit Wasser, — in einem Versuche die Krystalle getrennt von der nicht erstarrenden Flüssigkeit, — geschah erst nach mehreren Monaten, wobei in beiden Fällen ein tertiärer Heptylalkohol, das Pentamethyläthol erhalten wurde, welcher bei  $81^{\circ}$  schmolz und bei  $80^{\circ}$  wieder erstarrte. Die Ausbeute betrug 40 pCt. der theoretischen Menge. Die Ausscheidung von Krystallen im Reaktionsprodukt des Zinkmethyls und Dichloracetylchlorids begann, bei einer Temperatur von ungefähr  $3^{\circ}$ , auch schon am 3. Tage, hörte aber bald auf, ja die Krystalle fingen an bei Zimmertemperatur sich wieder zu lösen. Erst nach Verlauf eines Monats begann eine ununterbrochene Krystallisation. Die Zersetzung mit Wasser wurde auch hier erst nach Monaten vorgenommen. Das Hauptprodukt waren schwere, chlorhaltige Oele. An Alkohol wurde nur eine geringe Menge erhalten, derselbe erwies sich als das tertiäre Dimethylisopropylcarbinol. Im Reaktionsprodukt des Zinkmethyls und Monochloracetylchlorids erschienen erst nach Verlauf von 2 Wochen kleine nadelförmige Krystalle, deren Menge nach 6 Monaten ungefähr

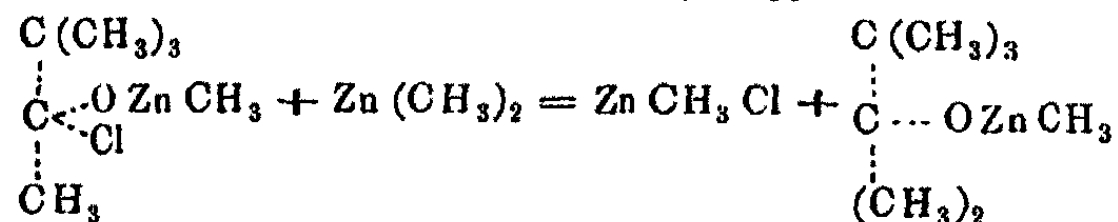
$\frac{1}{3}$  der ganzen Masse betrug. Beim Zersetzen durch Wasser sowohl der Krystalle, als auch der nicht erstarrten Flüssigkeit, wurde nur aus letzterer ein Alkohol erhalten; die Krystalle bestanden aus Zinkmonomethylchlorid. Der Alkohol war derselbe secundäre Amylalkohol den Winogradow aus dem Bromacetylchlorid erhalten hatte, nämlich das Methylisopropylcarbinol. Eine vollständige Erklärung der Bildung tertiärer Alkohole bei der Reaktion zwischen Zinkmethyl und Tri- oder Dichloracetylchlorid kann, da dieselbe in mehrere Stadien zerfällt, erst nach Erforschung der Zwischenprodukte gegeben werden, jedoch meint Verfasser, dass die complicirten Erläuterungen, die Kaschirski seinen analogen Reaktionen giebt, durch einfache, die ausserdem den bis jetzt bekannten Reaktionen zinkorganischer Verbindungen nicht widersprechen, ersetzt werden können. Das erste Stadium lässt sich z. B. durch folgende Gleichung veranschaulichen:



Weiterhin findet wahrscheinlich eine Ersetzung des metaleptischen Chlors statt:



worauf auch das Chlor der Chlorcarbonylgruppe ersetzt wird:



Letztere (wahrscheinlich die krystallinische) Verbindung giebt endlich mit Wasser das Pentamethyläthol  $(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{COH} \cdot (\text{CH}_3)_2$ .

Jawoin.

**Ueber Dinitrodesoxybenzoïne und deren Oxydation durch Chromsäure** von P. Golubew (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1881 (I), 23). Eine vortheilhafte Darstellungsmethode der Dinitrodesoxybenzoïne besteht darin, dass 4 g geschmolzenen Desoxybenzoïne allmählich in 20 g durch Eiswasser abgekühlter, rauchender Salpetersäure (spec. Gew. = 1.51), unter beständigem Schütteln eingetragen werden. Nach geschehener Auflösung wird die nun braune Flüssigkeit in Eiswasser ausgegossen, wobei sich am Boden des Gefässes eine harzige Masse niedersetzt, die erst durch kaltes, dann heisses Wasser gewaschen, getrocknet und in Aether aufgelöst wird. Nach

2—3 Tagen scheidet sich aus der ätherischen Lösung der grösste Theil in nadelförmigen Krystallen aus, die von der Mutterlauge entfernt und mit Aether abgewaschen werden. Das auf diese Weise in Krystallen erhaltene Nitroprodukt ist ein Gemenge von 3 isomeren Dinitrodesoxybenzoïnen  $C_{14}H_{10}(NO_2)_2O$ , welche Verfasser durch  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  bezeichnet. Zur Trennung derselben wird das Nitroprodukt in heissem Alkohol gelöst. Beim Abkühlen scheiden sich sofort kleine, gelbliche Nadeln des Isomeren  $\gamma$  aus, das nach 3—4 maligem Krystallisiren leicht vollkommen rein erhalten wird. Durch verschiedene Löslichkeit in Alkohol unterscheiden sich auch die Isomeren  $\alpha$  und  $\beta$ , doch ist ihre Trennung bedeutend schwieriger, da letzteres Isomere nur in ganz geringer Menge vorhanden ist.

$\alpha$ -Dinitrodesoxybenzoïn (*diese Berichte* XIII, 2403). Der Schmelzpunkt ist jedoch nicht, wie dort angegeben,  $114—116^\circ$ , sondern  $112—114^\circ$ .

$\beta$ -Dinitrodesoxybenzoïn bildet etwas grössere Nadeln, als das  $\alpha$ -Isomere und schmilzt bei  $124—125^\circ$ . Es löst sich in 24 Theilen siedenden und 780 Theilen kalten Alkohols (95 pCt). Die Elementaranalyse gelingt nur schwer, weil es sehr leicht explodirt.

$\gamma$ -Dinitrodesoxybenzoïn bildet auch gelbliche Nadeln, die bei  $154—155^\circ$  schmelzen und in 53 Theilen siedenden und 1497 Theilen kalten, 95 procentigen Alkohols löslich sind.

Alle 3 Isomeren geben mit der geringsten Menge einer alkoholischen Alkalilösung zusammengebracht eine rosaviolette Färbung. Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure erhält man Basen. Wegen Mangels an Material konnte nur die Oxydation des  $\alpha$ -Isomeren genauer untersucht werden. Dazu wurden 3 Theile Chromsäureanhydrid in siedendem Eisessig gelöst und allmählich zu einer Lösung, gleichfalls in heissem Eisessig, des  $\alpha$ -Dinitrodesoxybenzoïns gegossen. Wenn das Sieden nachlässt, wird noch  $\frac{1}{2}$  Stunde lang erwärmt und dann die grüne Lösung mit Wasser verdünnt und das dabei niederfallende krystallinische, gelbe Pulver gewaschen und getrocknet. Dasselbe schmilzt bei  $205^\circ$ ; bei ungefähr  $190^\circ$  beginnt es schon zu sublimiren und löst sich in 119.4 Theilen siedenden und 2389.8 Theilen kalten Alkohols. Seiner Zusammensetzung nach ist es ein Dinitrobenzyl. Die vom gelben Pulver abfiltrirte Flüssigkeit enthielt die Chromsalze der Nitrobenzoë- und Nitrodracylsäure.

Jawein.

**Dipropyloxalsäure** von A. Rafalski (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1881 (I), 237). Zur Darstellung der zuerst von Woronzow erhaltenen Dipropyloxalsäure (*diese Berichte* X, 1104) wurde ein Gemisch von Propyljodid und Oxalsäureäthyläther in dem von der Formel  $(C_3H_7)_2COHCO.OC_2H_5$  erforderlichen Verhältnisse in einem mit granulirtem Zink gefüllten Kolben so lange auf dem Wasserbade er-

wärmt, bis der Inhalt des Kolbens zu einer wachsähnlichen Masse erstarrte, wozu mehrere Tage nöthig sind. Dann wurde durch Salzsäure angesäuertes Wasser zugesetzt und der gebildete Aether mit Wasserdämpfen abdestillirt. Das Destillat wurde mit Glaubersalz gesättigt, das ölige Produkt mit Aether ausgezogen und nach Entfernung des letzteren getrocknet und fraktionirt. Der Aethyläther der Dipropylloxalsäure ist eine ziemlich dickflüssige, farblose Flüssigkeit von unangenehmem Geruche. Er siedet bei 208—210°. Durch alkoholische Aetzkalklösung wird er leicht in das Kaliumsalz der Dipropylloxalsäure übergeführt, aus der dann durch Schwefelsäure die freie Säure in feinen Nadeln oder in langen, prismatischen Krystallen erhalten wird. Der Schmelzpunkt der Säure,  $(C_3H_7)_2COHCOOH$ , ist 80—81°, aber schon bei 50° sublimirt sie. Von Salzen derselben sind das Silber-, Baryum- und Zinksalz erhalten.

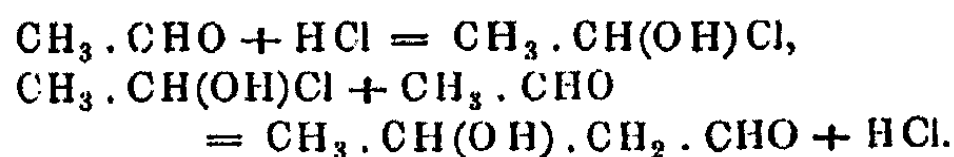
Jawein.

Ein Doppelsalz des Chlorwasserstoff-Chinins mit dem Chlorwasserstoff-Harnstoffe von A. Drigin (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1881 (I), 32). Wird salzsaures Chinin in einer äquivalenten Menge Salzsäure vom spec. Gew. 1.07 gelöst, filtrirt und mit einer gleichfalls äquivalenten Menge reinen Harnstoffes, welcher sich darin löst, versetzt, so erstarrt plötzlich die ganze Masse. Dieselbe wird dann so lange bis zu 50° erwärmt, bis sich Alles wieder löst und zur Nacht an einen kühlen Ort gestellt. Die nun ausgeschiedene Krystallmasse wird zerschlagen, von der Mutterlauge getrennt, mit kaltem Wasser gewaschen und bei Zimmertemperatur getrocknet. Das auf diese Weise erhaltene Doppelsalz bildet feste, weisse, unter einander verwachsene rhombische Prismen, deren Zusammensetzung der Formel  $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot HCl + CH_4N_2O \cdot HCl + 5H_2O$  entspricht. Wird dies Doppelsalz schnell erwärmt, so schmilzt es bei 107—108°; bei längerem Erwärmen zersetzt es sich schon bei 80°. Es kann zur vollständigen Trennung des Chinins vom Cinchonin benutzt werden, da das Doppelsalz des letzteren mit Harnstoff nur sehr schwer krystallisirt.

Jawein.

Ueber die Darstellung des Aldols von A. Wurtz (*Compt. rend.* 92, 1438). Verfasser hat eine Reihe von Versuchen angestellt, um die Bedingungen zur Erhöhung der Ausbeute an Aldol aus Aldehyd und Salzsäure festzustellen und hat beobachtet, dass die Dauer der Einwirkung eine sehr wesentliche Rolle hierbei spielt. Lässt man das Gemisch von Aldehyd und Salzsäure (bei Verwendung von gewöhnlichem Aldehyd verdünnt man denselben mit dem gleichen Gewicht Wasser von 0° und trägt ihn in einzelnen Portionen in das doppelte Gewicht gut gekühlter Salzsäure ein, Paraldehyd wird in 2 Theilen gut gekühlter und vorher mit 1 Theil Wasser verdünnter Salzsäure eingetragen), bei 15° 3 Tage lang stehen, verdünnt mit

Wasser, neutralisirt mit Soda, schüttelt wiederholt mit Aether aus und rectificirt die ätherische Lösung nach Verjagung des Aethers durch Destillation im Vacuum, so erhält man aus 2 kg Aldehyd 497 g bei 85—105° (10 mm Druck) siedendes Aldol. Lässt man jedoch das Gemisch 8 Tage lang stehen, so erhält man nur 320 g Aldol und 117 g Dialdan aus 2 kg Aldehyd, und nach 12tägigem Stehen giebt das Gemisch nur 75 g Aldol, welches ausserdem grosse Neigung zeigt, in Crotonaldehyd und Wasser sich zu spalten. Die Entstehung des Aldols erklärt Wurtz als in zwei durch die folgenden Gleichungen ausdrückbaren Phasen verlaufend:



Pinner.

**Untersuchungen über die tertiären Monamine: Einwirkung der Hitze auf Allyltriäthylammoniumbromid** von E. Reboul (*Compt. rend.* 92, 1464). Die quartären Ammoniumbromide zerfallen bei der trockenen Destillation nicht glatt in Alkylbromid und tertiäre Aminbase, sondern liefern ausserdem eine Reihe anderer Produkte. So erhält man bei der Destillation des Allyltriäthylammoniumbromids neben Bromallyl und Triäthylamin, die in der Kälte fast vollständig sich wieder zum Bromid vereinigen, Aethylen, ferner Bromäthyl und Allyltribromid, Diäthylamin und eine primäre Base, wahrscheinlich Allylamin. Bei der Destillation des Bromids mit Kaliumhydrat treten dieselben Produkte auf, nur scheint ausserdem Aethylallyläther zu entstehen.

Pinner.

**Ueber Dijodbromacrylsäure und Chlorbromacrylsäure** von C. F. Mabery und R. Lloyd (*Amer. chem. journ.* 1881, 124). Zu der Brompropionsäure (*diese Berichte* XI, 1675 und XII, 660) addiren sich leicht zwei Atome Jod, wenn dieselbe mit dem 5fachen Gewicht Aether und der berechneten Menge Jod einige Stunden am Rückflusskühler digerirt wird. Die so erhaltene Dijodbromacrylsäure,  $\text{C}_3\text{I}_2\text{BrO}_2\text{H}$ , erscheint, aus heissem Wasser umkrystallisirt, in glänzenden Blättchen. Sie schmilzt bei 160° und sublimirt bei höherer Temperatur. Sie löst sich leicht in heissem Wasser, Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff; von Wasser von 20° bedarf sie 48 Theile zur Lösung. Ihr Baryumsalz krystallisirt mit 4, das Kaliumsalz mit 2 Molekülen Wasser; das Silber- und Calciumsalz ohne Wasser.

Die Chlorbromacrylsäure,  $\text{C}_3\text{ClBrO}_2\text{H}_2$ , scheidet sich krystallinisch aus, wenn man Brompropionsäure mit bei 0° gesättigter Salzsäure vierundzwanzig Stunden stehen lässt. Beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser scheidet sie sich Anfangs ölig aus. Sie schmilzt bei 70° und sublimirt bei weiterem Erhitzen; sie löst sich leicht in



Alkohol, Aether etc. und in 17 Theilen Wasser von 20°. Ihr Baryumsalz krystallisirt mit 2, das Calciumsalz mit 4 Molekülen Wasser, das Silber- und Kaliumsalz ohne Wasser. Brom addirt sich in einer Chloroformlösung zu der Chlorbromacrylsäure unter Bildung der, nach dem Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff bei 98° schmelzenden, Chlortribrompropionsäure. Die letztere soll noch näher untersucht werden.

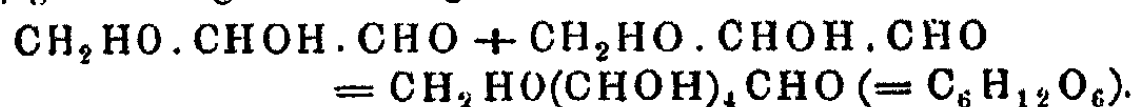
Schotten.

Ueber Isoäpfelsäure von M. Schmöger (*Journ. pr. Chem.* N. F. 24, 38). Zur Beurtheilung der Frage nach der Identität von Böttinger's Methyltartronsäure (*diese Berichte* XIV, 148) mit der vom Verfasser (*Journ. pr. Chem.* 14, 77 und 19, 168) aus Monobromisobornsteinsäure dargestellten Isoäpfelsäure hat der letztere nochmals die Salze seiner Säure dargestellt. Eine mit Ammoniak fast neutralisirte 5procentige Lösung der Säure giebt mit Chlorcalcium weder in der Kälte noch in der Wärme einen Niederschlag, wohl aber mit essigsaurem Blei und mit Chlorbaryum und zwar schon in der Kälte. Wenn diese Niederschläge überhaupt krystallinisch sind, so sind sie es in Form von Sphärokrystallen, ähnlich dem durch Fällen hergestellten oxalsauren Kalk. Das umkrystallisirte und an der Luft getrocknete Baryumsalz enthält 2 Moleküle Wasser, welche es, über Schwefelsäure stehend, oder beim Erwärmen auf 120 bis 130° leicht abgiebt. Das anfangs nicht krystallinische Silbersalz verwandelt sich beim Erwärmen unter Wasser und schon beim Stehen in feine Nadeln ohne Krystallwasser. Beim Erhitzen der Isoäpfelsäure auf 170 bis 178° zerlegt sie sich glatt in Kohlensäure und Milchsäure. — Um zwei Atome Brom in das Molecul der Isobornsteinsäure einzuführen, hat der Verfasser 5 g der letzteren mit 14 g Brom und 5—10 ccm Wasser 6 Stunden im geschlossenen Rohr erhitzt, aber nur Kohlensäure und die bei 58° schmelzende  $\alpha$ -Dibrompropionsäure erhalten.

Schotten.

Versuche über die Oxydation des Glycerins durch Salpetersäure von S. Przybytek (*Aus d. Dissertation d. Verf. und Journ. d. russ. phys. chem. Gesellsch.* 1881, 1, 53 u. 330). Zur Ausführung der Oxydation wurde 1 Th. Glycerin mit 2 Th. Wasser und 2½ Th. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,37 zusammengemischt und dann kleinere Theile (300—400 g) der Mischung in enge dünnwandige Cylinder gebracht, welche 10—14 Tage lang in Wasser bei Zimmertemperatur (18°) stehen mussten, bis die Reaktion zu Ende gegangen war, was an dem Aufhören der Entwicklung von Gasbläschen erkannt wurde. In anderen Versuchsreihen wurden die Cylinder später in Wasser von 25—35° gestellt, wobei die Gasentwicklung noch 3—4 Tage lang andauerte. Das Reaktionsprodukt, eine farblose Flüssigkeit mit deutlichem Geruch nach Blausäure wurde mit Wasser

verdünnt, mit Pottasche gesättigt und durch essigsaures Blei fraktionirt gefällt. Zuerst fielen Oxalsäure und eine geringe Menge von Trauben- und Glycerinsäure aus, weiterhin wurden Niederschläge von amorphen Bleisalzen erhalten, aus welchen Schwefelwasserstoff eine krystallinische Säure ausschied, die sich als ein Gemenge von Trauben- und Tartronsäure erwies. Die Trennung der beiden Säuren wurde auf Grundlage des schwer löslichen sauren Kalisalzes der Traubensäure ausgeführt. Ausserdem wurde noch Mesoweinsäure, aus ihrem Calciumsalze ausgeschieden, nachgewiesen. Nach Ansicht des Verfassers geschieht die Bildung der beiden isomeren Weinsäuren bei der Oxydation des Glycerins auf synthetischem Wege auf Rechnung eines Aldehyds und der Blausäure. Um dies zuzugeben braucht man nur anzunehmen, dass in einem bestimmten Stadium der Reaktion ein Theil des Glycerins sich zu  $\text{CH}_2 \cdot \text{OH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{COH}$  oder  $\text{COH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{COOH}$  oxydirt und ein anderer unter Bildung von Blausäure zerfällt. [Die Entstehung von Blausäure aus Glycerin ist zuerst von Huppert beobachtet worden (*Chem. Centralbl.* 1863). Verfasser hat diese Beobachtung bestätigt und die Bildung von Blausäure auch bei der Oxydation des Erythrits und Mannits durch Salpetersäure bewiesen.] Diese Erklärung der Bildung von Trauben- und Mesoweinsäure ist um so wahrscheinlicher, als Synthesen bekannt sind, bei denen beide Säuren gleichzeitig entstehen, z. B. aus Glyoxal und Blausäure. Endlich gelang es noch aus den Oxydationsprodukten eine amorphe, dickflüssige, in Aether unlösliche Säure zu gewinnen, deren nur in heissem Wasser lösliche, amorphe Baryum- und Calciumsalze mit salpetersaurem Silber, essigsaurem Blei, Zink und Cadmium wieder amorphe Niederschläge gaben. Das Silbersalz enthielt 16.70 pCt. C, 2.10 pCt. H und 51.50 pCt. Ag. Die angeführten Eigenschaften unterscheiden die Säure von der Glycerin- und Carbacetoxyssäure und lassen annehmen, dass sie die Zusammensetzung der Zuckersäure  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_8$  besitzt, oder vielleicht ein Gemisch der Zuckersäure mit der Mannitsäure  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7$  ist. Die Bildung von Säuren mit 6 Kohlenstoffatomen im Molekül aus Glycerin kann infolge einer Condensation des, bei der Oxydation entstehenden, Aldehyds vor sich gegangen sein, ganz analog der Bildung des Aldols:



Das direkte Condensationsprodukt muss also die Zusammensetzung einer Glycose besitzen, welche dann bei weiterer Oxydation in die erhaltene Säure übergeht.

Jawein.

Ueber das Dichlorhydrin des Erythrits von S. Przybytek (*Journ. d. russ. phys. chem. Gesellsch.* 1881, 1, 171). Wenn durch

geschmolzenen Erythrit bei einer Temperatur von 120—130° trockner Chlorwasserstoff geleitet wird, so erhält man weisse, federförmige, in Aether lösliche Krystalle von Dichlorhydrin, welches identisch ist mit dem von De Luyves (*Ann. Chim. Phys.* (4), 2, 385) erhaltenen. Der Schmelzpunkt ist 124—125° und nicht 145°. Am ergiebigsten ist die Ausbeute beim Erwärmen von Erythrit mit einem Ueberschuss von, bei 0° gesättigter, Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren bei 120—130°.

Jawein.

Zur Geschichte der Azoderivate des Toluols von Barsilowski (*Journ. d. russ. phys. chem. Gesellsch.* 1881, 1, 450). In Anbetracht seiner mit den Resultaten von Perkin (*diese Berichte* XIII, 1874) nicht übereinstimmenden Versuche (*diese Berichte* XI, 2153) wiederholte Verfasser dieselben unter strenger Einhaltung der Bedingungen von Perkin, wodurch seine früheren Ansichten, — nach welchen die bei der Oxydation des Paratoluidins entstehende krystallinische Verbindung, nach Perkin Triparatolylen-triamin, jedenfalls keine Base, sondern eine beim Auflösen in Säuren sich zersetzende Azoverbindung ist, — nur bestätigt wurden. Die andere krystallinische Base von Perkin, das Tolyltriparatolylen-triamin, konnte Verfasser auch bei den neuen Versuchen unter den Oxydationsprodukten nicht auffinden. Was endlich das Paraazotoluol anbetrifft, so hat Perkin die darauf bezügliche Arbeit von Petriew (*diese Berichte* VI, 556) übersehen.

Jawein.

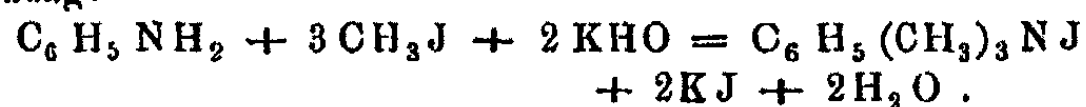
Ueberführung des Krotonylens in Hexamethylbenzol von Almedingen (*Journ. d. russ. phys. chem. Gesellsch.* 1881, 1, 392). Wenn Krotonylen mit Schwefelsäure (3 Th. Säure auf 1 Th. Wasser) bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt wird, so scheidet sich das Hexamethylbenzol  $C_6(CH_3)_6$  als eine weisse, krystallinische Masse aus, die bei 163° schmilzt. Im flüssigen Reaktionsprodukte ist Methyläthylketon aufgefunden worden. Das benutzte Krotonylen war schon früher von Lermontowa bereitet worden, welche aus Pseudobutylbromid  $CH_3 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_3$ , durch Behandeln mit alkoholischem Alkali, erst Pseudokrotylbromid  $C_4H_7Br$  und dann beim Erwärmen des letzteren mit Natriumalkoholat Crotonylen  $C_4H_6$  erhielt.

Jawein.

Ueber einen Cyansäureäther des Borneols von A. Haller (*Compt. rend.* 92, 1511). Bei der Darstellung des Cyancamphers durch Leiten von Cyangas auf das Einwirkungsprodukt von Natrium auf Campher (vergl. *diese Berichte* XII, 374) entsteht als Nebenprodukt Cyansäureborneoläther  $C_{11}H_{19}NO_2 = C_{10}H_{18}O + HCNO$ . Der nach dem Waschen des Reaktionsprodukts mit Wasser und mit Natronlauge bleibende Rückstand wird durch Erhitzen vom Toluol und dem grössten Theil des Camphers befreit und nach dem Erkalten mit

kochendem Wasser ausgezogen. Aus der wässerigen Lösung scheidet sich der Aether in seidenglänzenden Nadeln aus. Denselben Aether erhält man durch Einwirkung von Cyangas auf Borneolnatrium. Er bildet aus Weingeist unkrystallisirt weisse, harte, monosymmetrische Krystalle mit hemiädrischen Flächen (wobei die eine hemiädrische Fläche fast stets auf der linken, äusserst selten auf der rechten Seite des Krystalls auftritt), ist gar nicht in kaltem, etwas in kochendem Wasser, sehr leicht in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform löslich, schmilzt bei ca. 115° und beginnt schon bei Wasserbadtemperatur zu sublimiren. Seine weingeistige Lösung ist rechtsdrehend. Beim Schmelzen mit Kaliumhydrat zersetzt er sich in Camphol, Kohlensäure und Ammoniak, mit der berechneten Menge weingeistiger Kalilauge erhitzt liefert er cyansaures Kali, bei 200—210° spaltet er sich in Borneol und Cyansäure. — (Sollte diese Verbindung  $C_{11}H_{19}NO_2$  nicht Borneolurethan  $C_{10}H_{17}O.CO.NH_2$  sein?) Pinner.

**Ueber die Darstellung des Trimethylphenylammoniumjodids** von A. Pawlinow (*Journ. d. russ. phys. chem. Gesellsch.* 1881, 1, 448). Dasselbe bildet sich bei Benutzung einer wässrigen Lösung von Aetzkali, welche auf Jodmethyl gegossen wird, worauf dann als oberste Schicht noch Anilin zugefügt wird, als einziges Produkt. Die Reaktion beginnt schon beim Zusammenschütteln der drei Schichten und verläuft leicht und schnell entsprechend der Gleichung:



Das Jodür befindet sich im Niederschlage; die Ausbeute desselben erreicht 94 pCt. Um beim Ueberführen des Jodürs in das Hydrat des Trimethylphenylammoniums das theure Silberoxyd zu umgehen, machte Verfasser Versuche mit frischgefälltem Bleisulfat, wobei, in der That, eine doppelte Zersetzung vor sich geht und das Sulfat durch entstehendes Bleijodid gelb wird. Uebrigens gehen nur 45—60 pCt. des Jodürs in das schwefelsaure Salz des Trimethylphenylammoniums über, aus welchem das freie  $C_6H_5(CH_3)_3NHO$  leicht durch Baryumhydroxyd ausgeschieden wird. Bedeutend grösser ist die Ausbeute, wenn, an Stelle des Bleisulfats, Bleioxyd genommen und die Schwefelsäure allmählich zugegossen wird, doch ist es hierbei höchst schwierig den Moment abzapassen, wenn schon genügend Säure zugefügt ist. Jawein.

**Die chemische Natur der Runkelrüben gallerte** von A. Bunge (*Journ. d. russ. phys. chem. Gesellsch.* 1881, 1, 128). Die zur Untersuchung benutzte Runkelrüben gallerte war dem Aussehen nach vollkommen identisch mit der von Scheibler beschriebenen (*Ztschr. f. Rübenzuck.-Ind.* 1874, 309). Nach dem Auswaschen, erst mit Wasser

und dann mit Alkohol, bildete sie fast weisse Körnchen, die zu Pulver gerieben, bei 120—140° getrocknet und dann analysirt wurden. Die erhaltenen Zahlen entsprachen der Formel  $C_6H_{10}O_5$ . In Wasser schwillt das weisse Pulver nur auf, ohne sich dabei zu lösen. Löslich ist es in Alkalien, aus denen es durch Säuren in weissen Flocken wieder gefällt wird. Bei längerem Kochen mit einer wässerigen Lösung von Aetzkali geht die Gallerte in das Dextran von Scheibler über, dessen elementare Zusammensetzung gleichfalls der Formel  $C_6H_{10}O_5$  entspricht. Auch bei der Behandlung mit Mineralsäuren erhält man Dextran. Wird aber dieselbe unter Erwärmen länger fortgesetzt, so entsteht eine zuckerähnliche Substanz, welche die Eigenschaften der Dextrose besitzt. Verfasser zieht aus seiner Untersuchung den Schluss, dass die Runkelrübgallerte zu der Gruppe der Kohlenhydrate  $C_6H_{10}O_5$  gehört und nimmt an, dass sie sich aus dem Zucker bildet, da nach den Untersuchungen von Feltz (*Sucrerie indigène* XI, 207) die Bildung der Gallerte von einer entsprechenden Verminderung der Menge des Zuckers begleitet ist. Jawoin.

### 392. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

Charles Rodolphe Engel in Paris. Verfahren zur Herstellung von Kaliumcarbonat. (D. P. 15218 vom 29. Januar 1881.) In einen Bottich mit einem luftdicht schliessenden Deckel und Schaufelrührwerk bringt man kohlensaures Magnesium und eine wässrige Lösung eines Kalisalzes, Sulfate, Chloride, Carnallit u. s. w. und leitet unter Umrühren Kohlensäure ein, entweder unter atmosphärischem oder unter einem höheren Drucke, bis keine Kohlensäure mehr absorbiert wird. Es bilden sich kleine Krystalle von Kaliummagnesiumcarbonat. Aus der abgezogenen Flüssigkeit setzt sich noch mehr davon ab. Das kohlen saure Doppelsalz wird durch Erwärmen mit oder ohne Wasser in kohlen saure Magnesia und einfach oder doppelt kohlen saures Kali zersetzt. Das Magnesiumcarbonat dient von neuem zu dem Verfahren. Hat man Chlormagnesium, so wird dieses in Salzsäure und Magnesia zersetzt, welche wiederum gebraucht wird.

L. Wuestenhagen in Hecklingen. Verfahren und Apparate zur Verdampfung der Mutterlaugen in der Kalifabrikation. (D. P. 14015 vom 1. Mai 1881.) Die Laugen werden erst in Pfannen vorgewärmt, kommen dann in Dampfkessel und werden schliesslich in Vacuumapparaten bis zur Krystallisation eingedampft. Die aus den

Dampfkesseln sich entwickelnden Dämpfe werden überhitzt und in die Heizkammern der Vacuumapparate geleitet. Die in dieser entstehenden Brühdämpfe werden durch eine Luftpumpe abgezogen und dienen zur Erwärmung der Vorwärmfannen.

Friedr. Benker in Weinfelden, Schweiz. Fabrikation von Schwefelsäure. (Engl. P. 3540 vom 1. September 1880.) Um die Vergeudung von Nitraten und das Entweichen unreducirter salpetriger Säure zu vermeiden, führt der Erfinder vermittelt einer Pumpe, eines Injectors oder dergl. Schwefligsäuregas in den unteren Theil der Bleikammern ein.

Hermann Böckel in Stassfurt. Verfahren zur Verarbeitung von Kainit und anderen schwefelsauren Doppelsalzen des Kaliums und Magnesiums unter Anwendung von Chlorcalcium. (D. P. 14938 vom 5. Februar 1881.) Kainit, Schönit oder ähnliche Doppelsalze des schwefelsauren Kaliums mit schwefelsaurem Magnesium werden mit chlorcalciumhaltigen Laugen behandelt. Von dem sich abscheidenden Gyps wird die Lauge getrennt, welche im wesentlichen Chlorkalium, Chlormagnesium und Chlornatrium enthält und nach bekanntem Verfahren auf ihre Bestandtheile weiter verarbeitet wird.

Dr. C. Scheibler in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Magnesia aus magnesiahaltigem Kalk, Dolomit oder kalkhaltigem Magnesit. (D. P. 14936 vom 1. Januar 1881.) Magnesiahaltiger Kalkstein, Dolomit oder kalkhaltiger Magnesit werden bis zur Austreibung der Kohlensäure gebrannt und in zerkleinertem Zustande mit einer wässerigen Lösung von Zucker oder einer Melassenlösung übergossen und zur Auflösung des Kalks umgerührt. Die Zuckerlösung, beziehungsweise die Melasse, kann zweckmässig 10 bis 15 Volumprocente Zucker (100 bis 150 g im Liter) enthalten. Von der Lösung des kaustischen Kalks in Zuckerlösung wird die Magnesia nebst den Verunreinigungen des Rohmaterials (Kieselerde, Thonerde, Eisenoxyd etc.) durch Decantiren, Filtriren u. s. w. von der Zuckerkalklösung getrennt. Aus der Zuckerkalklösung wird der gelöste Aetzkalk durch Einleiten von Kohlensäure wieder abgeschieden und die regenerirte Zuckerlösung wird von neuem zur Lösung des Aetzkalks aus gebranntem Dolomit etc. verwendet.

J. B. M. Prosper Closson in Paris. Neuerungen an Verfahren zur Gewinnung von Magnesia aus calcinirtem Dolomit. (D. P. 15342 vom 25. Februar 1881; Zusatz zu D. P. 11456 vom 23. October 1879; vergl. diese Berichte XIII, 2009.) Die Zersetzung des Aetzdolomits durch Chlormagnesiumlösung wird durch Zusatz geringer Mengen von Zucker oder Melasse sehr gefördert. Der sich bildende lösliche Zuckerkalk setzt sich mit Chlormagnesium

sofort um zu Chlorcalcium, Magnesia und Zucker, welcher letzterer aus neuen Theilen Dolomit wiederum Kalk löst. Aus der Endflüssigkeit erhält man durch Erhitzen den Zucker in Form von unlöslichem dreibasischen Zuckerkalk, Dies Verfahren gestattet, mit sehr concentrirten Lösungen zu arbeiten.

B. E. R. Newlands in London. Fabrikation von Thon-erdesulfat. (Engl. P. 5287 vom 17. December 1880.) Das Magma von unreinem Aluminiumsulfat wird durch starkes Pressen vom grössten Theil der freien Schwefelsäure und der löslichen Eisensalze befreit.

Cornelius Hessel in Kilburn. Fabrikation von Wasserstoff. (Engl. P. 3584 vom 3. September 1880.) Ein Gemisch von Wasser oder Dampf und Kohlenwasserstoffen wird in glühende Retorten oder Ueberhitzer injicirt. Entweder wird soviel Wasser angewendet, dass der vorhandene Kohlenstoff zu Kohlensäure, oder nur soviel, dass er zu Kohlenoxyd verbrennt. Im letzteren Falle kann das Gemisch von Wasserstoff und Kohlenoxyd mit einer neuen Menge Dampf in einem andern Generator erhitzt werden, um das Kohlenoxyd in Kohlensäure umzuwandeln. Letzteres Gas wird durch Absorption abgeschieden, so dass reines Wasserstoffgas übrig bleibt.

Franz Xaver Brosche Sohn in Prag. Neuerungen in dem Verfahren zur Gewinnung des Stickstoffs der Melassenschlempe, Elutionslauge und des Osmosewassers in Form von Ammoniak. (D. P. 14433 v. 9. Juli 1880.) Die Ueberführung des Stickstoffs der Melassenschlempe in Ammoniak ohne Nebenbildung von Trimethylamin und theerigen Stickstoffverbindungen gelingt fast vollständig, wenn man die eingedampfte Schlempe einer trockenen Destillation über Schlempekohle unterwirft, welche man in feuchtem Zustande mit gelöschtem Kalk vermischt und erwärmt hat. Unter diesen Verhältnissen wird das kohlen-saure und schwefelsaure Kali der Schlempekohle in Aetzkali übergeführt und letzteres wirkt in Verbindung mit dem zugesetzten Kalk als Kalikalk bei der trockenen Destillation weit energischer ammoniakbildend als der Kalk allein. Auf diese Weise werden 60 bis 70 pCt. des in der Melassenschlempe u. s. w. enthaltenen Stickstoffs in Ammoniak übergeführt. Diese Ausbeute wird erhöht, wenn man die durch Kalikalk entwickelten Dämpfe nochmals über Kalikalk oder Natronkalk leitet. Die Zerstörung des Theers und die Ueberführung der stickstoffhaltigen Bestandtheile desselben in Ammoniak kann auch so erfolgen, dass die Dämpfe aus einer Retorte, in welcher die eingedickte Melassenschlempe mit dem Kalikalk geglüht wird, in eine Retorte geleitet werden, in welcher dieselbe Operation eben beendet war.



F. J. Bolton und J. A. Wanklyn in London. Fabrikation künstlichen Düngers. (Engl. P. 5173 vom 10. December 1880.) Der Dünger besteht aus dem Doppelsalz von Calcium- und Ammoniumphosphat. Aus dem Superphosphat des Handels wird eine Lösung des sauren Calciumphosphats hergestellt, diese mit Ammoniakwasser vermischt und das Ganze zur Trockne eingedampft.

John Fred. Parker in Gravelly Hill bei Birmingham. Fabrikation von Leucht- und Heizgas. (Engl. P. 3695 vom 10. September 1880.) Kalkhydrat wird mit 10 bis 12 pCt. Petroleum, Paraffinöl oder den Destillationsölen von Kohle, Bitumen u. s. w. gemischt. Beim Erhitzen dieses Gemisches in Retorten wird ein zu Leucht-, Heiz- und Reductionszwecken geeignetes Gas erhalten, welches keiner Reinigung bedarf.

J. A. Kendall in London. Fabrikation von Benzolderivaten. (Engl. P. 5429 vom 24. December 1880.) Steinkohlengas, welches reich an Benzol ist, wird durch Salpetersäure geleitet um Benzolnitroverbindungen zu liefern.

Philipp Greiff in Frankfurt a. M. Herstellung von Farbstoffen der Rosanilingruppe durch Einwirkung von Nitrobenzylchlorid auf Salze primärer aromatischer Amine bei Gegenwart von Oxydationsmitteln. (D. P. 15120 vom 26. Januar 1881.) Wenn 1 Molekül Nitrobenzylchlorid mit 2 Molekülen schwefelsaurem Anilin oder Toluidin, oder 1 Molekül schwefelsaurem Anilin und 1 Molekül schwefelsaurem Toluidin unter Zusatz von 1 Molekül Eisenchlorid oder einem anderen Oxydationsmittel auf 170 bis 200° C. erhitzt werden, bis eine bronceglänzende Schmelze erhalten wird, so erhält man durch Auflösen dieser Schmelze in Wasser und Reinigung nach bekannten Methoden rothe Farbstoffe der Rosanilingruppe, die in Wasser löslich sind. Wendet man die Sulfosäuren von Anilin, Toluidin und ihren Homologen an, so erhält man Farbstoffe, welche die Sulfosäuregruppe enthalten.

Farbwerke, vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen aus Nitroderivaten des Naphtalins. (D. P. 14954 vom 17. December 1880.) Das Verfahren beruht darauf, aus Monobrom- (Monochlor-) Naphtalin durch energische Nitrirung die Tetranitroverbindung zu erzeugen; in letzterem Product  $[C_{10}H_2(NO_2)_4Br]$  lässt sich das Halogenatom mit Leichtigkeit durch verschiedene Molekülreste (Hydroxyl, Amid, Phenylamid u. s. w.) ersetzen. Aus Monobromnaphtalin werden zunächst Dinitrobromnaphtalin und Isomere dargestellt. Nach dem Reinigen wird das Produkt in die achtfache Menge einer Mischung von gleichen Theilen englischer Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure eingetragen und einige Zeit erwärmt. Von den ent-



standenen isomeren Tetranitromonobromnaphtalinen zeigt das für das folgende Verfahren geeignete eine grössere Löslichkeit in Eisessig, Benzol, Essigäther, Aceton u. s. w. Durch Behandlung mit warmer Sodalösung entsteht das Natriumsalz des Tetranitronaphtols, welches, durch Krystallisation gereinigt, den von dem Erfinder Heliochrysin genannten Farbstoff darstellt. Andere Metallsalze des Tetranitronaphtols können ebenfalls als Farbstoffe verwendet werden. Die aus dem Tetranitromonobromnaphtalin durch Einwirkung von Ammoniak, Anilin und anderen substituirten Ammoniaken entstehenden Substanzen zerfallen mehr oder weniger leicht, analog den Säureamiden, und liefern dabei auch Tetranitronaphtol beziehungsweise dessen Salze.

Fr. Grässler in Cannstadt (Württemberg). Diazotirverfahren und dessen Weiterführung behufs Farbbildung. (D. P. 14950 vom 28. November 1880.) Dieses Verfahren unterscheidet sich von dem bisherigen dadurch, dass keine freie Säure zur Zersetzung des Nitrits, dagegen letzteres als Ammoniumsalz oder in Verbindung mit Ammoniumsalzen angewendet wird. Die Zersetzung erfolgt beim Erwärmen des auf die Faser gebrachten Gemisches. Dies gestattet, sämmtliche zur Bildung von Farbniederschlägen mittelst Combination von Diazoverbindungen mit Naphtolen und Phenolen dienlichen Substanzen unzersetzt in einer Mischung auf die Faser zu bringen und die Farben dann auf dem in der Praxis für andere Farben üblichen Weg des Hängens und Dämpfens zu entwickeln und zu fixiren. Um beispielsweise ein schönes Roth auf Baumwollstoff herzustellen, werden:  $2\frac{1}{2}$  l Wasser, 200 g Stärke oder sonst ein geeignetes Verdickungsmittel, 144 g Betanaphtol, 121 g Xylidin und 69 g Natriumnitrit zu einem homogenen Kleister gekocht. Nach dem Erkalten werden zugegeben und verrührt: 60 bis 100 g Salmiak oder die entsprechende Menge eines anderen Ammoniumsalzes (Nitrat, Acetat, Sulfat u. s. w.). Das Nitrat, sowie der Salmiak können trocken oder in Lösung angewendet werden; letzterer kann bei Anwendung von Ammoniumnitrit ganz oder theilweise in Wegfall kommen; bei Anwendung von Naphtolnatrium (oder sonst einer alkalischen Naphtolösung) setzt man entsprechend mehr Salmiak hinzu. Der Stoff wird mit der Masse imprägnirt oder bedruckt, getrocknet und gedämpft, worauf sich sofort die waschächte, rothe Farbe entwickelt. Bei den Phenolfarben ist es besser, nicht zu dämpfen, dagegen nach dem Hängen in warmem Raum durch eine schwach alkalische Flüssigkeit oder Ammoniakdämpfe zu passiren.

Compagnie industrielle des Procédés Raoul Piétié in Paris. Rectification von Alkohol. (Engl. P. 5245 vom 14. December 1880.) Das Verfahren beruht auf der Thatsache, dass die Unterschiede zwischen der Flüchtigkeit der brenzlichen und fuseligen

Stoffe und der des Alkohols mit der Verminderung des Druckes zunehmen. Das Verfahren liefert 99-grädigen Alkohol.

Thomas Henry Coble und William Gostwick Gard in Dunstable (England). Neuerungen in der Herstellung von Tanninschwarz und dessen Anwendung zu Stiefelwichse, Buchdruckerschwärze u. s. w. (D. P. 14952 vom 5. December 1880. Zusatz-Patent zu No. 11185 vom 4. Februar 1880.) Lederabfälle werden mit Eisensalzen (Eisenchlorid) in der Siedehitze behandelt. Die Masse wird von den anhaftenden Säuren mittelst Abfiltrirens und Auswaschens befreit, getrocknet und gemahlen. Ein Gemisch dieses Tanninschwarz mit Melasse oder Syrup, nicht trocknendem Oel, Theeröl oder Carbolsäure und Wasser dient als Wichse. Das Tanninschwarz ersetzt auch den Russ der Buchdruckerschwärze.

Lehner in Diessen a. Ammersee. Gummi-Ersatzmittel bei der Broncefارbenfabrikation. (D. P. 14953 vom 14. December 1880.) In der Broncefارbenfabrikation wird bisher der grob gestampfte Metallstaub, der Brocat, mit concentrirter Lösung von arabischem Gummi in der Reibmaschine zu Bronze fein gerieben. Jetzt wird an Stelle der Gummilösung eine wässerige Lösung von fünf Theilen Dextrin mit einem Theil Alaun angewendet.

C. Richard in Weissstein. Phonolit-Lack. (D. P. 14958 vom 30. December 1880.) Der „Phonolit-Lack“ ist ein Gemisch von 40 Theilen Harz und 20 Theilen Paraffinöl, mit 40 Theilen Bolus gefärbt, und soll als Anstrich für Pappdächer verwendet werden.

August Bauer in Salzfeln. Verfahren zur Herstellung eines satinirfähigen Anstrichs für Pappen und Papier. (D. P. 14964 vom 13. Januar 1881.) Der Anstrich für Pappen und Papier besteht aus einer Mischung von gebranntem Gyps (Analin) mit Stärkekleister, Ultramarinblau oder einem anderen Farbstoff und unterschwefligsaurem Natron mit Wasser. Durch Zusatz von Gyps wird die Masse weisser, durch Zusatz von Wachs oder Stearin glänzender.

F. J. R. Seaver in Paris. Anstrichmasse. (Engl. P. 5188 vom 11. December 1880.) Die Anstrichmasse wirkt auf Thiere und Pflanzen zerstörend. Dieselbe besteht aus Kupfervitriol, Traubenzucker, Kaliumcarbonat, Carbolsäure und Oel.

Eduard Thorn in Hamburg. Analytischer Extractionsapparat. (D. P. 14523 vom 17. October 1880.) Auf einem Kochgefäß sitzt ein Trichter mit einer Auskerbung, auf diesem wiederum ein Cylinder durch dessen Boden eine Kugelhöhle mit zwei Kugeln geht. Dieser Cylinder bildet einen Kühlapparat. In das Kochgefäß kommt das Lösungsmittel, in den Trichter das gewogene Filter mit

Substanz. Die Dämpfe der siedenden Flüssigkeit werden in den Kugeln condensirt und fließen durch den Trichter zurück. Schliesst man zuletzt die Kugelhöhre, wenn sie mit Extractionsflüssigkeit gefüllt ist, so kann diese nicht mehr zu dem Extract zurückfließen.

John Storer in Glasgow. Apparat zur Behandlung von Flüssigkeiten mit Gasen oder Dämpfen. (D. P. 14900 vom 21. December 1880.) In dem verticalen cylindrischen Flüssigkeitsbehälter ist axial ein zweiter, oben und unten offener Cylinder angebracht, bis zu dessen oberem Rande die Flüssigkeit reicht. Innerhalb des Cylinders befindet sich eine mit Schraubenflügeln besetzte Welle, durch deren rasche Rotation (1400 bis 1500 Umdrehungen in der Minute) die Flüssigkeit diesen Cylinder rasch durchströmt und dabei Luft oder andere Gase ansaugt und sich innig damit vermischt. Die Gase können durch besondere Röhren in die Nähe der Flügelwelle geleitet werden. Wenn der innere Cylinder durch eine Tauchglocke überdeckt wird, so dass zwischen den betreffenden Wandungen noch Raum für die Circulation der Flüssigkeit bleibt, so kann man die nicht absorbirte Luft u. s. w. ableiten. Der Apparat kann auch horizontal angeordnet werden.

Paul Casamajor und Ch. H. Senff in New-York. Neuerungen an Filtrirapparaten. (D. P. 14937 v. 1. Februar 1881.) Das Filtrirmedium besteht aus einzelnen Blättern, welche nach und nach, im Maasse als sie verstopft sind, abgezogen und gereinigt werden. Statt dessen können auch in einander geschobene Cylinder benutzt werden. Vornehmlich wird aber folgender Apparat empfohlen. In den Wandungen des mit der Filtrirflüssigkeit gefüllten Behälters ist ein durchlöcherter Cylinder dicht gelagert, auf welchen Filtertuch gewickelt ist. Die hohle Axe des Cylinders steht mit einer Saugpumpe in Verbindung, welche die filtrirte Flüssigkeit absaugt. Beim Filtriren wird das Tuch abgewickelt, so dass die Flüssigkeit immer mit reinen Oberflächen in Berührung kommt. Das Filtertuch passirt erst zwei Druckwalzen, durch welche die Flüssigkeit und ein Theil der abgesetzten festen Stoffe abgepresst werden, und wird dann auf einen durchlöcherter Cylinder gewickelt, der sich in einem zweiten Behälter befindet. Durch die hohle Axe des Cylinders wird Wasser gepresst, welches das Filtertuch reinigt.

---

Nächste Sitzung: Montag, 10. October 1881 im Saale der Bauakademie am Schinkelplatz.

## Berichtigungen:

Jahrgang XIV, No. 1, S. 31, Z. 17 v. u. lies:	„zu Salzen“ statt „Salzen“.
- - - 1, - 32, Z. 16 v. o. lies:	„+ 117.6“ statt „- 117.6“.
- - - 1, - 33, Z. 10 v. u. lies:	„63.04“ statt „63.64“.
- - - 1, - 34, Z. 9 v. u. lies:	„derselbe Factor“ statt „dieselbe Formel“.
- - - 1, - 34, Z. 6 v. u. lies:	„8.8.4“ statt „8.4“.
- - - 1, - 43, Z. 12 v. o. lies:	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\   \\ \text{OH} \end{array}$ u. s. w. statt Orthoxylenol
- - - 2, - 136, Z. 8 v. u. lies:	„518.5“ statt „519.5“.
- - - 2, - 138, Z. 7 v. o. lies:	„20.18.5“ statt „20.1.85“.
- - - 2, - 138, Z. 2 v. u. lies:	„378“ statt „278“.
- - - 2, - 159, Z. 28 v. o. lies:	„100“ statt „101“.
- - - 2, - 206, Z. 12 v. o. lies:	„in (meistens 2procentigen) Chloroformlösungen“ statt „(meistens in 2procentigen Chloroformlösungen)“.
- - - 6, - 811, Z. 19 v. o. lies:	„nicht nur“ statt „nicht“.
- - - 6, - 811, Z. 24 v. o. lies:	„10 × 8.42 und 6 × 8.39“ statt „10 + 8.42 und 6 + 8.39“.
- - - 12, - 1488, Z. 2 v. o. lies:	„C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> “ statt „C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> SO“.
- - - 12, - 1556, Z. 34 v. o. lies:	„68,326“ statt „18,326“.
- - - 13, - 1648, Z. 7 v. u. lies:	„Unterschuss“ statt „Ueberschuss“.
- - - 13, - 1649, Z. 16 v. o. lies:	„Natronhydrat“ statt „Natronlauge“.
- - - 13, - 1649, Z. 5 v. u. lies:	„[α] <sub>D</sub> = 56.84“ statt „[α] <sub>D</sub> + 56.84“.
- - - 13, - 1650, Z. 5 v. u. lies:	„56.8 × 8.42“ statt „56.8 = 8.42“.
- - - 13, - 1653, Z. 7 v. o. lies:	„- 0.07“ statt „+ 0.07“.
- - - 13, - 1653, Z. 4 v. u. lies:	„0.23“ statt „0.25“.
- - - 13, - 1655, Z. 16 v. o. und Z. 4 v. u. lies:	„1 dm“ statt „10 dm“.
- - - 13, - 1655, Z. 21—28	gehören zur folgenden Seite und sind unmittelbar nach der ersten Tabelle einzufügen.
- - - 13, - 1667, Z. 12 v. o. lies:	„C. v. Hauer“ statt „C. v. Bauer“.
- - - 13, - 1720, Z. 15 v. o. lies:	„H. Haensel“ statt „H. Hensel“.

## Sitzung vom 10. October 1881.

Vorsitzender: Hr. A. Geyger.

Der Vorsitzende begrüsst die in der Sitzung anwesenden auswärtigen Mitglieder, die HHrn. Prof. Lippmann aus Wien und Harding aus Californien, und theilt sodann mit, dass die Gesellschaft wiederum herbe Verluste zu beklagen habe; am 10. August sei der, vielen der Anwesenden durch seine mehrjährige Thätigkeit im Berliner Universitäts-Laboratorium bekannte Dr. G. Magatti auf einer Erholungsreise in Palermo, und am 18. desselben Monats zu Warschau der Professor und Staatsrath Alexander Popoff verschieden.

Die Versammlung erhebt sich zu Ehren der Verstorbenen von den Sitzen.

Der unterzeichnete Schriftführer nimmt Veranlassung, der Versammlung mitzutheilen, dass Hr. Rudolf Virchow im October dieses Jahres seinen 60. Geburtstag und den Abschluss einer 25jährigen Lehrthätigkeit an hiesiger Universität feiere, und dass eine Anzahl von Freunden und Verehrern des berühmten Forschers zusammengetreten sei, um zur Erinnerung daran unter dem Namen „Rudolf Virchow - Stiftung“ eine der Förderung wissenschaftlicher Forschungen dienende Stiftung zu begründen. Redner ersucht die Mitglieder der Gesellschaft, durch recht zahlreiche Beiträge sich an der Votirung dieser Stiftung zu betheiligen.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Alexis Forel, Paris;  
Dr. Charles O. Curtmann, Professor, St. Louis Mo.;  
Georg Schüler, Berlin SO;  
Paul Fueter, Burgdorf, Canton Bern;  
Dr. Frdr. Stengel, Assistent, Aachen;

Karl Lipps,  
 Rud. Worms,  
 Oscar Müller,  
 Leo Gottstein, } Strassburg i./E.;  
 Gregor Lurié, Karlsruhe;  
 Dr. Ludwig Arendt, Berlin;  
 Herbert C. Torrey, New-York;  
 Alexander Bliesner, Charkow, Russland.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

J. Lewis Howe, Göttingen (durch P. Jannasch und C. Stünkel);  
 Dr. H. S. Pattinson, Newcastle-upon-Tine (durch G. Lunge und K. Heumann);  
 Feodor Just, Rochlitz i./S. (durch A. Hantzsch und A. Goldberg);  
 A. Studer, { Blackley near Manchester (durch J. Rosicki  
 E. Eugster, { und C. Chojnacki);  
 August Harding, Freiberg in Sachsen (durch Eugen Sell und P. Koppe).  
 Dr. J. Reinke, Professor, Göttingen (durch B. Tollens und H. Wichelhaus).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

880. Clarke, Frank Wigglesworth. A Report on the teaching of chemistry and physics in the United States. [Circulars of the Bureau of Education, No. 6—1880.] Washington 1881. (Vom Bureau of Education.)  
 878. Fischer. Die chemische Verwandtschaft. [Lyceum zu Strassburg, Beilage zum Programm 1881.] Strassburg 1881. (Verf.)  
 879. Goppelsroeder, Fréd. Premiers résultats des études sur la formation des matières colorantes par voie électro-chimique. Mulhouse 1881. (Verf.)  
 880. Hiortdahl, Th. Krystallographisk-chemiske Undersøgelser. Christiania 1881. (Verf.)  
 1189. Bötsch, Konrad. Unvollständige Verbrennung von Gasen. Inaug.-Diss. Tübingen 1881. (Verf.)  
 1190. Casali, Adolfo. Sugli acidi e sali biliari nelle ricerche chimico-tossicologiche e sulla natura chimica delle ptomaine del Selmi. Ferrara 1881. Sep.-Abdr. (Verf.)  
 1191. Clarke, F. W. Some double and triple oxalates containing chromium. Sep.-Abdr. (Verf.)  
 1192. Grunmach, Leo. Ueber die elektromagnetische Drehung der Polarisations-ebene der strahlenden Wärme in festen und flüssigen Körpern. Berlin 1881. (Verf.)  
 1193. Lichtenstein, Ludolf. Ueber die Produkte der trocknen Destillation von schleimsauren aromatischen Aminen. Inaug.-Diss. Cöthen 1881. (Verf.)

1194. Loew, Oscar und Thomas Bokorny. Die chemische Ursache des Lebens theoretisch und experimentell nachgewiesen. München 1881. (Verf.)
1195. Petersen, Th. Untersuchungen über die Grünsteine. III. Zur Kenntniss des Melaphyrs. Sep.-Abdr. (Verf.)
1196. Remsen, Ira. Chemical action in a magnetic field. Sep.-Abdr. (Verf.)
1197. Roderburg, F. La chimie moderne et la théorie de l'unité de la matière des forces. Sep.-Abdr. (Verf.)
1198. Sapper, Eugen. Ueber die Einwirkung der Halogenwasserstoffe auf zusammengesetzte Aether. Inaug.-Diss. Stuttgart. (Verf.)
1199. Schulze, Hans und Alfred Stelzner. Ueber die Umwandlung der Destillationsgefäße der Zinköfen in Zinkspinell und Tridymit. Stuttgart 1881. Sep.-Abdr. (Verf.)
1200. von Siemlenski, Johann J. Ueber einige Phenanthrenderivate. Inaug.-Diss. Dresden 1881. (Verf.)

Vom American Institute of Mining Engineers:

1201. Proceedings of the Virginia meeting, May 1881.
1202. Ashburner, Chas. A. New method of mapping the anthracite coal fields of Pennsylvania.
1203. — Brazos coal field, Texas.
1204. Chance, H. M. The carbonic acid gas process at the Kehley Run Colliery fire.
1205. Clark, Ellis jr. Ore dressing and smelting at Příbram, Bohemia.
1206. Gordon, F. W. The Whitwell firebrick hot-blast stove, and its recent improvements.
1207. Hunt, T. Sterry. The hydrometallurgy of copper and its separation from the previous metals.
1208. Reese, Jacob. Burnishing and ductilizing steel.
1209. Stutz, S. Coal washing.

Der Schriftführer  
A. Pinner.

Der Vorsitzende  
A. Geyger.

## Mittheilungen.

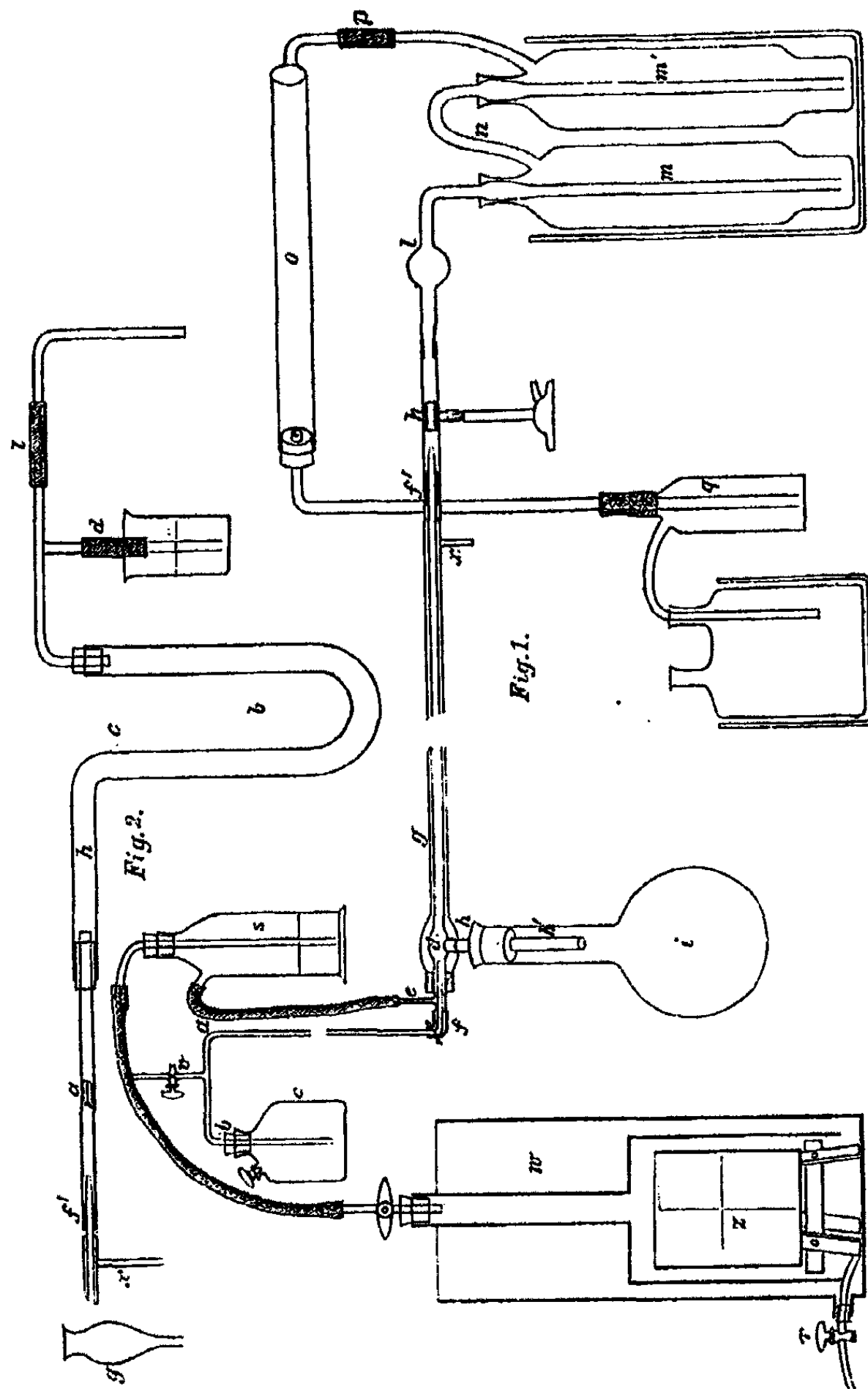
393. August Harding: Ueber die Darstellung und Anwendung der Bromwasserstoffsäure in Laboratorien.

[Mittheilung aus dem Chemischen Universitätslaboratorium von Californien.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Als ich eines Vorschlages des Hrn. Prof. Rising zu Folge mich an einer von ihm projektirten Arbeit über das Verhalten von Bromverbindungen betheiligte, unternahm ich es, eine Quantität Bromwasserstoffsäure zu diesem Zweck darzustellen. Da aber alle bis jetzt angewandten Methoden umständlich und kostspielig sind, so lag die Möglichkeit vor, ein einfaches Verfahren auf das bekannte Verhalten

des Broms und Wasserstoffs, wenn man dieselben zusammen durch ein glühendes Rohr leitet, zu begründen. Ich bin dabei auf folgendes Verfahren gekommen.



a, Figur 1, ist ein von a bis b 80 cm langes Thermometerrohr, welches man so wählt, dass 250 bis 500 g Brom in der Stunde hin-



durchlaufen können. Oben ist es 2 mal rechtwinklig gebogen und tritt durch den aus Speckstein bestehenden Stopfen *b* bis auf den Boden der das Brom enthaltenden Flasche *c*. *a* ist bei *f* wieder rechtwinklig gebogen und tritt bis an die Kugel *d* in das Rohr *f* ein und ist mit diesem durch ein Kautschukrohr verbunden.

Das Rohr *f* ist 1 m lang, von 7 mm Weite und an dem Ende rechts bis auf 4 mm verjüngt; bei *d* ist es zu einer in die Länge gezogenen Kugel von 25 mm Durchmesser geblasen; von *d* links hat es 15 mm Weite und 10 cm Länge und trägt das seitliche Rohr *e*. *g* ist ein das Rohr *f* frei umgebendes mit diesem an beiden Enden durch Kork verbundenes Rohr, wie aus der Figur ersichtlich ist; bei *h* trägt es ein in den Kolben *i* reichendes Rohr *h'*. *k* ist ein 12 mm weites und 14 cm langes Platinrohr, welches man sich dadurch herstellen kann, dass man dünnes Platinblech um ein Porzellanrohr legt, eine Stichelampe darauf bringt und mit einem kleinen Hammer bearbeitet; in seiner Mitte trägt *k* eine aus dünnem Platinblech bestehende Spirale. Bei *f'* ist das Platinrohr auf ein nach einem Ende verjüngtes kurzes Glasrohr gesteckt, welches mit dem Rohre *f* durch Gips festcementirt ist, das andere Ende ist auf das Kugelrohr *l* fest aufgeschoben. Man erhält so eine dichte Verbindung mit den beiden Glasröhren. Das Kugelrohr *l* ist in die 1 L fassende dünnwandige Flasche *m* fest eingeschliften; desgleichen das Rohr *n* in *m'*. *o* ist ein 40 mm weites und 1.25 m langes mit Antimon gefülltes Rohr, und ist bei *p* mit der Flasche *m'* durch ein Kautschukrohr verbunden; am anderen Ende trägt es das in die Waschflasche *q* reichende Rohr. *w* ist ein aus Blei verfertigter 70 cm hoher und 25 cm weiter Wasserstoffapparat. Zum Ablassen der sich bildenden Zinklösung dient der Hahn *r*. Am zweckmässigsten wendet man gewalztes Zink an.

Will man nun den Apparat in Thätigkeit setzen, so bringt man das Wasser in dem Kolben *i* zum Kochen, sodass der Dampf aus dem seitlichen Rohre *e* entweicht. Man lässt nun aus dem Apparat *w* Wasserstoff durch die Schwefelsäure enthaltende Waschflasche *s* und durch das Rohr *e* streichen. Hat man die Luft aus dem ganzen Apparat getrieben, so erhitzt man das Platinrohr bei der Spirale zum Glühen, bläst dann mittels eines Kautschukschlauches in die Flasche *c*, so dass Brom in die Röhre *a* übersteigt. Sobald das Brom in die Kugel *d* läuft, verdampft es und geht mit dem Wasserstoff gemengt in die Platinröhre *k* über, wo sich beide verbinden. Man regulirt nun den Wasserstoffstrom so, dass kein Bromdampf in der Kugel *l* sichtbar ist. Hat man einen zu grossen Ueberschuss von Wasserstoff, so kann man das an der unvollkommenen Absorption des Gases in den Absorptionsflaschen erkennen. Man muss besonders darauf achten, dass man im Anfange keinen zu starken Wasserstoffstrom hat, weil bei einem zu grossen Ueberschusse die Verbindung sehr leicht

nicht eintritt und das Brom in die Waschflaschen übergeführt wird. Die Waschflaschen *mm'* enthalten in ihrem unteren eingeeengten Theile etwas Wasser, welches, wenn es mit Bromwasserstoff gesättigt ist, einen etwaigen Ueberschuss an Brom zurückhält; dieselben müssen auch durch einen Wasserstrom gekühlt werden, damit das Gas abgekühlt mit dem Antimon in Berührung kommt, weil sich sonst leicht Bromantimon verflüchtigt. Das Antimon dient dazu, überschüssiges Brom zu binden. Es eignet sich vortrefflich zu diesem Zweck, da es nicht von der gasförmigen Bromwasserstoffsäure angegriffen wird, aber das freie Brom lebhaft bindet. Will man nun die Arbeit unterbrechen, so öffnet man den Hahn *v* und dreht später den Wasserstoff ab.

Man kann mit einem Apparat von den angegebenen Dimensionen leicht 1 kg concentrirte Säure in der Stunde darstellen.

Für fabrikmässige Produktion lässt sich der Apparat natürlich nach Belieben vergrössern und modificiren. Man hat hauptsächlich darauf zu sehen, dass der Bromdampf nur an einer Stelle mit dem Wasserstoff zusammentrifft und dass die Temperatur nicht bis zur Verbrennungswärme erhöht wird, bis die Gase vollständig gemengt sind.

Auch lässt sich der Apparat vortrefflich zur Darstellung der Bromwasserstoffsäure bei Vorlesungen verwenden. Man kürzt das Rohr *f* um die Hälfte ab und verbindet bei *f'* das Glasrohr *a* (Fig. 2) mittels Kautschuk mit dem Rohr *f*, und füllt das U-Rohr *b* bis *c* mit Antimon. Das Zuleitungsrohr für das Brom nimmt man 60 cm lang mit einem Trichter *g*, welcher hinreichend Brom enthalten kann. Man regulirt den Wasserstoffstrom so, dass das Rohr *h* etwas freies Brom enthält, welches von dem Antimon zurückgehalten wird. Man erhält so reines Bromwasserstoffgas.

Man wendet bei Vorlesungsversuchen vortheilhafter Weise statt des Platinrohres ein Glasrohr an, weil dadurch die Verbrennung sichtbar wird.

Bei den jetzigen Preisen des Broms in den Vereinigten Staaten (35 bis 40 Cents pro Pfund) würden die Auslagen nur  $\frac{1}{4}$  des jetzt von den Fabrikanten geforderten Preises sein.

Das käufliche Brom enthält bekanntlich mehr oder weniger organische Substanz, welche man entfernen muss, wenn man reine Säure erhalten will. Dies lässt sich dadurch erreichen, dass man den Bromdampf über glühende Metalloxyde leitet, welche von Brom allein nicht zersetzt werden, aber in Gegenwart von Kohlenstoff in Kohlenoxyd und Brommetall zerfallen.

Manganoxyd eignet sich vortrefflich für diesen Zweck.

Die Bromwasserstoffsäure besitzt Eigenschaften, welche sie zu einem werthvollen Reagens im chemischen Laboratorium macht. Sie löst schon bei mässiger Concentration alle künstlichen, sowie alle in der Natur vorkommenden einfachen Schwefelmetalle auf. Quecksilber, Kupfer und Blei werden unter lebhafter Wasserstoffentwicklung aufgelöst. Die concentrirte Säure löst ganz bedeutende Mengen schwefelsaures Blei auf und scheidet bei der Verdünnung mit Wasser Bromblei aus. Auch lässt sich die Bromwasserstoffsäure vortheilhaft zur Bestimmung des Schwefels anwenden. Dieses Verfahren beruht auf der Thatsache, dass der Schwefel vollständig in Schwefelwasserstoff übergeführt wird, wenn ein Schwefelmetall oder freier Schwefel in Gegenwart von amalgamirten Kupferstückchen mit Bromwasserstoffsäure behandelt wird. Wenn man nun den so entwickelten Schwefelwasserstoff durch Wasser leitet, um etwa mitübergegangene Bromwasserstoffsäure zurückzuhalten, und ihn dann mit Chlorcalcium trocknet, so kann man, wie bei der Kohlensäure, ihn direkt durch Natronkalk absorbiren und wiegen. Allerdings bleiben dabei Kohlensäure haltige Substanzen ausgeschlossen. Dieses Verhalten der höheren Schwefelmetalle ist wohl dadurch zu erklären, dass der an dem Quecksilber entwickelte Wasserstoff darnach strebt, sich mit dem Schwefel zu verbinden.

Man bedient sich des umstehenden Apparates Figur 3. *a* ist das Entwicklungsrohr und hat von dem seitlichen Röhrchen *b* bis unten 70mm Länge und 27 mm Weite, und von *f* bis *c* 180mm Länge und 15mm Weite. Bei *c* ist das Kugelrohr *d* in *a* eingeschliffen, sowie auch bei *g* in das Chlorcalciumrohr *m*. Das Absorptionsrohr *n* trägt auf dem einen Schenkel den Hahn *h* und auf dem andern den hohlen Stopfen *k*. Man wählt es möglichst leicht, sodass, wenn es mit Natronkalk und Chlorcalcium gefüllt ist, nicht über 80g wiegt. Man kann auch zweckmässig den Hahn bei *w* durch einen Schliff aufsetzen. Dieses würde das Entfernen des sich bildenden Schwefelnatronkalks erleichtern, welches jetzt mittels Chlorwasserstoffsäure geschehen muss. Man füllt jetzt *n* von *w* bis *x* mit Natronkalk und von *x* bis *y* mit ziemlich feinem Chlorcalcium und auf dieses stopft man Baumwolle; desgleichen bringt man auch bei *i* in die Chlorcalciumröhre *m* Baumwolle. Hat man nun das Rohr *n* in der angegebenen Weise gefüllt, so lässt man einen durch Schwefelsäure geleiteten Wasserstoffstrom  $\frac{1}{2}$  Stunde hindurchstreichen, schliesst dann den Stopfen *k* und hierauf den Hahn *h* und wiegt nun das Rohr. Dass der Stopfen und Hahn gut geschmiert sein müssen, versteht sich von selbst.

Das Rohr kann so zu 8—12 Bestimmungen dienen, weil man das Vorschreiten des Schwefels genau beobachten kann.

Das amalgamirte Kupfer stellt man sich dadurch her, dass man etwa 4 mm starken Kupferdraht in Stücke von 6 bis 7 mm Länge

schneidet, dieselben mit Salpetersäure reinigt und mit Quecksilber in Berührung bringt.

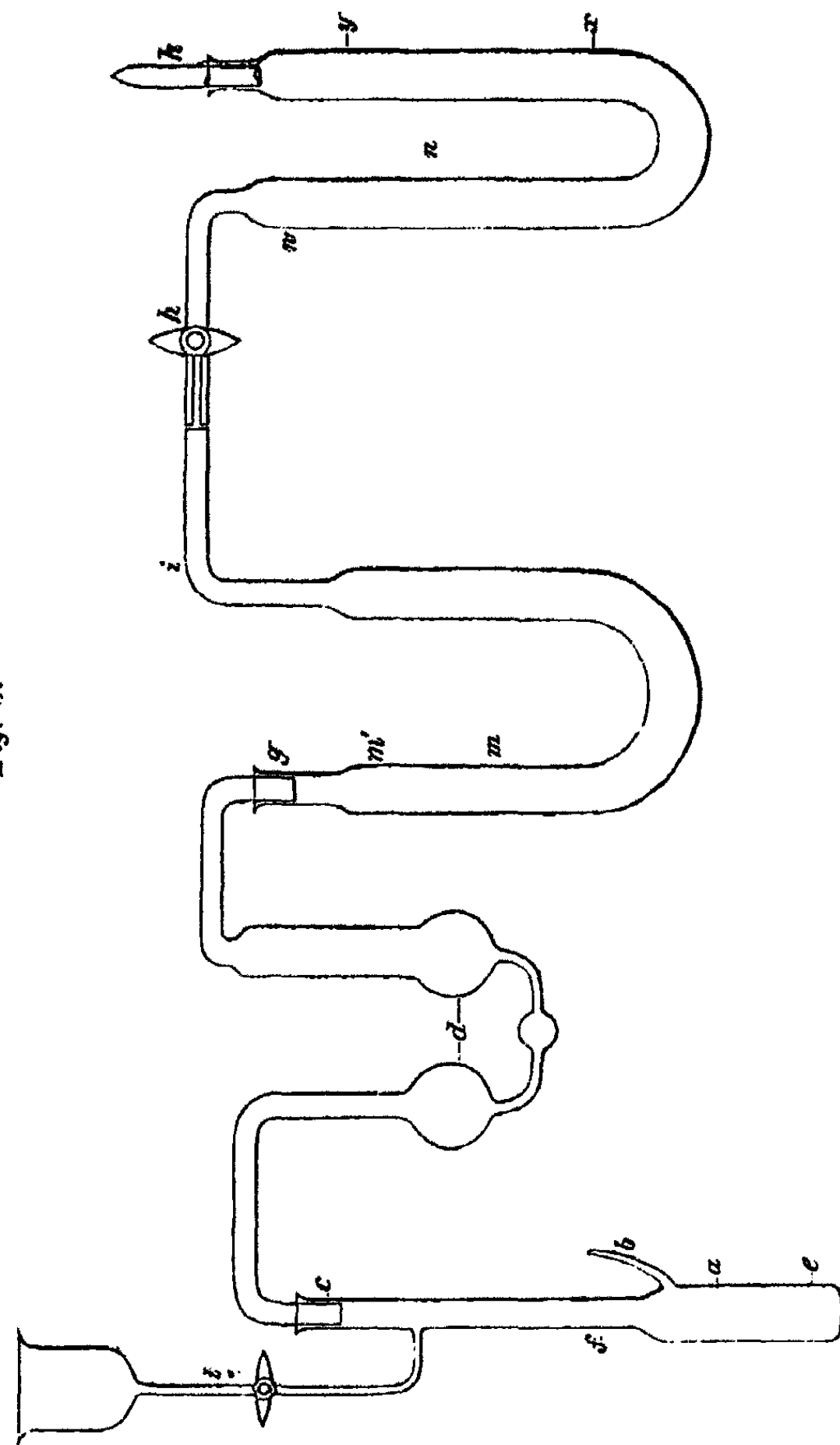


Fig. 3.

Man verfertigt sich nun aus Stanniol kleine Cylinder von 6 mm Weite, wie es bei der quantitativen Löhrohrprobe angegeben ist.

Diese werden gewogen und die fein zerkleinerte Probe mittels einer Kapsel hineingegeben, dann oben zgedrückt und wieder gewogen.

Hat man nun das Rohr *m* mit Chlorcalcium gefüllt, wobei man von *m* bis *m'* möglichst grobe Stückchen nimmt, und auch das Kugelrohr bis *d* mit Wasser gefüllt, so füllt man mit den amalgamirten Kupferstückchen das Entwicklungsrohr *a* bis *e* an, wirft nun die gewogene Probe hinein und füllt das Rohr bis *f* mit amalgamirten Kupferstückchen. Nun ist darauf zu sehen, dass das Quecksilber den Boden der Röhre vollständig bedeckt; dies ist immer der Fall, wenn die Kupferstückchen gut mit Quecksilber getränkt sind. Man verhindert dadurch, dass sich Theilchen der Probe auf dem Boden absetzen. In diesem Falle würden die Theilchen ausser Berührung mit dem Quecksilber kommen oder von später herabfliessendem Quecksilber bedeckt werden und so der Einwirkung der Säure entzogen werden. Jetzt wird das Röhren *b* mittels eines dünnen Kautschukschlauches mit einem Wasserstoffapparat verbunden und man lässt einen Wasserstoffstrom 20 bis 30 Minuten lang durch den ganzen Apparat streichen, wobei man das Wasser in den Kugeln *d* erwärmt, um alle Luft auszutreiben. Nun verbindet man die Röhren *m* und *n* mit einem guten Kautschukschlauch, öffnet dann den Hahn *h*, und dann lockert man den Stopfen *k*, so dass der Wasserstoff eben durchstreichen kann. Man lässt nun durch den Hahn *t* concentrirte Bromwasserstoffsäure in das Entwicklungsrohr fliessen, aber so, dass sie den Punkt *a* nicht übersteigt. Darauf ist besonders zu achten. Denn nimmt man zu viel Säure, so können leicht von den in der Flüssigkeit schwebenden Theilchen der Probe in das Röhren *f* gelangen, wo sie dem Einfluss des nascirenden Wasserstoffs und der Säure entzogen werden.

Man erwärmt nun vorsichtig mit der Lampe, so dass man eine mässige Wasserstoffentwicklung erhält. Das Stanniol löst sich schnell auf, dass nach kurzer Zeit das feine Probemehl durch die ganze Flüssigkeit verbreitet ist.

Bleiglanz und Zinkblende erfordern nur einige Minuten zu ihrer Auflösung; Schwefelkies, Kupferkies und Fahlerz 15 bis 20 Minuten. Ist die Auflösung vollständig, so lässt man noch etwas Säure einlaufen und kocht dann lebhaft auf, um allen Schwefelwasserstoff auszutreiben. Jetzt kocht man auch das Wasser in *d* und lässt dann den Wasserstoffstrom noch 15 bis 20 Minuten durchstreichen; dann verstärkt man den Wasserstoffstrom für einige Augenblicke und schliesst den Stopfen *k*, hierauf den Hahn *h* und wiegt schliesslich das Rohr.

Aus der Differenz der beiden Wägungen erhält man den entwickelten Schwefelwasserstoff. Es ist nothwendig, das amalgamirte Kupfer auch bei solchen Schwefelmetallen anzuwenden, welche von der Säure allein aufgelöst werden; denn sollte Schwefel durch oxy-

dirende Substanzen, wie Eisenbromid, frei werden, so würde dieser durch das amalgamirte Kupfer wieder in Schwefelwasserstoff übergeführt werden.

Ich erhielt folgende Resultate:

Zahl der Versuche	Bleiglanz	Zinkblende	Kupferkies	Kupferkies	Schwefelkies
1.	13.27 pCt.	33.15 pCt.	39.25 pCt.	36.28 pCt.	59.05 pCt.
2.	13.27 -	33.23 -	39.22 -	36.48 -	51.80 -
3.	13.25 -	33.18 -	39.58 -	36.21 -	51.93 -
4.	13.36 -	33.15 -	39.66 -	36.45 -	51.93 -
5.	13.33 -	—	39.31 -	—	51.93 -
6.	13.27 -	—	—	—	—

Bei Fahlerz erhielt ich Resultate, welche im äussersten Falle um 0.2 bis 0.3 pCt. differirten; die Daten sind mir aber abhanden gekommen.

Die Zeit für eine Bestimmung beträgt  $1\frac{1}{2}$  bis 2 Stunden. Hat man aber eine grosse Anzahl Bestimmungen zu machen, so kann man 2 oder 3 Apparate zugleich in Betrieb setzen und 12 bis 15 Bestimmungen an einem Tage ausführen.

Man kann auch die Bromwasserstoffsäure zur qualitativen Bestimmung von geringen Mengen Arsen und Antimon im Blei anwenden. Man walzt oder hämmert das Blei zu möglichst dünnen Blättchen, bringt dieselben in einen kleinen Kolben, setzt Bromwasserstoffsäure zu, und leitet den sich entwickelnden Antimonwasserstoff und Antimonwasserstoff durch ein an einer Stelle erhitztes Rohr nach der Methode von Marsh. Auch lässt es sich erwarten, dass man geringe Mengen Arsen im Kupfer und in Kupfererzen nachweisen kann.

Ueber diesen Punkt werde ich noch eingehende Versuche anstellen. —

394. L. Lichtenstein: Ueber die Produkte der trocknen  
Destillation von schleimsauren aromatischen Aminen.

[Schlussmittheilung.]

(Eingegangen am 30. August; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im April dieses Jahres habe ich unter gleichem Titel in diesen Berichten<sup>1)</sup> eine vorläufige Mittheilung veröffentlicht, an welche sich meine heutige anschliesst.

Zunächst will ich bemerken, dass mir für die Verbindung  $C_4H_4NC_7H_7$  der Name Toluylpyrrol geeigneter erscheint, weil doch ein Toluidinsalz die Muttersubstanz dieser Verbindung ist. Für die beiden Verbindungen  $C_{16}H_{14}N_2$  und  $C_{18}H_{18}N_2$  habe ich sodann die Namen Tetroldianil und Tetrolditolil gewählt, der in der vorläufigen Mittheilung entwickelten Ansicht zufolge, nach welcher diese beiden Körper als Derivate des hypothetischen Kohlenwasserstoffs Tetrol,  $C_4H_4$ , aufgefasst werden können, an den sich zweimal das Radikal Anil ( $C_6H_5N$ ) beziehungsweise Tolil ( $C_7H_7N$ ) angelagert hat.

Was das Oxydationsprodukt des Tetrolditolils betrifft, welches man auf die in jener Mittheilung angegebenen Weise durch Behandlung mit einem Chromsäuregemisch erhält, so erwies sich bei der Analyse die merkwürdige Thatsache, dass nur ein Stickstoffatom dem bei dieser Operation hervorgehenden Körper erhalten blieb, denn dieselbe ergab die Formel  $C_{18}H_{19}NO$ , eine Thatsache, für die ich heute noch keine Erklärung zu geben vermag.

Ueberhaupt sind die Oxydationsprodukte dieser Verbindungen die unbeständigsten von allen daraus dargestellten Körpern; ein Präparat, welches vor circa 8 Wochen dargestellt wurde und damals eine schneeweisse Farbe besass, hat heute eine ganz unansehnliche Lehmfarbe angenommen.

Einige neuere Analysen des Produktes der Einwirkung von primärem Ammoniumsulfid auf bromirtes Tetrolditolil haben einen etwas niedrigeren Wasserstoffgehalt ergeben, so dass ich die Formel



für richtiger als die zuerst gegebene  $C_{18}H_{12}N_2Br_6S_2O_2$  halte, besonders deshalb, weil hiernach zweimal 2 Bromatome auch die Gruppe SO vertreten sind. Wenn auch dies den ganzen Vorgang durchaus nicht erklärt, so kann man auf diese Weise wenigstens die vertretenen Werthigkeiten in Einklang bringen.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

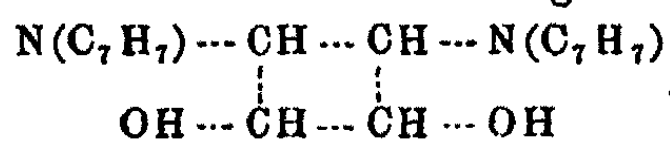
<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 938.

	Gefunden				Berechnet für $C_{18}H_{22}N_2O_2$			
C	26.00	26.07	—	—	—	—	—	26.08 pCt.
H	1.01	1.10	—	—	—	—	—	0.96 -
Br	—	—	58.07	58.10	—	—	—	57.97 -
N	—	—	—	—	3.31	3.32	—	3.38 -
S	—	—	—	—	—	7.94	7.96	7.73 -
O	—	—	—	—	—	—	—	3.86 -

Bei Gelegenheit der Darstellung einer grösseren Menge der Destillationsprodukte des schleimsauren Toluidins gelangte ich zu einer geringen Menge eines Körpers, aus dem das Tetrolditolil durch einfache Wasserabspaltung wahrscheinlich hervorgeht. An den oberen Theilen der Retorte setzte sich bei der Destillation ein Aggregat von feinen, weissen, verfilzten Nadeln ab, welches sich in Alkohol, Aether, Benzin und Benzol als unlöslich erwies, und daher bei der Verarbeitung der Destillationsprodukte zurückblieb. Es bedurfte jedoch der Verarbeitung von circa  $1\frac{1}{2}$  Kilo schleimsauren Toluidins, um von diesem Körper 15 g zu erhalten, weshalb eine eingehende Untersuchung unterbleiben musste.

Die Analyse ergab die Formel:  $C_{18}H_{22}N_2O_2$ ; es ist leicht ersichtlich, dass dies die Formel des Tetrolditolils plus 2 Moleküle Wasser ist ( $C_{18}H_{18}N_2 + 2H_2O = C_{18}H_{22}N_2O_2$ ). Die beiden Moleküle Wasser sind jedoch ziemlich fest gebunden, denn dieselben sind weder durch Erhitzen noch durch einfache Destillation auszutreiben, wie es mir denn auch nicht gelungen ist, Tetrolditolil aus dieser Verbindung darzustellen.

Vielleicht wird diese Formel durch das folgende Schema erklärt:



Es tritt bei der Bildung von Tetrolditolil aus diesem Körper, welche sehr wahrscheinlich ist, eine Anhydridbildung zwischen Hydroxyl und Amid ein, ein Vorgang der ja bei aromatischen Verbindungen nicht selten ist.

#### Trockne Destillation von schleimsaurem Kalium und Diphenylamin.

Schleimsäure verbindet sich, mit Diphenylamin in gleicher Weise wie mit Anilin und Toluidin behandelt, nicht mit dieser Basis. Um nun aber doch das Verhalten des Diphenylamins gegen Schleimsäure in dieser Richtung kennen zu lernen, bediente ich mich einer Methode, die von Altmann in seiner Inauguraldissertation angegeben ist und die sich für die Darstellung dieser Verbindungen sehr eignet.



Altmann führte die Zuckersäure, deren Anilinsalz nicht zur Krystallisation zu bringen war, in das Kaliumsalz über und unterwarf dieses mit der äquivalenten Menge Anilin der trocknen Destillation. Ganz analog wurde nun in dem vorliegenden Falle verfahren. Die Destillation, wie gewöhnlich zuerst im Paraffinbade bei 250°, später über freiem Feuer vorgenommen, lieferte ein rein weisses Destillat, welches schon im Retortenhalse zu einer sehr spröden und harten krystallinischen Masse erstarrte, welche an den Glaswänden ausserordentlich festsass. Mit diesem Produkte wurde nun ganz so, wie bei der Destillation der vorerwähnten schleimsauren Verbindungen verfahren, es wurde mit verdünnter Salzsäure gewaschen, in Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt.

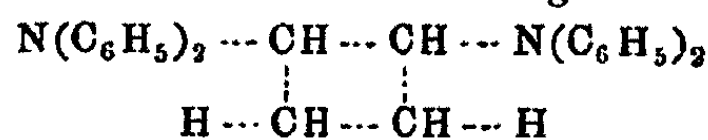
Zur Analyse gelangten folgende Präparate:

- a) Destillationsprodukt mit Salzsäure gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet.
- b) Präparat a, in Alkohol gelöst, mit Wasser gefällt, abfiltrirt, abgepresst und über Schwefelsäure getrocknet.
- c) Präparat b geschmolzen (Schmp. circa 50°) und längere Zeit über 100° erhitzt.
- d) Präparat c, aus Alkohol umkrystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet.

Diese Präparate ergaben bei der Analyse folgende Resultate:

	Gefunden				Berechnet für $C_{28}H_{26}N_2$
	a	b	c	d	
C	85.39	85.41	—	—	86.17 pCt.
H	6.89	6.66	—	—	6.66 -
N	—	—	7.18	7.29	7.18 -

Die Constitution dieser Verbindung dürfte von der des Tetrolidilils schon deshalb abweichen müssen, als zur Erhaltung des Diphenylaminrestes 2 Werthigkeiten des Stickstoffs gesättigt sein müssen; vielleicht weist der hohe Wasserstoffgehalt auf die Formel:



Die Verbindung löst sich in allen Lösungsmitteln ausser Wasser, also Alkohol, Aether, Benzin, Benzol u. s. w. Alkalien greifen sie nicht an.

Erhitzt man die Verbindung mit Salpetersäure von 1.13 specifischem Gewicht, so löst sich dieselbe darin mit hellgrüner Farbe, die beim weiteren Erhitzen plötzlich in Schwarz übergeht. Beim Verdünnen färbt sich hierauf die Flüssigkeit gelb.

Bei der gleichen Behandlung mit einem Gemisch von Salpetersäure und Salzsäure erhält man eine tiefviolette Färbung, welche

später in Roth übergeht und nach 24 Stunden einem graugrünen Niederschlag Platz gemacht hat.

Um einen Beleg für die verdoppelte Formel dieser Verbindung zu haben und um überhaupt festzustellen, an welches der beiden Destillationsprodukte des Toluidinsalzes sich dieselbe anschliesst, habe ich versucht eine Bromverbindung daraus darzustellen, da ja Toluylopyrrol und Tetroiditolil ein so verschiedenes Verhalten gegen Brom zeigen.

Es wurde hierbei ganz analog verfahren, wie bei der Behandlung des Tetroiditolils mit Brom; letzteres wurde der Benzinlösung des betreffenden Körpers so lange zugetropft, bis dieselbe eine schwache rothe Färbung angenommen hatte, dann wurde rasch von dem reichlich entstandenen Niederschlage abfiltrirt und erkalten gelassen, denn die Einwirkung des Broms ist von starker Wärmeentwicklung begleitet.

Hierbei hat eine Ausscheidung eines sehr schönen, weissen, flockigen Krystallaggregats statt, dessen Gewicht leider aber selbst bei Anwendung von verhältnissmässig viel Substanz zu unbedeutend ist, um zur Analyse auszureichen.

Es musste deshalb die Benzinlösung abgegossen und eingedampft werden, welcher Umstand aus dem Grunde misslich war, als sich die Lösung beim Eindampfen immer dunkler und dunkler färbte und auch die Krystalle, welche sich beim Erkalten der Flüssigkeit ausschieden, in einer Weise verunreinigte, dass die Analyse ziemlich divergente Resultate ergab.

Die Krystalle hatten die Form der Sphärokrystalle, welche bei langsamer Abkühlung wohl die Grösse einer Erbse erreichten; die Ausbeute betrug nur circa 10 pCt. der angewandten Substanz.

Der beim Bromiren entstehende Niederschlag wurde in verdünntem Alkohol gelöst, die Lösung zur Trockne gedampft, der unkrystallinische Rückstand mit Wasser extrahirt, welches dann beim Verdunsten einen krystallinischen Rückstand hinterliess.

Es verhält sich also das Tetroiditolil ganz wie diese Verbindung, was zu constatiren der Hauptzweck des beschriebenen Versuches war; die Analyse liess auch eine Formel berechnen, wenn auch die erhaltenen Werthe mit den berechneten nicht in so ganz wünschenswerther Weise übereinstimmten. Sie ergab die Formel  $C_{28}H_{22}Br_4N_2$ , und ist die Thatsache sonderbar, dass das Tetroiditolil dem gegenüber eine so beträchtliche Menge Brom mehr aufgenommen hat.

Auch ein Oxydationsprodukt habe ich versucht darzustellen, und scheint ein solches auch zu existiren, wenn es mir auch nicht gelungen ist, dasselbe in einen Zustand zu bringen, welcher zur Untersuchung geeignet erschien.

Eine ätherische Lösung dieser Verbindung reducirt verhältnissmässig sehr viel Chromsäuregemisch; nachdem dieselbe so lange damit behandelt war, bis frische Chromsäurelösung nicht mehr verfärbt wurde, unterwarf ich die abgehobene Lösung der Verdunstung, welche ich durch Aufblasen von Luft unterstützte, da Erwärmen zu keinem günstigen Resultat geführt hatte.

Auf diese Weise erhielt ich eine nicht unbedeutende Menge Krystalle, die aber sehr bald zu einer schmierigen, dunkelbraunen Substanz schmolzen, die unter keiner Bedingung zum Krystallisiren sich bringen liess.

Schliesslich will ich noch erwähnen, dass in ganz jüngster Zeit es Ciamician und Dennstedt<sup>1)</sup> gelungen ist, aus animalischem Theer eine Base darzustellen, welche sich ebenfalls von einem Tetrol ableitet, indem die beiden doppelten Bindungen durch 2 zweiwerthige Radikale gelöst sind, und zwar durch Iamid NH einerseits und durch Methylen CH<sub>2</sub> andererseits.

Es ist dies das von den beiden Forschern sogenannte Dihydrolutidin; es stände demnach das Tetrolidolil und seine Homologen in dieser Richtung wenigstens nicht allein da.

Sodann will ich noch bemerken, dass ich mich vergeblich bemüht habe, auch aus anderen Basen ähnliche Verbindungen darzustellen, denn während die schleimsauren Verbindungen des Orthotoluidins, Naphtylamins und Benzidius bei der trocknen Destillation völlig zerstört werden, destilliren Dimethylanilin und Methyl-diphenylamin unverändert aus einem Gemisch mit schleimsaurem Kalium ab.

Leipzig, Laboratorium des Hrn. Prof. Knop, August 1881.

### 395. Arthur Michael: Ueber die Synthese des Methylarbutins.

(Eingegangen am 3. September; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In meiner Mittheilung über die Synthese des Phenolglucosids und des Helicins<sup>2)</sup> wurde hervorgehoben, dass die dabei angewandte Reaction vielleicht zur Feststellung der Constitution des Arbutins benutzt werden könnte. Arbutin kommt bekanntlich nach der Untersuchung von Hlasiwetz und Haberman<sup>3)</sup> die Formel C<sub>25</sub>H<sub>34</sub>O<sub>14</sub> zu. Diese Chemiker fanden ferner, dass bei der Zersetzung des Arbutins mittelst Säuren nicht allein Hydrochinon, sondern auch Methylhydrochinon gebildet wird. Fittig hat zuerst in seinem Grundriss der organischen

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 1838.

<sup>2)</sup> Amer. Chem. Journ. I, 312.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 177, 334.

Chemie<sup>1)</sup> das Arbutin als ein Gemenge des Glucosids vom Hydrochinon  $C_{12}H_{16}O_7$  mit dem vom Methylhydrochinon  $C_{13}H_{18}O_7$  aufgefasst. In der letzten Zeit ist eine Arbeit von Hrn. H. Schiff<sup>2)</sup> erschienen, welche die Wahrscheinlichkeit dieser Auffassung wesentlich bestärkt. Diesem Forscher gelang es das Arbutin durch fraktionirte Krystallisation in zwei Bestandtheile von verschiedenen Schmelzpunkten und Zusammensetzungen zu trennen. Ich habe versucht durch Einwirkung von Acetochlorhydrose auf die Kaliumsalze des Hydrochinons und des Methylhydrochinons die Glucoside dieser Verbindungen zu erhalten. Leider gelang es mir nur das Methylhydrochinonglucosid darzustellen.

Das Methylhydrochinon wurde aus Arbutin (Schmelzp. 168—169°) nach der Vorschrift von Hlasiwetz und Haberman gewonnen. Fügt man zu einer Lösung des Körpers in wenig absolutem Alkohol eine alkoholische Lösung von einem Molekül Kaliumhydrat, und alsdann eine genügende Menge Aether hinzu, so scheidet sich ein weisses, krystallinisches Pulver aus, oder, wenn man nicht mit wasserfreien Lösungsmitteln arbeitet, eine in grossen Platten krystallisirende, Verbindung<sup>3)</sup>, welche wahrscheinlich ein Hydrat des weissen Pulvers ist. Beide Körper lösen sich in Salzsäure unter Bildung von Kaliumchlorid und Methylhydrochinon.

Zur Darstellung des Glucosids wurde das Kaliumsalz in absolutem Alkohol gelöst, und, unter Abkühlung mit etwas weniger als einem Mol. Acetochlorhydrose versetzt. Nach kurzer Zeit fand eine Ausscheidung von Kaliumchlorid statt; gleichzeitig nahm die Flüssigkeit den Geruch des Essigäthers an. Das Reaktionsprodukt wurde zwei Tage sich selbst überlassen, filtrirt, und das Filtrat durch Stehen an der Luft verdunstet. Erst nach mehrtägigem Stehen fand eine Ausscheidung von langen, weissen Nadeln statt. Diese wurden gut zwischen Filtrirpapier ausgepresst, alsdann in wenig Wasser gelöst, mit Thierkohle behandelt, und das Filtrat, über Schwefelsäure gestellt, der Krystallisation überlassen.

Die nochmals umkrystallisirte, bei 120° getrocknete Substanz ergab bei der Analyse Zahlen, welche zu der Formel  $C_{13}H_{18}O_7$  führten:

	Berechnet	Gefunden	
		I	II
C	54.54	54.23	54.32 pCt.
H	6.29	6.67	6.57 -

<sup>1)</sup> 10. Aufl. 638, vergl. auch A. Henninger, Suppl. Wurtz Dict. de Chemie 196.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 206, 159.

<sup>3)</sup> Vergl. diese Berichte XIV, 1848.



An der Luft getrocknet besitzen die Krystalle die Formel  $2(C_{13}H_{18}O_7) \cdot H_2O$ .

0.347 g verloren bei  $120^\circ$  getrocknet 0.012 g Wasser.

Die Verbindung krystallisirt in farblosen, seidenglänzenden, bitter-schmeckenden Nadelbüscheln, welche bei  $168-169^\circ$  schmelzen und bei  $137-135^\circ$  erstarren. Ein doppelter Schmelzpunkt wurde nicht beobachtet, das erstarrte Produkt schmolz wieder bei  $168-169^\circ$ . Sie ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, dagegen nur wenig löslich in Aether. Die wässrige Lösung wird nicht von basisch essigsaurem Blei oder schwefelsaurem Kupfer gefällt; beim Kochen mit Fehling'scher Lösung entsteht keine Fällung. Mit einer verdünnten Lösung von Eisenchlorid versetzt, wird eine blaue Farbe nicht erzeugt. In concentrirter Salpetersäure löst sie sich mit gelber Farbe auf; diese Lösung mit einem Gemisch von Alkohol und etwas Schwefelsäure gekocht, nimmt nach Zusatz von Wasser und Uebersättigen mit Kaliumhydrat eine violette Farbe an. Von verdünnten Mineralsäuren wird sie beim Erhitzen leicht unter Bildung von Traubenzucker und Methylhydrochinon zersetzt. Mit verdünnter Schwefelsäure und etwas Braunstein erhitzt, entwickelt sich der penetrante Geruch des Benzochinons.

Vergleicht man die angeführten Eigenschaften mit denen des Arbutins, so stellt sich nur in Betreff des Nichtbläuens der wässrigen Lösung durch Eisenchlorid ein Unterschied heraus. Da aber nur diejenigen aromatischen Verbindungen jenes Verhalten gegen Eisenchlorid zeigen, welche freie Hydroxylgruppen besitzen, so dürfte jene Eigenschaft des natürlichen Produktes wohl dem Hydrochinonglucosid allein zukommen. Die Eigenschaften des Methylhydrochinonglucosids scheinen mir entschieden für die Auffassung des Arbutins als ein Gemenge von Hydrochinon- und Methylhydrochinonglucosiden zu sprechen. In einer Beziehung führen meine Versuche zu einem verschiedenen Resultat von denen des Hrn. Schiff. Dieser Forscher glaubt eine annähernde Trennung des Arbutins in Hydrochinon- und Methylhydrochinonglucosid durch fraktionirte Krystallisation erreicht zu haben. Letzteres Glucosid hat nach seinen Versuchen annähernd den Schmelzpunkt von  $142^\circ$ . Ich möchte hierzu bemerken, dass das zu diesen Versuchen benutzte Methylhydrochinon aus einem Arbutin, welches erst bei  $168-169^\circ$  schmolz, dargestellt wurde, und ungefähr in molekularem Verhältniss mit dem Hydrochinon gewonnen wurde. Aus den Rückständen des von mir aufgearbeiteten Arbutins konnte ich eine bei  $140^\circ$  schmelzende Verbindung gewinnen, welche durch mehrmalige Krystallisation zum Theil in eine bei  $138^\circ$  und eine bei  $146^\circ$  schmelzende Verbindung getrennt wurde. Beide Verbindungen gaben nach der Zersetzung mittelst Säuren Hydrochinon

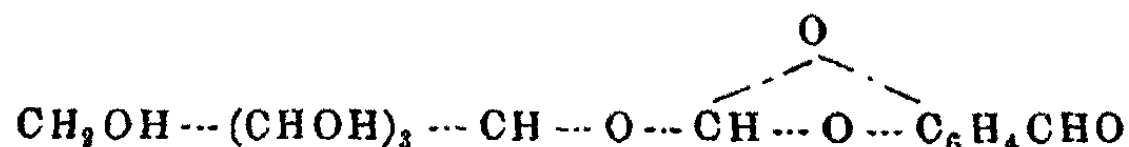
sowie Methylhydrochinon. Demnach erscheint es, als ob es, nicht ganz reine Proben des Arbutins gewesen sind.

Eine Bemerkung von Hrn. H. Schiff<sup>1)</sup> in seiner Mittheilung über mehrgliedrige Glucoside veranlasst mich, die Constitution des Helicins zu besprechen. Schiff findet in der Synthese des Helicins aus Acetochlorhydrose und Salicylaldehyd eine weitere Bestätigung der vor 11 Jahren von ihm aufgestellten Constitutionsformel:



Man hat diese Constitutionsformel, welche lediglich auf die Anwesenheit von vier Hydroxylgruppen in dem Helicin begründet war, früher aufstellen können; sie war aber nicht diejenige, welche am besten mit den Eigenschaften des Helicins übereinstimmte.

Die Constitutionsformel



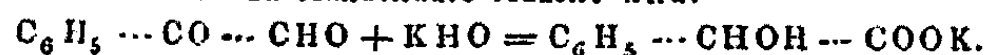
ist nicht allein in Uebereinstimmung mit den Acetylirungsversuchen von Schiff, sondern erklärt die noch schwer verständliche Stabilität des Helicins gegen Metallsalze in alkalischer Lösung, da in dieser Formel die Formylgruppe des Traubenzuckers<sup>2)</sup> verdeckt ist.

Erst die Synthese des Helicins gab den Beweis, dass diese Constitutionsformel nicht richtig ist, und dass man dieses Glucosid als einen einfachen Aether des Traubenzuckers und des Salicylaldehyds betrachten muss.

In der Schiff'schen Constitutionsformel des Helicins wird angenommen, dass die Aetherbildung mittelst der primären Carbinolgruppe des Traubenzuckers geschieht. Zur Begründung dieser Ansicht habe ich nur folgende Beweisführung auffinden können.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 2032.

<sup>2)</sup> In der letzten Zeit ist von Zincke (diese Berichte XIII, 641) und V. Meyer (ebendasselbst XIII, 2344) der Traubenzucker als ein Ketonalkohol aufgefasst. Die Auffassung ist begründet durch die Beobachtung von Zincke, dass das Benzoylcarbinol durch Oxydation mittelst schwefelsauren Kupfers bei Gegenwart von Kalilauge zum Theil in Mandelsäure übergeht. Vorliegende Reaction scheint mir auf folgende Weise aufzufassen zu sein: Das Benzoylcarbinol wird von Kupferoxyd zu Benzoylformaldehyd oxydirt. Diese Verbindung wird von Kaliumhydrat, in Analogie mit dem Verhalten aromatischer Aldehyde gegen dieses Reagens, zu Benzoylameisensäure oxydirt, welche aber durch den bei der Reaction entstandenen Wasserstoff zu Mandelsäure reducirt wird:



Nach dieser Auffassung ist die Anwesenheit von Alkalien bei der Reaction wesentlich. Eine derartige Reduktion bei einer Oxydation in saurer Lösung ist meines Wissens niemals beobachtet worden; sie ist jedenfalls nach Zincke's (diese Berichte X, 1486) eigenen Versuchen in diesem Fall höchst unwahrscheinlich. Da der Traubenzucker durch Oxydation mittelst Salpetersäure in Zuckersäure übergeht, so dürfte er vorläufig wohl nur als ein Carbinolaldehyd aufzufassen sein.

„Bezüglich der Constitution der Glucose führen die beim Phloridzin und bei andern Glucosiden gemachten Erfahrungen zu dem Schluss, dass dieselbe nur fünf, und nicht, wie manche Chemiker noch annehmen, sechs Hydroxyle enthält. Von diesen fünf Hydroxylen muss eines eine andere chemische Funktion haben, als die vier andern. Betrachtet man die Glucose als



so ist dieses eine Hydroxyl ohne Zweifel dasjenige der Gruppe  $\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ , und dieses Hydroxyl ist es auch, welches in den natürlichen Glucosiden andere Complexe mit der Glucose verkettet <sup>1)</sup>“.

Bedenkt man, dass H. Schiff mit einer andern chemischen Funktion wohl nur eine Verschiedenheit gegen Oxydationsmittel gemeint haben kann, da nichts über eine Aetherificirungsverschiedenheit der primären und der secundären Carbinolgruppen des Traubenzuckers bekannt war, und ferner, dass die Synthese des Helicins in Betreff der angeregten Frage vor der Hand nichts beweist<sup>2)</sup>, so will es mir erscheinen, als ob die Schiff'sche Constitutionsformel einer weiteren Begründung bedürfe. Eine Hypothese über die Stellung des Salicylaldehydradicals im Helicin würde in der Erklärung der Eigenschaften des Glucosids eine gewisse Rechtfertigung finden. Die folgende Betrachtung scheint mir ein Fingerzeig zum besseren Verständniss der Stabilität des Helicins gegen Metallsalze. Die reducirende Eigenschaft des Traubenzuckers wird gewöhnlich allein der Anwesenheit einer Formylgruppe in demselben zugeschrieben. Diese Annahme ist eine willkürliche, da es viele organische Oxyverbindungen giebt, welche ein ähnliches Verhalten gegen Metallsalze zeigen, wie z. B. die Zuckersäure. Die Vorstellung liegt sogar nahe, dass der Formylgruppe des Traubenzuckers wegen des negativen Einflusses der fünf Hydroxylgruppen eine nicht unbedeutende Stabilität verliehen wird. Die Bildung der Tartronsäure bei der Einwirkung von alkalischer Kupferoxydlösung auf Traubenzucker, sowie die ziemlich glatte Bildung der Milchsäure bei der Einwirkung von Basen, deuten darauf hin, dass die der Oxydation zugänglichste Stelle des Traubenzuckers in einer der beiden in der Mitte liegenden secundären Carbinolgruppen liegt. Ersetzt man nun das am leichtesten angreifbare Wasserstoffatom dieser Carbinolgruppe durch ein gegen Metallsalze beständiges Radical, so ist die grössere Beständigkeit der neuen Verbindung dem Traubenzucker gegenüber leicht verständlich.

Eine ähnliche Betrachtung lässt sich anstellen zur Erklärung der Nichtreducirbarkeit des Rohrzuckers durch Metallsalze<sup>3)</sup>. In diesem

<sup>1)</sup> H. Schiff, Ann. Chem. Pharm. 156, 11.

<sup>2)</sup> Amer. chem. Journ. I, 310.

<sup>3)</sup> Amer. chem. Journ. I, 311.

Falle ist es eine Aetherbildung zwischen denjenigen Carbinolgruppen der Dextrose und Levulose, die am leichtesten oxydirbar sind, welche dem Rohrzucker seine Beständigkeit verleiht.

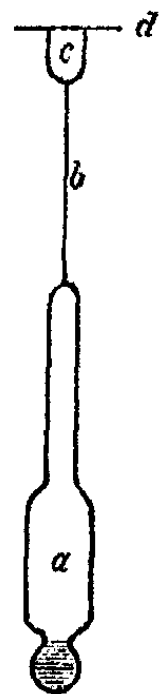
Buffalo, V. S. Amerika.

### 396. Max Rosenfeld: Vorlesungsversuche.

(Eingegangen am 30. August; verlesen in der Sitzung von Herrn A. Pinner.)

#### Demonstration der Gewichtsveränderung der Körper bei chemischen Processen.

Wenn es sich darum handelt zu zeigen, dass Körper durch Oxydation, Wasseraufnahme, Kohlensäureabsorption u. s. w. an Gewicht zugenommen haben oder durch Reduktion, Wasserverlust und dergl. leichter geworden sind, verwende ich ein Aräometer (Figur 1), bestehend aus einem Glaskörper *a* und einem 10 cm langen, 1 mm dicken Hals *b* aus Draht, an welchem ein Glasschälchen *c* befestigt ist. Ein auf dem Schälchen liegendes Platinblech *d* dient als Unterlage für die Substanz.. Das Instrument ist so adjustirt, dass es, in Wasser gebracht, bei einer auf dem Platinblech befindlichen Belastung von 0.8—1 g so weit einsinkt, dass der Draht ein wenig ins Wasser taucht. In dieser Stellung ist das Aräometer so empfindlich, dass das Tiefersinken desselben schon bei einer Mehrbelastung von 0.02g von grösserer Entfernung aus deutlich sichtbar ist.



Die Ausführung der Versuche mit dem Aräometer ist sehr einfach. Soll z. B. die Gewichtszunahme, die das Eisen bei seiner Oxydation erfährt, demonstriert werden, so wird

das Instrument in einen fast bis zum Rande mit Wasser gefüllten Glascylinder gebracht, auf das Schälchen des Platinblech gelegt und auf dieses so viel fein vertheiltes Eisen gegeben, dass der Draht ein wenig eintaucht. Sodann wird das Platinblech mit der darauf befindlichen Substanz vorsichtig weggenommen, mit Hilfe einer Pinzette über einer Flamme stark erhitzt und nach dem Erkalten wieder auf das Schälchen gelegt. Letzteres sinkt dann, wenn genügend erhitzt wurde, bis auf das Wasser hinab. Für Substanzen, welche in der Hitze Platin angreifen, dient als Unterlage eine sehr dünne Porzellanplatte. Zur Demonstration der Gewichtsabnahme bei der Reduktion wird so viel Metalloxyd auf die Platte gebracht, dass das Aräometer fast bis zum Schälchen einsinkt; nach der Reduktion steigt das Instrument um die ganze Drahtlänge in die Höhe.



Zur Ausführung dieses Versuches eignet sich sehr gut ein aus einem Gemische von Kupferoxyd und Gummiwasser geformter, gut getrockneter Cylinder<sup>1)</sup>. Der durch Reduktion mit Wasserstoff erhaltene poröse Kupfercylinder kann zur Oxydation und das durch Erhitzen erhaltene Oxyd zur Reduktion verwendet werden.

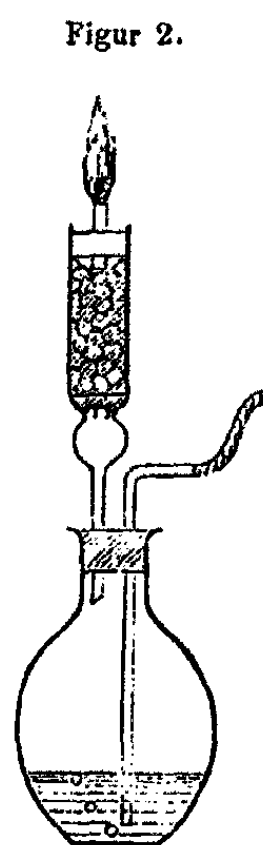
Zur Herstellung des oben beschriebenen Instrumentes dient ein Aräometer für Zucker und Syrup. An das obere Ende desselben wird parallel zur Achse mit Siegelack ein Draht von angegebener Länge und Dicke befestigt und an diesen der abgesprengte Boden eines Proberöhrchens.

Soll die Gewichtsvermehrung durch Oxydation an solchen Körpern demonstriert werden, deren Verbrennungsprodukte gasförmig sind, so verwendet man ein Nicholson'sches Aräometer mit 10 cm langem und 2 mm dickem Halse. Auf den Teller wird ein kleines Kali- oder Natronlauge enthaltendes Absorptionsfläschchen und so viel Kohle oder Schwefel gebracht, als zur Aufnahme von etwa 0.3 g Sauerstoff nöthig ist. Sollte der Stab bei dieser Belastung noch nicht ein wenig in das Wasser reichen, so muss dies durch Mehrbelastung bewerkstelligt werden. Der Körper wird sodann in einer Röhre verbrannt, das Gas in das Fläschchen geleitet und letzteres sodann auf die Schale gestellt. Bei einer Gewichtszunahme von 0.3 g sinkt der Teller fast bis auf das Wasser.

#### Verbrennung von Ammoniak in Sauerstoff.

Die Brennbarkeit des Ammoniaks im Sauerstoff kann mit dem in Figur 2 abgebildeten Apparate gezeigt werden. Derselbe besteht aus einem Kolben, in dessen Pfropfen eine bis auf den Boden reichende zwischenklige Röhre und ein Trockenrohr befestigt ist, welches nach oben ein Glas- oder Metallröhrchen mit etwa 2 mm weiter Oeffnung trägt. Der in der Trockenröhre befindliche Natronkalk liegt auf einem engmaschigen eisernen Drahtnetze und dieses auf einem losen Baumwollpfropfen.

Bei der Ausführung des Versuches bringt man in den Kolben concentrirte Ammoniakflüssigkeit, erhitzt dieselbe bis zum Sieden, setzt nach Entfernung der Flamme den Stopfen mit den daran befindlichen Röhren wieder auf,



<sup>1)</sup> Heumann, Anleitung zum Experimentiren.

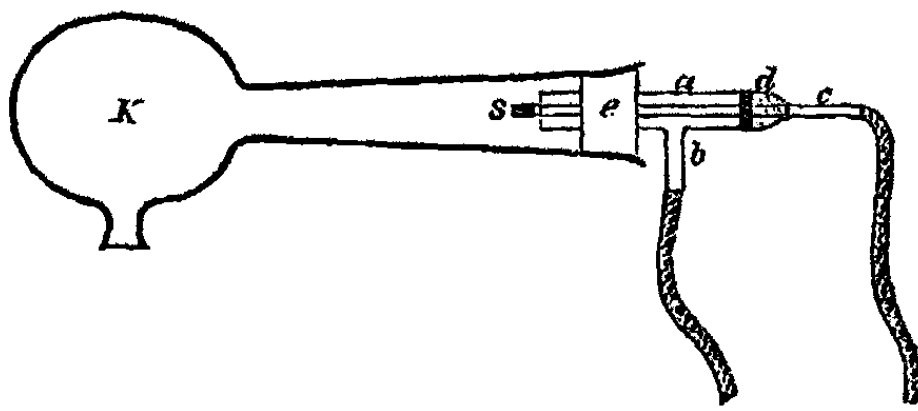
und leitet nun einen nicht zu raschen Sauerstoffstrom durch die Flüssigkeit.

Das an der Spitze entzündete Ammoniak brennt mit fahler Flamme. Durch Regulirung des Gashahns und durch zeitweiliges Erhitzen der Ammoniakflüssigkeit während des Durchleitens von Sauerstoff erhält man das Brennen der Flamme. Letztere besitzt eine sehr hohe Temperatur, bringt Kalk zum heftigen Glühen und selbst ziemlich dicke Platindrähte zum Schmelzen.

#### Synthese des Wassers.

Hierzu benutze ich seit einigen Jahren den durch Figur 3 dargestellten Apparat. In einem starkwandigen T-Rohre *a b* von etwa 1 cm Durchmesser steckt, durch ein Stück Kautschuckschlauch *d* befestigt, ein dünnes Glasrohr *c*, dessen Spitze *s* mit Platinblech umgeben ist. Dieser Daniell'sche Hahn aus Glas steht mittels eines Stopfen *e* von etwa 3 cm Durchmesser mit dem tubulirten, horizontal an einem Stativ befestigten Kolben *K* in Verbindung, dessen 20 cm langer Hals sich nach unten zu verengt.

Figur 3.



Das innere mit einer Platinspitze versehene Glasrohr ist mit einem Wasserstoffgasometer oder einem regulirbaren Wasserstoffentwicklungsapparate, das T-Rohr mit einem Sauerstoff- oder Luftgasometer verbunden.

Bei Ausführung des Versuches wird der Wasserstoff entzündet, sodann durch das weitere Rohr Sauerstoff oder Luft geleitet und darauf die Flamme mittels des Stopfens in dem Kolbenhalse befestigt. Durch Regulirung der Hähne verhindert man das Verlöschen der Flamme.

Der den Wasserstoff nach aussen umgebende Sauerstoff- oder Luftstrom verhindert die allzustarke Erhitzung der Röhren.

Das Wasser condensirt sich zum grössten Theile in dem Kolben und fliesst, wenn der letztere mit der Kugel ein wenig nach abwärts geneigt ist, in kleinen Tropfen aus dem Tubulus.

Selbstverständlich kann das Wasser auch in dem Kolben selbst gesammelt werden, wenn man denselben, mit dem Tubulus nach oben, gut abkühlt.

Verlischt die Flamme während des Versuches, so entfernt man den Stopfen mit der daran befindlichen Doppelröhre, bläst den Ballon zur Entfernung des darin befindlichen Knallgases aus, und führt die von neuem entzündete Flamme wieder ein.

Wie ersichtlich unterscheidet sich der oben beschriebene Apparat zur Demonstration der Synthese des Wassers von dem durch W. G. Mixer<sup>1)</sup> für denselben Zweck beschriebenen im Grossen und Ganzen dadurch, dass bei demselben statt des Daniell'schen Hahnes ein leicht herzustellender Glashahn zur Verwendung kommt.

Teschen, im August 1881.

Laboratorium der k. k. Staatsrealschule.

### 397. Arthur Michael: Zur Kenntniss des Paraconiins.

(Eingegangen am 3. September; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das auf Seite 1201 dieser Berichte enthaltene Referat über eine Arbeit von Hrn. Oeconomides veranlasst mich, einige Versuche über die Einwirkung von Ammoniak auf Butyliden und Isoamylidenbromid mitzutheilen.

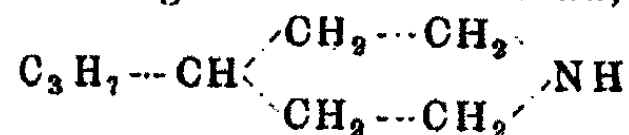
Vor einiger Zeit<sup>2)</sup> wurde nachgewiesen, dass Butylidenchlorid mit alkoholischem Ammoniak auf 180° erhitzt Paraconiin liefert. Man erhält nach dieser Methode leider eine sehr geringe Ausbeute an Base, welche aber durch Erhitzen bei höherer Temperatur (210—220°) etwas erhöht werden kann. Vortheilhafter ist es von Butylidenbromid, welches man durch Einwirkung von Phosphorchlorobromid auf Butylaldehyd erhält, auszugehen. Das Gemisch von einem Volumen des Bromids mit dem vierfachen Volumen starken, alkoholischen Ammoniaks wurde längere Zeit auf 200° erhitzt. Es wurde alsdann das Reaktionsprodukt mit Salzsäure neutralisirt, der Alkohol durch Erhitzen auf dem Wasserbade entfernt, und nach Zusatz eines Ueberschusses von Kalilauge der Rückstand mit Wasserdampf behandelt. Die zwischen 160—180° übergehende Fraktion war fast reines Paraconiin; die Ausbeute der Base war immerhin nur gering. In dem Alkohol ist etwas unzersetztes Butylidenbromid; nebenbei sind niedrige und höher siedende Produkte vorhanden.

<sup>1)</sup> Amer. Chem. Journ. 2, 1880. — Ch. Centralbl. 17, 1881.

<sup>2)</sup> Michael und Gundelach, Amer. Chem. Journ. II, 171.

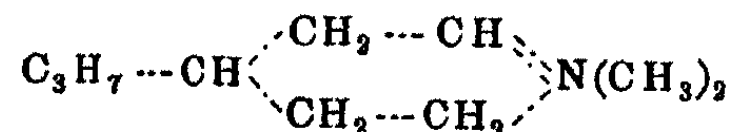


besitzt mehr als zwei Atome Brom aufzunehmen. Letztere Thatsache und dass bei der Oxydation des Coniins keine Pyridincarbonensäure beobachtet wurde, schien mir die nahe liegende Annahme einer Pyridingruppe in dem Coniin auszuschliessen. Es ist das Verdienst des Hrn. Wischnegradsky<sup>1)</sup> durch die allerdings nicht völlig bewiesene Bildung einer Pyridincarbonensäure bei der Oxydation des Coniins sehr wahrscheinlich gemacht zu haben, dass diese Base eine Pyridingruppe enthält. Die von ihm aufgestellte Constitutionsformel ist, nach der Untersuchung von A. W. Hofmann, in



abzuändern.

Mit dieser Constitutionsformel sind die neueren Versuche A. W. Hofmann's<sup>2)</sup> in Uebereinstimmung. Nach Hofmann findet bei der Bildung des Dimethylconiins eine „Atomwanderung“ statt<sup>3)</sup>; dieser Körper ist also ein Derivat des Homomethylconiins. Eine solche Annahme scheint mir nicht nothwendig. Dem Dimethylconiin darf die Constitutionsformel



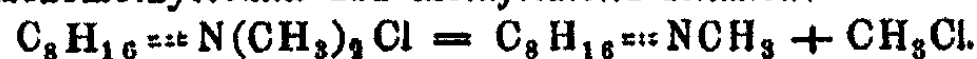
zukommen. Diese Verbindung vereinigt sich mit Jodmethyl zu  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{J} \text{---} \text{N}(\text{CH}_3)_3$ , eine Formel, die mit der Bildung des Conylens und Trimethylamins bei der Destillation des Körpers in Ueberein-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 2815.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIV, 705.

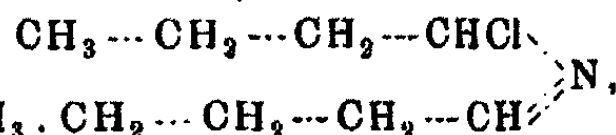
<sup>3)</sup> Die Annahme einer ähnlichen „Atomwanderung“ ist in der letzten Zeit häufig angenommen worden; sie soll sogar in mehreren Fällen in der Kälte vor sich gehen. Da man sich dabei auf die Versuche von Hofmann über „Atomwanderung“ beruft, so dürfte eine Zergliederung der Hofmann'schen Reaktion nicht ohne Interesse sein. Erhitzt man z. B. das Phenyltrimethylammoniumjodid in einem zugeschlossenen Rohr bei genügend hoher Temperatur, so findet, wie bei der Destillation des Körpers, ein Zerfallen desselben in Dimethylanilin und Methyljodid statt. Die Wiedervereinigung dieser Körper ist unter gleichbleibenden Verhältnissen nicht möglich; es kann aber das Methyljodid eins der bei hoher Temperatur reaktionsfähigen Wasserstoffatome des Phenylkerns angreifen. Hierbei entsteht Dimethyltoluidin und Jodwasserstoffsäure. Die Jodwasserstoffsäure wirkt nun auf die erstere Verbindung unter Bildung von Monomethyltoluidin und Jodmethyl (vgl. Lauth, Bull. soc. chim. 19, 489) ein. Das gebildete Jodmethyl greift abermals ein Wasserstoffatom des Kerns unter Bildung von Methylxylydin und Jodwasserstoffsäure an. Obige Prozesse wiederholen sich, bis eine primäre Base gebildet wird. Wird das salzsaure Dimethylanilin mit einem Ueberschuss von Methylalkohol unter richtigen Bedingungen erhitzt, so wird ohne Weiteres verständlich, dass sämtliche Wasserstoffatome des Kerns durch Methylradikale ersetzt werden können. Die von Hofmann beobachtete Bildung des Orthotoluidins aus dem jodwasserstoffsäuren Salz des Methylanilins, im Gegensatz zu der Bildung des Paratoluidins aus dem salzsauren Salze der Base, dürfte darauf beruhen, dass die erste Reaktion bei einer niedrigeren Temperatur sich vollziehen kann.

stimmung ist. Destillirt man das salzsaure Salz des Dimethylconiins, welches die Constitution  $C_8H_{16} = N(CH_3)_2Cl$  besitzt<sup>1)</sup>, so sollte es in Monomethylconiin und Methylchlorid zerfallen:

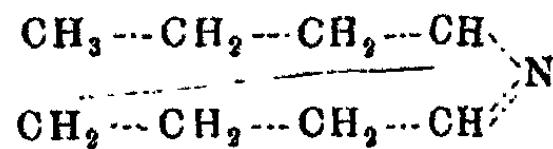


A. W. Hofmann hat diesen Versuch nicht ausgeführt, sondern begründet seine Auffassung durch das Verhalten des analogen salzsauren Dimethylpiperidins, welches bei der Destillation in Methylpiperidin und Methylchlorid zerfällt. Die Constitution der von ihm untersuchten Piperidinderivate und die letzterwähnte Reaktion sind ganz wie beim Coniin aufzufassen<sup>2)</sup>.

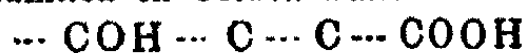
Nimmt man die von Wischnegradsky angegebene Constitutionsformel des Paraconiins an, so ist seine Bildung aus Butylidenchlorid durch die Annahme zu erklären, es bilde sich zuerst die Verbindung



welche durch Abspalten von Salzsäure in

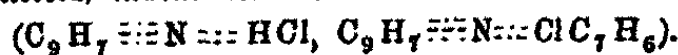


übergeht. Es wäre dies ein analoger Fall von Kohlenstoffverketzung, wie sie Wallach bei seiner schönen Untersuchung über Chloroxalbasen beobachtet hat. Dass eine innige Beziehung zwischen zwei durch vier andere Elemente getrennten Kohlenstoffatomen besteht, ist durch neuere Untersuchungen sehr wahrscheinlich geworden. R. Fittig hat kürzlich gezeigt, dass die Lactonbildung in der aromatischen Reihe auf dieselbe Ursache wie in der Fettreihe zurückzuführen ist; dass nämlich in beiden Fällen die Kette



<sup>1)</sup> In dem Dimethylconiin ist das Stickstoffatom fünfwerthig; die Addition von Methyljodid oder Salzsäure kann also nur durch Auflösung der doppelten Bindung zwischen dem Stickstoff- und Kohlenstoffatome geschehen.

<sup>2)</sup> Das Abspalten von Halogenwasserstoffsäure aus einer Ammoniumhalogenverbindung wurde zuerst von Claus und Himmelman (diese Berichte XIII, 2045) beim Chinolin beobachtet. Ihre Versuche lassen sich ähnlich wie bei dem Coniin erklären. Zu dem dreiwertigen Stickstoffatom des Chinolins addirt sich Salzsäure sowie das Benzylchlorid, indem der Stickstoff dadurch fünfwerthig wird



Durch Verlust von Salzsäure bildet sich aus dem Benzylchinolinchlorid eine Verbindung von der Constitution:



Die Addition von Salzsäure zu dieser Verbindung kann, da das Stickstoffatom darin fünfwerthig ist, nur durch Auflösung einer der doppelten Bindungen zwischen Kohlenstoff und Stickstoff geschehen, wobei das ursprüngliche Benzylchinolinchlorid zurückgebildet wird.

vorkommt. Die Beziehung zwischen der Fettreihe und den Orthoderivaten der aromatischen Reihe ist wahrscheinlich eine viel allgemeinere. Die der Orthoreihe eigenthümliche Condensationsfähigkeit dürfte bei gleicher Gruppierung der nämlichen Elemente stets wieder in der Fettreihe vorkommen. Es ist z. B. wahrscheinlich, dass die Analogie, welche zwischen der Bernsteinsäure und der Phtalsäure oder des Valerolactons und dem Lacton der *o*-Benzhydroxycarbonsäure existirt, wieder zwischen der  $\gamma$ -Amidobuttersäure und der Orthoamidophenyl-essigsäure oder den Reaktionsprodukten der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Aethylendiamin und Orthophenylendiamin zum Vorschein kommen werde.

Dieses Gebiet der organischen Chemie ist noch nicht genügend erschlossen, um die dabei obwaltenden Gesetzmässigkeiten zu begründen. Es lassen sich aber schon jetzt einige Regelmässigkeiten namhaft machen. In dem normalen Hexylwasserstoff, sowie in seinen Halogenderivaten existirt eine innige Beziehung zwischen den Endkohlenstoffatomen. Es ist ferner wahrscheinlich, dass in dieser Kette die mittleren Kohlenstoffatome wenigstens zum Theil durch andere mehrwerthige Elemente, wie Sauerstoff und Stickstoff, ohne die Verwandtschaft der Endkohlenstoffatome aufzuheben, ersetzt werden können. Wird eine der Endmethylgruppen der Hexylkette durch eine Amin- oder Hydroxylgruppe ersetzt und die andere Endmethylgruppe in eine Carboxylgruppe (wahrscheinlich auch eine Formyl- oder Carbinolgruppe) übergeführt, so kommt die Verwandtschaft bei dem Stickstoffatom und dem Kohlenstoffatom der Carboxylgruppe wieder zum Vorschein (Cumarin und Carbostyrol). Nach den Versuchen von Baeyer und Jackson ist es unwahrscheinlich, dass solche ringförmige Ketten in der Heptylreihe existiren können.

Werden in dem normalen Butylwasserstoff die Endmethylgruppen in Carbinol- oder Carboxylgruppen oder eine in eine Carbinolgruppe und die andere in eine Carboxylgruppe übergeführt, so existirt die innige Beziehung zwischen einem der Hydroxylsauerstoffatome und dem von diesem am entferntesten Kohlenstoffatome; ferner zwischen einem Stickstoff- und einem der entferntesten Kohlenstoffatome, wenn einer der Wasserstoffatome einer Endmethylgruppe durch eine Amingruppe und die andere Endmethylgruppe in Carboxyl (wahrscheinlich auch in Formyl- oder Carbinolgruppen) übergeführt wird. Wie in der Hexylkette eines der Endkohlenstoffatome durch Sauerstoff oder Stickstoff ersetzt werden kann, ohne die Verwandtschaft aufzuheben, so ist es wahrscheinlich, dass der Stickstoff sowie der Sauerstoff in obigen Verbindungen durch Kohlenstoff ersetzt werden kann, wodurch die Existenz einer ringförmigen Amylkette möglich wird. Für die

Existenz einer ringförmigen Kohlenstoffkette in der Butylreihe sprechen keine bis jetzt bekannten Thatsachen <sup>1)</sup>).

Es fragt sich nun, warum in der aromatischen Reihe die Meta- und Paraverbindungen nicht die der Orthoreihe eigenthümliche Condensationsfähigkeit zeigen. Es kann dies nur darin liegen, dass die jetzigen Constitutionsformeln nicht der wirklichen Constitution dieser Körper entsprechen. Es wäre sonst kein Grund vorhanden, warum z. B. die Metaamidbenzoëssäure nicht wie die Orthoamidphenylessäure ein inneres Anhydrid bilden sollte, da beide die Gruppierung  $CNH_2 \text{---} C \text{---} C \text{---} C \text{---} COOH$  besitzen; oder warum die Metaoxybenzoëssäure nicht in ein Lacton übergeht. Man kann noch einen Schritt weitergehen und fragen, warum obige Erscheinungen in der fetten und orthoaromatischen Reihe vorkommen? Die gegenwärtig angenommenen Constitutionsformeln dieser Körper werden schwerlich eine Antwort gewähren können. Wahrscheinlich liegt der Grund in der räumlichen Vertheilung der Atome im Moleküle; und es lässt sich wohl hoffen, dass eine eingehende Erforschung des besprochenen Gebietes zu einer tieferen Einsicht in die Constitution der organischen Verbindungen führen wird.

Buffalo, V. S. Amerika, 20. August.

### 398. Oscar Jacobsen: Ueber die dritte Xylylsäure und eine ihr entsprechende Xylidinsäure.

[Mittheilung aus dem Rostocker Universitäts-Laboratorium.]

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

Die Oxydation des Pseudocumols hat bekanntlich bisher nur zu zweien von den drei Monocarbonsäuren geführt, welche sich von jenem Kohlenwasserstoff ableiten lassen.

<sup>1)</sup> Eine solche ringförmige Verkettung wird allerdings von Baeyer (diese Berichte X, 1861) in seiner zuletzt angegebenen Constitutionsformel der Brenzschleimsäure angenommen. Abgesehen davon, dass ein Körper von einer solchen Constitution nicht ohne Annahme mehrerer Atomumlagerungen aus der Schleimsäure abzuleiten ist, muss man noch annehmen, dass Brom glatt eine einfache Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen spalten kann. Es ist dies die dritte Art Kohlenstoffbindung, welche durch einen Strich repräsentirt wird, und trotzdem grundverschiedene Eigenschaften von den zwei andern Arten besitzt. Die früher von Baeyer vorgeschlagene Constitutionsformel der Brenzschleimsäure (Ebendas. III, 517) ist in völliger Uebereinstimmung mit der Bildung derselben aus Schleimsäure (die Oxydbildung ist durch die  $\gamma$ -Stellung von zwei der Hydroxylgruppen bedingt). Eine Discussion der neueren Versuche von Baeyer über Furfurol würde hier zu weit führen, aber es scheint mir, als ob sie mit dieser Constitutionsformel sehr gut in Einklang stehen.



Die dritte Xylylsäure, welche als Isoxylylsäure bezeichnet werden mag, habe ich jetzt nach der Wurtz'schen Synthese durch Erhitzen von reinem Monobromparaxylol mit Natriumamalgam und Chlorkohlensäureäthyläther auf 110° und Verseifung des entstandenen Aethers dargestellt.

Sie wurde schliesslich durch Destillation mit Wasserdämpfen und Krystallisation ihres Calciumsalzes gereinigt.

Die Isoxylylsäure —  $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{4}{CH_3} \cdot \overset{3}{CO_2H}$  — ist in heissem Wasser sehr wenig, in kaltem fast garnicht löslich. Aus verdünnter, heisser Lösung ihrer Salze durch Säuren abgeschieden, bildet sie eine weiche, aus feinen Nadeln bestehende Krystallmasse. Aus Alkohol, worin sie äusserst leicht löslich ist, krystallisirt sie beim Erkalten sehr gut in grossen, sternförmig gruppirten Nadeln.

Die Säure ist wasserfrei. Sie schmilzt bei 132°<sup>1)</sup> und siedet bei 268°, lässt sich ohne jede Zersetzung destilliren und ist auch mit Wasserdämpfen leicht flüchtig.

Schon weit unter ihrem Siedepunkt sublimirt die vorsichtig erhitzte Säure in langen, äusserst zarten Nadeln.

Ihr Calciumsalz —  $(C_9H_9O_2)_2Ca + 2H_2O$  — ist nur mässig leicht löslich, und zwar in der Hitze nicht viel reichlicher, als in der Kälte. Beim Verdampfen seiner Lösung scheidet es sich an der Oberfläche in langstrahlig krystallisirten, ziemlich harten Krusten aus.

Das lufttrockne Salz verlor bei 125° 9.65 pCt., in einem zweiten Versuch bei 150° 9.69 pCt. Wasser. (Berechnet: 9.63 pCt.)

Das durch Erhitzen des Salzes mit Kalk erhaltene Paraxylol schmolz ohne irgend welche Reinigung erst nahe unter 10°.

Das Baryumsalz —  $(C_9H_9O_2)_2Ba + 4H_2O$  — ist leicht löslich. Aus seiner concentrirten Lösung scheidet es sich in der Kälte allmählig als ein kompakter, aus sehr kleinen Nadeln bestehender Kuchen aus. Es schmilzt bei 100° in seinem Krystallwasser. Die Bestimmung des Krystallwassers ergab 14.16 und 14.33 pCt. (Berechnet: 14.20 pCt.)

Das Kaliumsalz krystallisirt erst aus seiner syrupdicken Lösung als eine aus langen Prismen oder Nadeln bestehende Masse.

Seine Lösung giebt mit salpetersaurem Silber einen flockigen Niederschlag, der in der Hitze ziemlich leicht löslich ist und beim Erkalten in kleinen Nadeln krystallisirt, mit schwefelsaurem Kupfer einen hell blaugrünen, auch in der Hitze sehr wenig löslichen, anfangs amorphen Niederschlag, der sich unter der Flüssigkeit bald in mikroskopische, rosettenförmig gruppirte Nadeln umwandelt,

<sup>1)</sup> Quecksilberfaden wie bei allen folgenden Temperaturbestimmungen ganz eintauchend.

mit salpetersaurem Blei eine weisse Fällung, ziemlich reichlich in heissem Wasser löslich und beim Erkalten in undeutlich krystallinischen Flocken sich ausscheidend, mit Eisenchlorid einen hell gelbbraunen, auch in heissem Wasser und in überschüssigem Eisenchlorid unlöslichen Niederschlag.

Das Amid der Isoxylylsäure, aus dem in der Kälte krystallisirenden Chlorid durch Zusammenreiben mit kohlensaurem Ammoniak dargestellt, ist in kaltem Wasser sehr wenig, auch in heissem ziemlich schwer, in Alkohol aber sehr leicht löslich. Aus der heissen, weingeistigen Lösung krystallisirt es als weiche, aus langen, feinen Nadeln bestehende Masse, aus heissem Wasser sehr schön in langen, sprüden Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt bei  $186^{\circ}$ .

Die durch Erhitzen mit Salzsäure aus dem Amid abgeschiedene Säure schmolz wieder genau bei  $132^{\circ}$ .

Als Nebenprodukt entsteht bei der Darstellung der Isoxylylsäure in erheblicher Menge das Quecksilberdiparaxylyl —  $(C_8H_9)_2 Hg$  —. Dasselbe ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether und heissem Alkohol, sehr leicht in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und den Benzolkohlenwasserstoffen. Es wurde aus heissem Toluol in harten, derben, durchsichtigen Prismen krystallisirt erhalten.

Sein Schmelzpunkt liegt bei  $123^{\circ}$ . Am Licht färbt es sich gelblich. Das durch Destillation dieser Quecksilberverbindung erhaltene Diparaxylyl —  $(C_8H_9)_2$  krystallisirt aus heissem Alkohol in langen, baumförmig verzweigten Nadeln, die bei  $125^{\circ}$  schmelzen.

Um die Isoxylylsäure zu einer Dicarbonsäure zu oxydiren, setzte ich zu einer Lösung des Kaliumsalzes bei gewöhnlicher Temperatur allmählig eine Lösung der  $1\frac{1}{2}$ fachen Menge Kaliumpermanganat, säuerte, nachdem binnen 24 Stunden vollständige Entfärbung eingetreten war, das Filtrat mit Salzsäure an und destillirte die unoxydirt gebliebene Isoxylylsäure im Dampfströme ab.

Die zurückbleibende Dicarbonsäure will ich, da der Name Isoxylylinsäure schon anderweitig in Anspruch genommen ist, als  $\beta$ -Xylidinsäure bezeichnen.

Die  $\beta$ -Xylidinsäure ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem schwer löslich. Von der gewöhnlichen Xylidinsäure, mit der sie im Uebrigen grosse Aehnlichkeit zeigt, unterscheidet sie sich dadurch, dass sie aus heisser, wässriger Lösung sich deutlich krystallinisch, in mikroskopischen, büschelförmig vereinigten Nadeln ausscheidet. Aus einer durch Ueberhitzen mit Wasser oder besser mit Salzsäure bei  $220$ — $230^{\circ}$  hergestellten, concentrirteren Lösung erhält man sie bei langsamer Abkühlung deutlicher in kleinen, rhombischen

Tafeln krystallisirt. In heissem Alkohol löst sich die Säure ziemlich leicht und krystallisirt beim Erkalten in warzenförmigen Gruppen sehr kleiner, glasglänzender Nadeln.

Die Säure schmilzt oder erweicht noch nicht bei 310°. Ihr Schmelzpunkt liegt zwischen 320 und 330°.

Schon nahe unterhalb dieses Schmelzpunkts sublimirt die Säure allmählig in kleinen, derben, glasglänzenden Krystallen. Erhitzt man stärker, so bildet sie ein dichtes Sublimat von strahlig krystallinischem Gefüge. Der Schmelzpunkt der sublimirten Säure ist in keinem Falle merklich verändert.

Das Baryumsalz der Säure krystallisirt nicht. Seine Lösung trocknet zu einer fast gummiartigen Masse ein.

Das Zinksalz theilt die Eigenschaft des xylidinsauren Zinks, sich in der Kälte sehr leicht, in der Hitze sehr schwer zu lösen, so dass selbst seine sehr verdünnte Lösung beim Erhitzen getrübt wird.

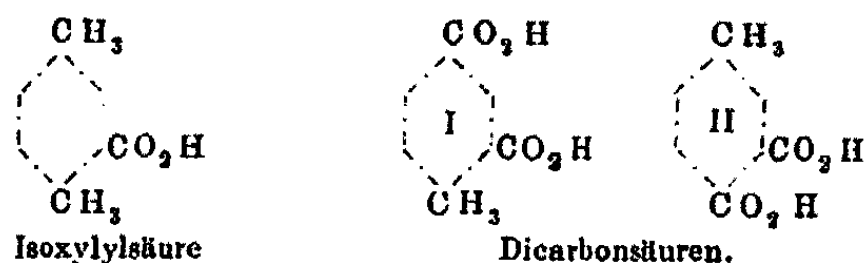
Das Ammoniaksalz ist sehr leicht löslich und bildet eine langstrahlig krystallisirte Masse.

Seine Lösung giebt mit schwefelsaurem Kupfer einen hellblauen, flockigen Niederschlag, wie die Xylidinsäure, nicht einen hellgrünen, wie die Senhofer'sche Isoxylidinsäure<sup>1)</sup>.

Das in der Kälte flockig gefällte Silbersalz löst sich reichlich in heissem Wasser und wird beim Erkalten in kleinen, barten, warzenförmigen Krystallgruppen ausgeschieden, während das isoxylidinsaure Silber in siedendem Wasser kaum löslich ist.

Ein weiterer Unterschied besteht darin, dass die Lösung des Ammoniaksalzes meiner Säure nach dem Gesagten mit Zinksulfat in der Kälte natürlich keinen Niederschlag giebt. In der Hitze entsteht ein solcher, wenn ein Ueberschuss des Zinksalzes vermieden wird.

Die Constitution der Isoxylsäure erlaubt die Bildung zweier verschiedenen Dicarbonsäuren, von denen die eine der Isophtalsäure, die andre der Phtalsäure homolog sein würde:



Die hier beschriebene  $\beta$ -Xylidinsäure erschien bei genauer Beobachtung ihrer Eigenschaften, ihres Verhaltens in der Hitze und gegen Lösungsmittel durchaus als einheitliche Substanz; es konnte kein Zweifel darüber bestehen, dass, wenigstens wesentlich, nur eine jener beiden Dicarbonsäuren entstanden war.

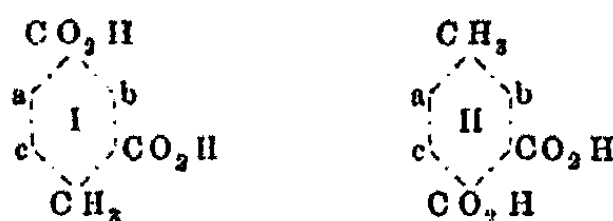
<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 164, 187.

Gegen die Auffassung meiner Säure als einer der Phtalsäure homologen sprach ihr Verhalten in der Hitze, wo die Bildung eines niedriger schmelzenden Anhydrids zu erwarten gewesen wäre. Auch durch Erhitzen mit Acetylchlorid liess sich die Säure nicht in ein Anhydrid überführen. Beim Erhitzen mit Resorcin auf 200° und Auflösen der bräunlich gelben Schmelze in Kalilauge wurde zwar eine schwach grün fluorescirende Lösung erhalten, in welcher Salzsäure eine gelbliche Trübung hervorrief; die sehr geringe Intensität dieser Erscheinungen machte aber nur wahrscheinlich, dass die Säure mit kleinen Spuren einer Homophtalsäure verunreinigt sei. In der That blieb die Fluorescenz fast vollständig aus, nachdem die Säure zweimal aus sehr verdünnter, heisser Lösung abgeschieden worden war<sup>1)</sup>.

Zur bestimmteren Ermittlung der Constitution meiner Säure habe ich — ohne genauere Untersuchung der dabei erhaltenen Zwischenprodukte — den folgenden Weg eingeschlagen:

Die fast reine Hauptmenge der Säure wurde durch mehrstündiges Erhitzen mit Pyroschwefelsäure auf 160—170° in Sulfosäure übergeführt und das Kaliumsalz dieser Säure mit Kaliumhydroxyd gelinde geschmolzen. Die so erhaltene Oxysäure gab mit Eisenchlorid eine purpurrothe Färbung, deren geringe Intensität aber wieder in keinem Verhältniss zur Menge der reagirenden Säure stand. Die Oxysäure wurde nun mit concentrirter Salzsäure mehrere Stunden auf 200 bis 210° erhitzt.

Erwägt man die verschiedenen, möglichen Stellungen der Hydroxylgruppe in der Oxysäure, so ergaben sich für jede der beiden oben gegebenen Dicarbonsäurenformeln drei Oxysäuren, je nachdem die Hydroxylgruppe die mit a, b und c bezeichnete Stellung einnimmt:



Da beim Ueberhitzen von Phenolsäuren mit Salzsäure erfahrungsmässig nur diejenigen Carboxylgruppen nicht abgespalten werden, welche sich in der Metastellung zur Phenolgruppe befinden, so müssen bei dieser Operation entstehen: aus Säure Ia und Ib: Metakresol, aus IIa und IIb die Flesch'sche Oxytoluylsäure, aus IIc die noch nicht bekannte, symmetrische Oxytoluylsäure; nur bei der Formel Ic würde gar keine Abspaltung von Kohlensäure stattfinden.

<sup>1)</sup> Wie ich bei dieser Gelegenheit bemerken will, giebt auch die aus Pseudocumol mittelst Kaliumpermanganat dargestellte, rohe Xylidinsäure eine deutlich erkennbare Fluoresceinreaktion, nicht aber die mit Salpetersäure bereitete.

Bei meiner Oxysäure war nun das Resultat folgendes: Es wurde nur eine sehr geringe Spur Kohlensäure abgespalten. Phenolgeruch trat überhaupt nicht auf. Die beim Erkalten der Röhren wieder abgeschiedene Säure stimmte im Aeusseren mit der ursprünglichen Oxysäure überein, hatte aber nunmehr die Eigenschaft, sich mit Eisenchlorid roth zu färben, vollständig verloren. Bei nochmaligem Erhitzen mit Salzsäure auf 220—225° blieb sie ganz unverändert. Mit Kalk destillirt lieferte sie ein Phenol. Im heissen Wasser war die Säure sehr leicht, in kaltem ziemlich schwer löslich. Sie krystallisirte beim Erkalten in sternförmig gruppirten Nadeln. Ihre wässrige Lösung färbte oder trübte sich nicht mit Eisenchlorid, die Lösung ihrer Salze gab damit einen hellbraunen Niederschlag. Die Säure schmolz unter beginnender Zersetzung erst nahe über 270°.

Nach diesem hohen Schmelzpunkt konnte sie weder die Flesch'sche Oxytoluylsäure sein, noch die symmetrische, deren Schmelzpunkt demjenigen der letzteren nahe liegt und die ich demnächst näher beschreiben werde.

Die Oxysäure konnte somit nur der Formel Ic entsprechen, d. h. der  $\gamma$ -Oxyisophtalsäure homolog sein.

Danach ist meine aus der Isoxylylsäure mittelst Kaliumpermanganat erhaltene  $\beta$ -Xylidinsäure die der Formel I entsprechende Dicarbonsäure; sie kann als Orthoparahomoisophtalsäure bezeichnet werden.

Die obige Beweisführung ist, wie ich hervorzuheben nicht unterlassen will, unabhängig von etwaigen Wanderungen der Hydroxylgruppe bei der Kalischmelzung.

Neben jener Säure entsteht anscheinend eine sehr geringe Menge der Metaparahomophtalsäure.

Die  $\beta$ -Xylidinsäure musste nach ihrer Bildungsweise selbstverständlich verschieden sein von der gewöhnlichen Xylidinsäure und der Uvitinsäure. Sie unterscheidet sich aber durch ihre Eigenschaften auch scharf von der Senhofer'schen Isoxylylinsäure ( $\gamma$ -Toluoldisulfonsäure) und von der Isouvitinsäure aus Gummigutt.<sup>1)</sup>

Ihrer Constitution nach müsste sie dagegen identisch sein mit der aus Blomstrand's  $\alpha$ -Toluoldisulfonsäure mittelst Ameisensäurem Natrium zu erhaltenden Dicarbonsäure, da für diese  $\alpha$ -Toluoldisulfonsäure die entsprechende Constitution mit Sicherheit nachgewiesen ist.<sup>2)</sup>

Blomstrand beschreibt eine auf diesem Wege in sehr geringer Menge erhaltene Dicarbonsäure in einer kurzen Notiz<sup>3)</sup> als schwer-

<sup>1)</sup> Hlasiwetz u. Barth, Ann. Chem. Pharm. 138, 61.

<sup>2)</sup> Claesson u. Berg, diese Berichte XIII, 1170.

<sup>3)</sup> Diese Berichte V, 1088.

lösliche Flocken, die bei 270° Anzeichen von Schmelzung zeigten, aber dabei verkohlten. Diese Angabe passt nicht auf meine  $\beta$ -Xylyldinsäure, kann aber gegen deren Constitution, selbst wenn man einen normalen Verlauf der Ameisensäurereaktion voraussetzt, wohl nicht in's Gewicht fallen, da Blomstrand's Produkt augenscheinlich für die Reindarstellung der Säure nicht ausreichte.

**399. Lancelot W. Andrews: Eine neue für chemische Zwecke geeignete Form des Luftthermometers.**

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität zu Bonn.]

(Eingegangen am 18. September; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Der Mangel an einem Instrument, das hohe (über 360° liegende) und stetig sich ändernde Temperaturen anzeigen könnte, machte sich seit Langem fühlbar und scheint auch durch das schöne, von Crafts<sup>1)</sup> angegebene Luftthermometer, der Complicirtheit und Zerbrechlichkeit desselben halber, nur unvollkommen beseitigt. Die Quecksilberthermometer mit comprimirtem Stickstoff können bei solchen Temperaturen keinen hohen Grad der Genauigkeit beanspruchen.

Der Nullpunkt eines derartigen, in meinem Besitz befindlichen Instruments ist in ziemlich kurzer Zeit um 11.0° gestiegen, und Person<sup>2)</sup> erwähnt Fälle, in denen noch bedeutendere Veränderungen stattgefunden haben. Eine zweite und viel wichtigere Fehlerquelle liegt aber in der Korrektur für die nicht erhitzte Quecksilbersäule. Bei Temperaturen von 350—480° kann diese Korrektur leicht mehr als 15.0° betragen, und ist dabei nicht konstant, sondern wächst während einer Fraktionirung, da die Quecksilbersäule erst allmählich sich erwärmt. Dieser Umstand ist ungemein störend und macht eine genaue Fraktionirung mit kleinen Quantitäten einer Flüssigkeit äusserst schwierig. Ich habe z. B. beobachtet, dass etwa 20 g Phenylphosphat, die nach einer mit dem im nachfolgenden beschriebenen Thermometer ausgeführten Bestimmung ganz bei 407° siedeten, mit dem Quecksilberthermometer destillirt, zwischen Grenzen von 12° zu sieden schienen.

Das in Figur 1 schematisch dargestellte Luftthermometer<sup>3)</sup> ist von diesen Uebelständen ziemlich frei, zugleich einfach und sehr leicht zu handhaben. Das eigentliche Thermometergefäss  $\alpha$ , enthaltend circa

<sup>1)</sup> Ann. de Chem. et de Phys. [5] 14, 409.

<sup>2)</sup> Pogg. Ann. 65, 370.

<sup>3)</sup> Das Instrument kann von Dr. Geissler, Nachfolger Fr. Müller in Bonn bezogen werden.

1 cm, steht durch das enge Kapillarrohr  $bc$  mit dem weiteren Rohr  $Nd$  von ca. 15 cm lichter Weite in Verbindung. In dem Konus an der Stelle  $N$ , wo das Rohr sich erweitert, befindet sich eine schwarze Glasspitze.<sup>1)</sup> Im breiten Theil des Rohrs  $d$  befindet sich ein ausgezeichnet geschliffener Glashahn. Dieses Rohr steht in Verbindung mit einem Kautschukschlauch, der, bei  $e$  verzweigt, mit dem geschlossenen Manometer  $ghi$  und mit dem Gummibeutel  $f$  kommuniziert. Vorausgesetzt dass der Theil  $degf$  des Apparats mit Quecksilber und der Theil  $abc$  mit trockener Luft gefüllt sind, so ist die Wirkungsweise des Instruments folgende. Nehmen wir an,  $a$  besitzt irgend eine, aber eine bestimmte Temperatur, z. B. die des siedenden Quecksilbers, so wird zunächst durch auf den Gummibeutel ausgeübten Schraubendruck das Quecksilberniveau genau bis zur fixen Marke  $N$  (der Glasspitze) gebracht und alsdann die Höhe der Quecksilbersäule im Monometer  $h$  beobachtet. Durch Erwärmen des Luftgefässes auf eine höhere Temperatur wird natürlich das Niveau des Quecksilbers unter die Marke  $N$  herabgedrückt und kann durch erneuerten Schraubendruck auf den Gummibeutel  $f$  in die ursprüngliche Lage zurückgebracht werden.

In der Weise kann man immer das Niveau genau in Berührung mit der Spitze erhalten, und dann zeigt das Manometer den augenblicklich im Luftgefäss herrschenden Druck an, woraus sich die Temperatur berechnen lässt<sup>2)</sup>.

Sehr bequem ist es ein für alle Mal die Skalengrade des Manometers (als Abscissen) mit den entsprechenden Drucken und Temperaturen (als Ordinaten) graphisch darzustellen, dann braucht man eine Skalenangabe nur mit der Curve zu vergleichen, um sofort ohne Rechnung die angezeigte Temperatur ablesen zu können. Da die Luft in dem Manometer nicht immer dieselbe Temperatur besitzt, ist es erforderlich diese Temperatur mittelst eines an  $i$  angelegten Thermometers zu messen und die Skalenablesung danach zu berichtigen. In

<sup>1)</sup> Vergl. Crafts loc. cit.

<sup>2)</sup> Die Formel für diese Rechnung ist:

$$t = 857.8^{\circ} + \frac{H - H_g}{\frac{1}{30}H_g - 3\beta H} \left( 1 + \frac{v'}{v} \cdot \frac{H}{H_g} \cdot \frac{1}{1 + \frac{t' - 857.8^{\circ}}{680}} \right)$$

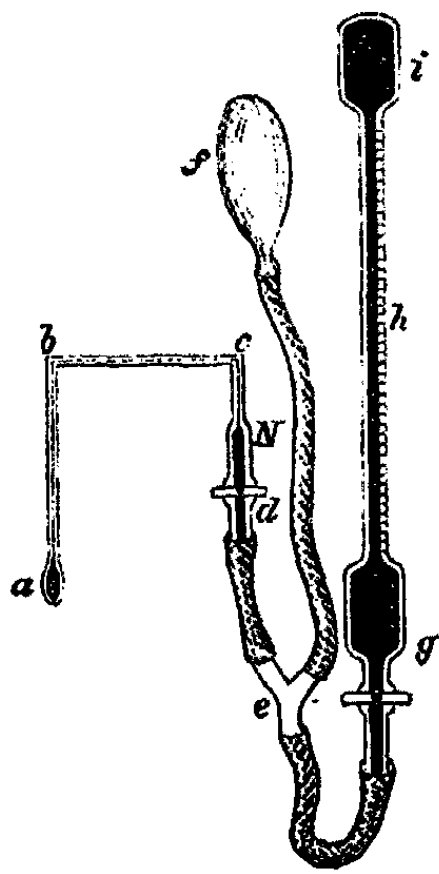
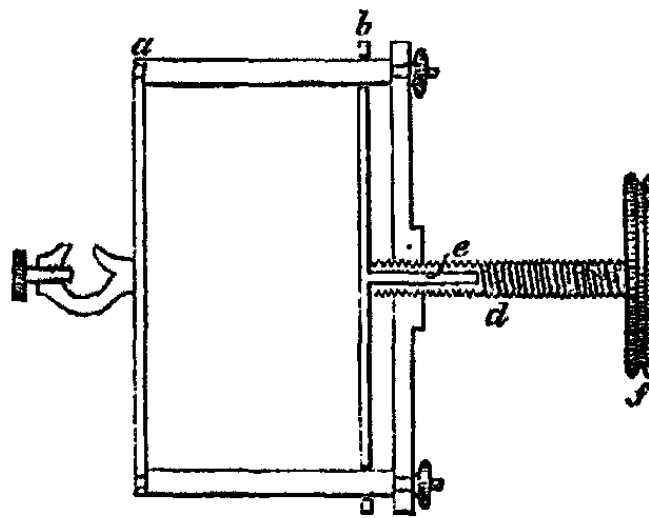
In dieser Formel bedeutet:

- $t$  die gesuchte Temperatur,
- $H_g$  den Druck (Kor.), der dem Siedepunkt des Quecksilbers entspricht,
- $H$  den Druck, welcher der Temperatur entspricht,
- $3\beta$  die kubische Ausdehnung des Glases (0.000025),
- $v$  das Volumen des Luftgefässes,
- $v'$  - - - - - unerhitzten Verbindungsrohres des Luftgefässes bis zur Marke
- (der Bruch  $\frac{v'}{v}$  sollte nicht grösser als  $\frac{1}{40}$  sein),
- $t'$  die Temperatur dieser Verbindungen.

einem von mir benutzten Instrument beträgt z. B. diese Korrektur 3 mm auf jeden Grad unter oder über eine bestimmte Temperatur, und wird als konstant für alle Theile der Skala angenommen. Der durch diese Annahme begangene Fehler ist bei richtig gewählten Dimensionen des Manometers verschwindend klein <sup>1)</sup>).

Das Manometer hat in runden Zahlen folgende Dimensionen. Die untere Kugel *g* fasst 8 ccm, die obere Kugel *i* 6.5 ccm, das Rohr zwischen beiden 1.5 ccm, die Skala ist 320 mm lang und in Millimeter eingetheilt. Die Grenzen der Anwendbarkeit liegen ungefähr von 300 bis 580°.

Figur 1.

Figur 2  
 $\frac{1}{3}$  der natürlichen Grösse.

Figur 2 stellt im Durchschnitt den Mechanismus dar, welcher zum Quetschen des Gummibeutels dient. Eine bewegliche Platte *b* wird gegen eine feste *a* durch die Schraube *d* vorgeschoben. Zwischen den Platten liegt der Gummibeutel. Um beide Platten parallel zu erhalten, trägt die bewegliche in ihrer Mitte einen festen Stift *e*, der ohne zu grosse Reibung in die hohle Axe der Schraube hineinpasst. Die Schraube ist aus Messing gefertigt, die Schraubenmutter aber und der Stift sind aus Stahl. Der runde Kopf *f* der Schraube soll 4—5 cm breit und ziemlich dick sein.

<sup>1)</sup> Ein in der oberen Manometerkugel *i* eingeschmolzenes Thermometer würde eine sehr genaue Bestimmung genannter Korrektur gestatten und scheint deshalb empfehlenswerth.



Für Operationen, bei denen kleine Mengen (2—250 g) Flüssigkeit der Destillation zu unterwerfen sind, soll das Thermometergefäss circa 1 cem fassen, sonst darf es grösser sein.

Um ein Herausschleudern des Hahnes durch den Quecksilberdruck zu verhindern, kann man ihn entweder durch Anlegen eines Gummibandes oder durch eine Einrichtung festhalten, welche, obwohl nicht neu, doch nicht so allgemein bekannt sein mag, um eine Beschreibung derselben überflüssig erscheinen zu lassen. Man lässt den Zapfen etwas länger wie gewöhnlich anfertigen, so dass dessen schmaleres Ende einen Zoll aus dem Rohre hervorragt. Ueber diesen hervorragenden Theil des Zapfens schiebt man ein Stück Kautschukschlauch soweit, bis es fest gegen das Rohr drückt, und befestigt es alsdann mit Draht auf dem Zapfen. Zwischen Schlauch und Rohr wird ein Hartgummi- oder Pappiring gelegt. Durch die Elasticität des Gummischlauchs wird der Zapfen immer mit gelinder Pression in das Lager hineingezogen.

Als Nullpunkt ist es vortheilhaft, nach Crafts (l. c.) den Siedepunkt des Quecksilbers ( $357.3^{\circ}$ ) zu gebrauchen. Die Pressionen welche den Graden des Manometers entsprechen können, entweder aus den Inhaltsverhältnissen desselben ermittelt, oder direkt beobachtet werden, indem man den Theil *abcd* (Fig. 1.) des Apparats durch ein offenes Manometer ersetzt und dann das Quecksilber bis auf verschiedene Höhen, welche man in beiden Manometern vergleicht, durch den Quetschapparat hinauftreibt. Man kann das Instrument auch ganz empirisch graduiren durch Vergleich mit bekannten Temperaturen, z. B. den Siedepunkten des Quecksilbers, des Schwefels, des Phosphor-pentasulfids u. a. m. und Interpolation dazwischen liegender Temperaturen.

Beim Gebrauch werden sämmtliche Theile des Apparats an einem gewöhnlichen Stative befestigt. Nachdem der Apparat einmal aufgestellt ist, dürfen selbstverständlich die fixe Marke *N* und die Manometerskala ihre relativen Höhen nicht verändern. Man lasse die Spitze *N* immer auf der Höhe eines bestimmten Skalenstrichs, z. B. bei 150 mm, bleiben. Schliesslich sei nur bemerkt, dass der Druck in den Kautschuktheilen, also auch in dem Manometer, stets grösser sein soll wie der Atmosphärendruck, damit ein Eindringen der Luft in den Apparat vermieden wird.

Mit diesem Instrument wurden beobachtet z. B. vorläufig folgende Siedepunkte:

Siedepunkt des Schwefels . . . . .	447° (Regnault 448.4°),
- - Fünffachschwefelphosphors	527° (Hittorf 530°),
- - Phenylphosphats . . . . .	407°.

Natürlich kann man, anstatt der beschriebenen Konstruktion, ein offenes Manometer benutzen, was, wie ich mich überzeugt habe, für gewisse Zwecke den Vorzug verdient. Eine Anwendung des dem beschriebenen Apparate zu Grunde liegenden Princips für die Bestimmung der höchsten Temperaturen liegt nahe <sup>1)</sup>.

**400. E. Paternò: Zur Geschichte der Perkin'schen Reaktion.**

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

Mit grossem Erstaunen entnehme ich aus einer im 14. Hefte, S. 1824, dieser Berichte enthaltenen Mittheilung des Hrn. Prof. Fittig, in welcher er eine neue, durch Erhitzen von Benzaldehyd, brenzweinsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid erhaltene Säure beschreibt, dass er daraus, als noch unbekannt, die Folgerung zieht, dass in den Perkin'schen Synthesen die Condensation nicht zwischen dem Aldehyd und dem Anhydrid, sondern zwischen dem Aldehyd und dem Natriumsalz erfolgt.

Ohne hier näher darauf eingehen zu wollen, ob bei der Perkin'schen Reaktion immer die Einwirkung im letztgenannten Sinne verläuft, glaube ich Hrn. Prof. Fittig daran erinnern zu müssen, dass in meinem Laboratorium schon seit dem Jahre 1878 mein damaliger Assistent, der jetzige Professor Oglialoro, eine ganze Reihe ähnlicher Beobachtungen gemacht hat, die in der *Gazetta Chimica Italiana* Bd. VIII, S. 429, Bd. IX, S. 428 und 533 und Bd. X, S. 481 veröffentlicht sind. Uebrigens ist die erste Abhandlung auch schon im Jahresbericht für das Jahr 1878, S. 828, im Auszuge wiedergegeben und auch von den anderen sind Auszüge in deutschen Journalen erschienen.

Ich hielt es für meine Pflicht diese Bemerkung zu veröffentlichen, weil ich nicht weiss, wann Hr. Oglialoro von der Fittig'schen Arbeit wird Kenntniss erlangen können, und ich ihm hierdurch ein Untersuchungsgebiet vorbehalten möchte, das er seit 1878 ohne Unterbrechung bearbeitet hat.

Palermo, 22. September 1881.

<sup>1)</sup> Herr Direktor Strassburg der hiesigen Wessel'schen Porzellanfabrik hat die Freundlichkeit gehabt, die Darstellung der Porzellantheile eines Apparats, der für Temperaturen bis zum Weichwerden des Porzellans brauchbar sein soll, zu unternehmen.

**401. L. de Koninck: Natriumkobaltnitrit als Reagens auf Kalium.**  
(Eingegangen am 24. September; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Unter obigem Titel wird von Dr. Curtmann in der letzten Lieferung dieser „Berichte“, S. 1951, eine Reaktion angegeben, welche schon von mir in der diesjährigen „Zeitschrift für analytische Chemie“ S. 390 publicirt worden ist.

Zweck dieser Zeilen ist nur, meine Prioritätsrechte aufrecht zu halten.

Lüttich, den 22. September.

**402. R. Benedikt: Ueber Dibromhydrochinon.**

(Eingegangen am 3. Oktober; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Hr. E. Sarauw beschreibt in Liebig's Annalen 209, S. 108, eine Methode Dibromhydrochinon und daraus Dibromchinon darzustellen, welche mit der von mir bereits im Mai 1880 publicirten (Monatshefte für Chemie I, 345), die grösste Aehnlichkeit besitzt. Ich würde unterlassen, darauf aufmerksam zu machen, wenn Herr Sarauw nicht S. 114 sagen würde: „In neuester Zeit wurden diese Versuche von Benedikt mit Dibromchinon, welches er nach dem von mir angegebenen Verfahren dargestellt hatte, wieder aufgenommen.“ Dies ist eine vollständige Umkehrung des Thatbestandes.

**403. M. Schmoeger: Ueber wasserfreien Milchzucker.**

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

Gelegentlich einer Arbeit über das spezifische Drehungsvermögen des Milchzuckers fand ich, dass beim Eindampfen einer Milchzuckerlösung auf einem lebhaft siedenden Wasserbade zur Trockne der Milchzucker als wasserfreier Zucker zurückbleibt. Es war dies bis dahin noch nicht bekannt und da lufttrockner resp. über Schwefelsäure getrockneter, krystallisirter Milchzucker auch durch noch so langes Trocknen bei 100° sein Gewicht nicht ändert, sein Krystallwasser also nicht verliert, so dachte und denkt man sich noch heute den Milchzucker stets in der Form des gewöhnlichen, wasserhaltigen, krystallisirten Zuckers und bezieht auch alle analytischen Angaben auf die Formel dieses Zuckers.

Für die Trockensubstanzbestimmung von der Milch ist nun natürlich das oben erwähnte, von mir gefundene Verhalten des Milchzuckers

nicht unwichtig, da es ja hiernach wahrscheinlich wird, dass beim Eindampfen und Trocknen der Milch der Milchzucker wasserfrei zurückbleibt, während man beim Aufzählen und Zusammenaddieren der einzelnen Bestandtheile den Milchzucker immer als wasserhaltigen aufführt.

Zwischen der Trockensubstanz, das eine Mal direkt, das andere Mal durch Addition der einzelnen Bestandtheile gefunden, müsste sich in Folge dessen eine Differenz von reichlich 0.2 pCt. ergeben, vorausgesetzt, dass die Milch 4—5 pCt. Milchzucker enthält.

Ich <sup>1)</sup> hatte weiter gefunden, dass die in der Kälte bereitete Lösung des durch Eindampfen erhaltenen, wasserfreien Milchzuckers im Polarisationsapparat ein ausserordentlich merkwürdiges, bis dahin noch nicht bekanntes Verhalten zeigt. Während nämlich bekanntlich die kalt bereitete Lösung des gewöhnlichen, wasserhaltigen Milchzuckers im Anfang eine stärkere Drehung (Birotaion) zeigt, die erst nach Verlauf einiger Stunden in die schwächere, constante Drehung übergeht, zeigt die Lösung des auf die oben erwähnte Weise dargestellten, wasserfreien Zuckers im Anfang eine schwächere Drehung, die aber ebenfalls im Verlauf mehrerer Stunden in die constante, normale und hier also stärkere Drehung des Milchzuckers übergeht. Ich habe diese anfängliche, schwächere Drehung Halbrotaion genannt, und fand das Verhältniss der Halbrotaion zur constanten Drehung ebenso gross, wie dasjenige der constanten Drehung zur Birotaion, nämlich annähernd wie 5 : 8.

Dies Verhalten des wasserfreien Milchzuckers glaubte ich nun benutzen zu können, um nachzuweisen, in welcher Form der Milchzucker bei der Trockensubstanzbestimmung der Milch zurückbleibt. Beim Schütteln des Trockenrückstandes mit Wasser und Polarisiren der Lösung muss dieselbe Birotaion oder Halbrotaion zeigen, je nachdem der Milchzucker wasserhaltig oder wasserfrei zurückbleibt. Wenigstens sollte man so meinen.

Die Trockensubstanzbestimmung in der Milch führe ich folgendermassen aus: 10 ccm Milch werden in einem Hofmeister'schen Glasschälchen, in welchem sich etwa 15 g abgeschlammter und ausgeglühter Seesand befinden, abgewogen, auf dem Wasserbade eingedampft und schliesslich im Wassertrockenschrank bis zum constanten Gewicht getrocknet.

Um ohne Zeitverlust ein rasch filtrirendes, eiweissfreies, möglichst concentrirtes Filtrat zu erhalten, zerreibt man das Hofmeister'sche Schälchen mit dem Trockenrückstand fein, schüttelt das Pulver einige Minuten mit möglichst wenig Wasser, setzt einige Cubikcentimeter Bleizuckerlösung hinzu und filtrirt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 1915.

Zuweilen gab ich auch in ein Schälchen, nachdem die 10 ccm Milch eingetrocknet waren, weitere 10 ccm Milch, oder versetzte auch die Milch mit Zucker, um schliesslich eine concentrirtere Lösung zu bekommen.

Ich habe nun eine grosse Zahl so hergestellter Lösungen im Polarisationsapparat untersucht. Zwischen der Berührung des Trockenrückstandes mit Wasser und der ausgeführten Polarisation vergingen kaum mehr als 5 Minuten. Nie beobachtete ich eine Halbrotaion, stets eine geringe Birotation. Im Verhältniss zum constanten Drehungswinkel etwa wie 5.5 : 5.

Es liegt nun der Gedanke nahe, dass man vielleicht ein Gemenge von birotirendem und halbrotirendem (resp. von wasserhaltigem und wasserfreiem) Zucker erhält und dass die Drehung des ersteren über die des letzteren etwas überwiegt. Auffallend war nur die Regelmässigkeit, mit der stets die geringe Birotation beobachtet wurde.

Z. B. polarisirten folgende Lösungen:

Im Anfang: Grad Ventzke	Nach 12 — 24 Stunden: Grad Ventzke
14.5	13.5
17.5	16.3
9.4	8.0
7.8	7.3
17.0	15.9
15.9	15.0

Folgender Versuch beweist, dass der Sachverhalt in der That ein anderer ist.

Ich nahm Milchzuckerlösung von bekanntem Gehalte und verfuhr im Uebrigen wie bei der Trockensubstanzbestimmung in der Milch.

Der Milchzucker blieb, wie zu erwarten war, wasserfrei zurück, und eine aus dem Trockenrückstand, wie oben angegeben, hergestellte Lösung musste voraussichtlich Halbrotaion zeigen. Zu meinem Erstaunen war dies aber nicht der Fall, sondern es trat wieder die geringe Birotation auf.

Ich stellte mir nun aus chemisch reinem Milchzucker, wie er mir zu meinen früheren Polarisationsversuchen gedient hat, eine wässrige Lösung her. Dieselbe enthielt:

13.44 pCt. krystallwasserhaltigen Milchzucker  
= 12.77 pCt. wasserfreien Milchzucker.

Von dieser Lösung wurden abgewogen:

- I. Im leeren Hofmeister'schen Schälchen . 10.406 g
- II. Im etwa 15 g Seesand haltenden Schälchen 10.392 g.

Nach dem Eindampfen und Trocknen blieben zurück bei

I. 1.331 g = 12.80 pCt.

II. 1.328 - = 12.78 -

also in beiden Schälchen gleichmässig richtig die berechnete Menge wasserfreien Zuckers.

Die unter Benutzung von Schälchen I hergestellte Lösung polarisirte

im Anfang	nach 20 Stunden
12.4° V.	16.5° V.

diejenige unter Benutzung von Schälchen II

im Anfang	nach 20 Stunden
13.8° V.	12.5° V.

Also beide Male war wasserfreier Zucker vorhanden, das eine Mal aber zeigte er Halbrotaion, das andere Mal eine schwache Birotation.

Ich habe eine ganze Anzahl solcher Versuche ausgeführt, immer mit ähnlichem Resultate. Ich habe dabei die verschiedensten Variationen eintreten lassen, das eine Mal beim Eindampfen gerührt, das andere Male nicht, die Lösung ganz vom Sand aufsaugen lassen, das andere Mal nicht u. s. w., immer wurde bei Anwendung eines Wasser aufsaugenden Mittels (Sand, kohlensaurer Kalk u. s. w.) eine geringe Birotation, bei einfachem Eindampfen der Lösung Halbrotaion beobachtet. Rührt man übrigens im letzteren Falle nicht, so ist nur schwer und unvollständig alles Wasser zu verjagen und die beobachtete Halbrotaion ist eine geringere.

Die Annahme, dass diese merkwürdige Wirkung der aufsaugenden Substanz darauf beruht, dass der Zucker hier in einer dünnen Schicht eintrocknet, liegt nahe und folgender, mehrmals und immer mit demselben Resultate wiederholte Versuch bestätigt diese Vermuthung.

Auf eine gewogene, auf einem lebhaft siedenden Wasserbade sich befindende Glimmerplatte brachte ich eine abgewogene Menge Milchzuckerlösung von bekanntem Gehalte (etwa 0.7 g Milchzucker entsprechend) und verdampfte die Lösung zur Trockne. Der zurückbleibende Zucker ist krystallinisch, hat ein schaumiges Aussehen und ist wasserfrei oder enthält doch nur noch einige Zehntel Procente Wasser (durch nachträgliches Trocknen bei 130° überzeugte ich mich noch besonders von der Abwesenheit des Wassers). Er löst sich leicht und rasch in Wasser, ist aber nicht hygroskopisch. Seine kalt hergestellte Lösung zeigt die oben beschriebene, schwache Birotation.

Er stellt also eine dritte, bis jetzt noch nicht bekannt gewesene Form wasserfreien Milchzuckers dar <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Ueber die beiden anderen Formen siehe l. c.

Dass ihm die immer beobachtete, schwache Birotation zukommt, scheint mir zweifelhaft, vielleicht zeigt er weder Birotation noch Halbrotation. Denn zunächst enthält er nach der Analyse immer noch bis zu ein Halbprocent Wasser, also auch Birotation zeigenden Zucker und zweitens kommt noch Folgendes in Betracht.

Benetzt man eine Glimmerplatte mit Milchzuckerlösung, lässt ablaufen und bringt diese mit einer ganz dünnen Schicht Lösung überzogene Platte in einen heissen Trockenschrank, so trocknet die Lösung zu einem durchsichtigen, glasartigen Ueberzug ein. Dieser Ueberzug ist stark hygroskopisch, wird an der Luft wieder schmierig und verwandelt sich nach einiger Zeit in einen festen, weissen, krystallinischen Ueberzug von der Form des gewöhnlichen, wasserhaltigen Milchzuckers.

Dass dieser glasartige Zucker wasserfrei ist und dass seine Lösungen Birotation zeigen, kann ich nicht bestimmt behaupten, da man ja den Zucker nur in sehr geringen Mengen erhält. Nach seinem oben erwähnten Verhalten scheint es mir jedoch wahrscheinlich, dass es derselbe wasserfreie Zucker ist, den man durch Trocknen des gewöhnlichen Milchzuckers bei 130°<sup>1)</sup> erhält, dass er in geringen Mengen dem oben erwähnten, wasserfreien Zucker beigemischt ist und er also die beobachtete Birotation wenigstens zum Theil mit bewirkt.

Um das Verhalten des Milchzuckers bei der Trockensubstanzbestimmung in der Milch weiter zu beleuchten, habe ich noch folgenden Versuch angestellt:

Von einer schwach abgerahmten Milch werden wie gewöhnlich Trockensubstanzbestimmungen gemacht, und werden 9.96 pCt. Trockensubstanz gefunden.

Die Milch enthält nach der Analyse  
4.42 pCt. Milchzucker.

In derselben Milch wird eine abgewogene Menge Milchzucker gelöst und enthält dieselbe nun  
7.97 pCt. Milchzucker.

Hiernach berechnen sich für diese Milch  
13.31 pCt. Trockensubstanz,  
gefunden wurden aber nur . . . 13.14 - -

Dieser Befund stimmt vollständig mit der Berechnung, wenn man annimmt, dass der noch aufgelöste Zucker wasserfrei zurückblieb. Auch dieser Versuch ist mit demselben Resultate mehrmals wiederholt worden.

Wenn also hiernach kaum ein Zweifel darüber obwalten kann, dass beim Eindampfen der Milch mit Sand u. s. w. der Zucker in einer bisher noch nicht bekannt gewesenen, wasserfreien Form

<sup>1)</sup> l. c.

zurückbleibt, so kann ich meine Erfahrung in der Milchanalyse vor der Hand noch nicht damit in Einklang bringen.

Addirt man die gefundenen Procentzahlen für die einzelnen Milchbestandtheile und vergleicht die Summe mit der gefundenen Gesamttrockensubstanz, so ist erstere stets eher etwas kleiner als grösser.

Um hierüber womöglich weiterer Aufklärung zu erhalten, sind im hiesigen Laboratorium Untersuchungen im Gange.

Proskau, Milchwirtschaftliches Institut, im Oktober 1881.

#### 404. A. Ladenburg: Zerlegung des Tropins.

(Eingegangen am 11. October.)

Nachdem es mir vor etwa zwei Jahren gelungen war, das Atropin aus seinen Zersetzungsprodukten zu regeneriren, habe ich mir die Aufgabe gestellt, diese, d. h. Tropin und Tropasäure synthetisch darzustellen. Ich habe dann auch vor einem Jahre etwa gemeinschaftlich mit meinem Assistenten Dr. Rügheimer das letztere d. h. die Synthese der Tropasäure ausgeführt. In der Zwischenzeit habe ich mich vielfach mit der Constitution des Tropins beschäftigt, wofür eine Reihe von Mittheilungen an die Gesellschaft Zeugniß ablegen<sup>1)</sup>. Von den aufgefundenen Resultaten erwähne ich hier nur die Verwandlung des Tropins in Tropicidin und Tropiniodür welche zur Annahme einer Hydroxylgruppe im Tropin führte<sup>2)</sup>. Diese Hypothese wurde durch die Darstellung der Alkine<sup>3)</sup> in prägnanter Weise bestätigt, da diese Basen, welche ihrer Entstehungsweise nach eine Hydroxylgruppe enthalten, mit dem Tropin die merkwürdige Eigenschaft theilen durch Säuren in salzsaure Lösung in alkaloidähnliche Verbindungen (Alkine) übergeführt zu werden.

Ich habe weiter mehrfach auf das bei verschiedenen Zersetzungen des Tropins in grosser Menge entstehende Methylamin hingewiesen, es war mir aber früher trotz wiederholter Bemühungen nicht möglich gewesen, das neben Methylamin sich bildende Produkt zu isoliren. Ich habe allerdings bei der Zersetzung mit Natronkalk noch einen Kohlenwasserstoff erhalten. Aus den Analysen derselben konnte ich aber keine bestimmte Formel erschliessen.

<sup>1)</sup> Vergl. diese Berichte XII, 944; XIII, 252; XIV, 227, 1342 und 1370.

<sup>2)</sup> Dass das Tropin zu den tertiären Basen gehört, habe ich längst sowohl durch seine Stabilität gegen salpetrige Säure, wie auch durch die Einwirkung von Jodalkylen erwiesen.

<sup>3)</sup> Ich habe den Nameu Alkamine durch den kürzeren und ebenso prägnanten Alkine ersetzt, da ich nachträglich gefunden habe, dass Heintz die aus Di- und Triacetanamin durch nascenten Wasserstoff entstehenden Basen Di- und Triacetanalkamin genannt hat.



Unter diesen Umständen war es selbstverständlich, dass ich alsbald nach dem Bekanntwerden der interessanten Versuche von A. W. Hofmann über die Spaltung von Piperidin und Coniin, die dort benutzte elegante und merkwürdige Methode auch auf das Tropin zu studiren begann. Dass ich die hierbei gewonnenen Resultate nicht sogleich publicirte, hatte seinen Grund sowohl darin, dass ich glaubte, Herrn Hofmann in der Ausarbeitung und Ausdehnung seiner Versuche nicht stören zu sollen, als auch darin, dass die zunächst von mir erhaltenen Resultate mir nicht genügten und ich auch überzeugt war, dass ausser Hrn. Hofmann, dem ich diese Möglichkeit gerne offen halten wollte, Niemand es unternehmen würde, die ebengefundene Reaktion auf eine Verbindung anzuwenden, deren Untersuchung ich mir wiederholt vorbehalten habe.

Zu meinem grossen Bedauern sehe ich mich darin getäuscht. Den Traditionen in unserer Wissenschaft entgegen, ist von anderer Seite dieses Thema zum Gegenstand einer Mittheilung gemacht worden<sup>1)</sup>. Wenn auch die dort gebrachten Thatsachen sehr unvollständig sind, so habe ich mich doch veranlasst gesehen, meine Resultate, die damals schon das einzig Wesentliche der ganzen Reaktion enthielten, nämlich die Isolirung der stickstofffreien Zersetzungsprodukte, was Merling nicht gelungen war, sofort der französischen Akademie vorzulegen. Seitdem habe ich die Untersuchung weitergeführt und kann heute über eine sehr glatte Spaltung des Tropins berichten.

Das Tropin verbindet sich mit Jodmethyl zu dem in grossen wurfelahnlichen Krystallen anschliessenden Tropinmethyljodur. Wird die wässrige Lösung derselben mit Silberoxyd entjodet, und das Filtrat vom Wasser befreit, so erhält man ein bei 240—245° siedendes basisches Oel, aus dem durch fraktionirte Destillation leicht reines Methyltropin gewonnen werden kann.

Die Analyse ergab folgende Werthe:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> NO
C	69.79	69.68 pCt.
H	11.09	10.96 -

Die Base ist in Wasser sehr leicht löslich, fast geruchlos und siedet bei 243°. Die salzsaure Lösung der Base giebt mit Goldchlorid ein zunächst öliges Doppelsalz, das aber bald zu hübschen Prismen erstarrt. Der leichten Reducirbarkeit wegen konnte die Verbindung nicht umkrystallisirt werden, doch zeigte die Analyse, dass sie bereits rein war:

<sup>1)</sup> Vergl. diese Berichte XIV, 1829.

	Gefunden	Berechnet für (C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> NOHCl)AuCl <sub>2</sub>
C	21.9	21.80 pCt.
H	3.60	3.80 -
Au	39.7—39.9	39.7 -

Das Methyltropin verbindet sich sehr leicht mit Jodmethyl. Das entstehende Dimethyltropiniodür wurde nicht isolirt, sondern sofort mit Silberoxyd entjodet. Die vom Jodsilber filtrirte Lösung zerlegt sich bei der Destillation. Es entstehen dabei wesentlich 3 Produkte: 1) Trimethylamin; 2) ein Kohlenwasserstoff von der Formel C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> und 3) ein sauerstoffhaltiges Oel C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O.

Das Trimethylamin wurde durch sein in prachtvollen Prismen krystallisirendes Platindoppelsalz erwiesen, von dem grosse Mengen erhalten wurden.

	Gefunden	Berechnet <sup>1)</sup>
Pt	36.89	36.90 pCt.

Der Kohlenwasserstoff trat nur in sehr geringer Quantität auf, die zu einer vollständigen Reinigung nicht hinreichte. Eine gegen 120° siedende Fraktion, die offenbar noch von dem sauerstoffhaltigen Körper enthielt, gab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>
C	88.57	91.3 pCt.
H	8.85	8.7 -

Dieser Kohlenwasserstoff ist offenbar identisch mit dem früher von mir durch Zerlegung des Tropins mit Natronkalk erhaltenen (vergl. diese Berichte XIV, 227). Dass ihm wirklich die Formel C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> zukommt, ergibt sich mit Sicherheit aus den weiter unten angegebenen Versuchen.

Auch die sauerstoffhaltige Verbindung entsteht nur in geringer Menge (vielleicht zu 3 pCt. des verwandten Tropins). Ihre Reinigung wird zudem durch Anwesenheit des Kohlenwasserstoffs und höher siedender, wahrscheinlich polymerer Verbindungen erschwert. Doch ist es mir gelungen, annähernd stimmende Zahlen zu erhalten.

	Gefunden	Berechnet für C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O
C	75.15—75.19	76.37 pCt.
H	9.33— 9.38	9.03 -

Ich benutzte zu diesen Analysen eine zwischen 180° und 185° siedende Fraktion. Auf die Eigenschaften der Verbindung komme ich weiter unten, wo von ihrer Darstellung im Zustand chemischer Reinheit die Rede sein wird, zurück.

Diese ungenügenden Resultate haben mich veranlasst, nach besseren Zerlegungsmethoden zu suchen. Ich habe deshalb zunächst die Zer-

<sup>1)</sup> Atomgewicht des Platin 194.4.

setzung des Methyltropin, des Methyltropinchlorid und Methyltropinjodid untersucht, ohne hierbei das gewünschte Ziel zu erreichen. Immerhin wurden dabei einige interessante Beobachtungen gemacht, über die ich hier berichten werde.

Es war jedenfalls von Interesse, die Natur der bei diesem Vorgang entstehenden Basen zu untersuchen. Da die Analyse der Platindoppelsalze derselben Zahlen ergab, welche zwischen denen für Dimethylamin und Trimethylaminplatinchlorid geforderten liegen (gefunden: 38.3 und 38.5 pCt. Pt)<sup>1)</sup>, so glaubte ich zunächst ein Gemenge von Dimethylamin und Trimethylamin erhalten zu haben<sup>2)</sup>. Das Verhalten der Chlorhydrate gegen Pikrinsäure musste aber zur Vermuthung führen, dass Tropidin oder eine diesem ähnliche höher-siedende Base entstanden war, und dies hat sich auch vollständig bestätigt.

Wird die wässrige Lösung der Chlorhydrate am Rückflusskühler mit Kali erwärmt und nur die dann entweichenden Basen in verdünnter Salzsäure aufgefangen, so geht nur Dimethylamin und kein Trimethylamin über, wie die Analyse des daraus gebildeten Platindoppelsalzes zeigte.

Gefunden		Berechnet für [(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH, Cl <sub>2</sub> ]PtCl <sub>4</sub>
Pt	38.75	38.97 pCt.

Neben diesen Basen entstand bei der Zerlegung des Methyltropins kein fassbares Produkt, während die Zerlegung von Methyltropinjodid und Methyltropinchlorid kleine Mengen der sauerstoffhaltigen Verbindung lieferten, die einen nur wenig constanten Siedepunkt zeigt.

Bei der Zerlegung des Dimethyltropinjodid habe ich dagegen nur den Kohlenwasserstoff erhalten und zwar in genügender Menge, um ihn vollständig zu reinigen.

Die Analyse ergab:

Gefunden		Berechnet für C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>
C	90.97	91.3 pCt.
H	8.9	8.7 -

Die Verbindung siedet bei 113—115°, ist in Wasser ganz unlöslich und hat einen entfernt an Toluol erinnernden Geruch, dem sie ja auch in ihrem Siedepunkt nahesteht. Sie unterscheidet sich übrigens von diesem durch ihr specifisches Gewicht, das bei 0° zu 0.91 gefunden wurde und durch die Leichtigkeit, mit der sie Brom addirt. Die Constitution des Propargyl scheint sie nicht zu besitzen, da sie durch ammoniakalisches Kupferchlorür keinen Niederschlag liefert.

<sup>1)</sup> Der Platinsgehalt des Doppelsalzes einer Base durch Zersetzung des Methyltropinjodids erhalten, ergab sogar nur 36.2 pCt. Pt.

<sup>2)</sup> Vergl. meine Mittheilung in den Comptes Rendus 1881, 517.

Mehr aber als dieser Kohlenwasserstoff musste mich das dem Tropin weit näherstehende sauerstoffhaltige Oel interessiren, und ich habe daher die Versuche, eine bessere Methode für seine Darstellung zu finden, fortgesetzt.

Dieselben wurden endlich in der Zerlegung des Methyltropidin-jodids durch Alkalien gefunden.

Was die Darstellung von Tropidin betrifft, so habe ich den früher schon beschriebenen Methoden noch eine neue, weit vortheilhaftere, hinzuzufügen. Diese besteht in der Behandlung des Tropins mit concentrirter Schwefelsäure, welche bei richtiger Ausführung gegen 80 pCt. der theoretischen Ausbeute liefert<sup>1)</sup>.

Das Tropidin geht durch Jodmethyl leicht in das sehr schön krystallisirende Methyltropidinjodid über und dieses liefert bei der Zerlegung sehr ansehnliche Mengen der Verbindung  $C_7H_{10}O$ . (Man erhält 30 pCt. des angewandten Tropins.) Daneben entsteht Dimethylamin und Basen, welche zwischen 180 und 220° sieden, also wahrscheinlich Methyltropidin und Tropin sind.

Dass die leichtflüchtigen Basen nur Dimethylamin sind, die höchstens Spuren von Trimethylamin enthalten, habe ich durch Behandlung der wasserfreien Basen mit Oxaläther erwiesen. Dabei blieb nur eine sehr geringe Menge Base zurück, die auf dem Wasserbad nicht übergetrieben werden konnte, sondern erst mit dem Alkohol abdestillirte, zu näherer Untersuchung aber zu gering war. Andererseits aber liess sich eine ganz ansehnliche Quantität von Dimethyl-oxaminsäureäther zwischen 242 und 245° siedend isoliren<sup>2)</sup>, dessen Reinheit durch eine Stickstoffbestimmung controlirt wurde.

	Gefunden	Berechnet.
N	9.13	9.63 pCt.

Die stickstofffreie Verbindung, die bei dieser Reaktion entsteht, wird sogleich sehr rein erhalten, so dass eine einzige Rektification genügt.

Die Analysen ergaben<sup>3)</sup>:

	Gefunden		Berechnet für $C_7H_{10}O$
C	76.72	75.66	76.37 pCt.
H	9.44	9.37	9.08 -

Die Verbindung siedet zwischen 181 und 182°, ist in Wasser so gut wie unlöslich und besitzt einen gleichzeitig an Aceton und Bittermandelöl erinnernden Geruch. Ihr specifisches Gewicht bei 0° wurde zu 1.01 gefunden.

<sup>1)</sup> Ich werde die näheren Angaben über diese Methode, sowie über einige andre hier benutzten, in einer ausführlichen Abhandlung bringen.

<sup>2)</sup> Nach Hofmann siedet der Aether zwischen 240 und 250°.

<sup>3)</sup> Die Dampfdichte ward in Folge geringer Zersetzung der Substanz bei der Bestimmung zu 102 gefunden, berechnet ist 110.

Die Zersetzung, bei der sie gebildet wurde, lässt sich durch folgende Gleichung darstellen<sup>1)</sup>:



Daraus folgt unmittelbar für die Constitution des Tropin die Formel  $\text{C}_7\text{H}_{11}(\text{OH})\text{CH}_3\text{N}$ , worin der Alkohol  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$  durch zwei Valenzen am Stickstoff gebunden ist. Die mir Anfangs wahrscheinlich erschienene Formel  $\text{C}_6\text{H}_8(\text{OH})(\text{CH}_3)_2\text{N}$  ist unrichtig, weil dann Methyltropin und Methyltropidin bei der Zerlegung Trimethylamin und eine Verbindung von der Formel  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}$  hätten liefern müssen.

Es fallen mir jetzt die Aufgaben zu, die Constitution und Synthese der Verbindung  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$  zu finden, und daraus Tropin zu regenerieren.

Was das letztere betrifft, so habe ich schon einige Versuche gemacht, ohne aber das Ziel zu erreichen. Dagegen ist es mir gelungen, durch Verbindung des Körpers  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$  mit Dimethylamin ein Methyltropin zu erhalten, das aber von dem oben beschriebenen verschieden ist, und wahrscheinlich die Formel  $\text{C}_7\text{H}_{10}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2\text{N}$  besitzt.

Ueber die Constitution des Körpers  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$  behalte ich mir Ausführliches zu berichten vor, heute erwähne ich noch, dass sie einen Silberspiegel giebt und Fehling'sche Lösung schon in der Kälte reducirt, so dass sie eventuell zu den Aldehyden gehört.

Auch bei diesen Versuchen erfreute ich mich wieder der eifrigen Unterstützung meines Assistenten Dr. Klein, was ich hier dankend anerkenne.

#### 405. H. Precht und B. Wittjen: Ueber das Vorkommen und die Bildung des Kieserits.

(Eingegangen am 11. October.)

In früheren Jahren sind über die Zusammensetzung des im Stassfurter Salzlager vorkommenden derben Kieserits manche widersprechende Beobachtungen veröffentlicht; namentlich führte die Wasserbestimmung in verschiedenen Proben zu erheblichen Differenzen, und man nahm daher an, dass der Kieserit schon im Salzlager stets eine grössere Quantität Wasser enthält, als der Formel  $\text{MgSO}_4, \text{H}_2\text{O}$  entspricht. Rammelsberg<sup>2)</sup> hält es für wahrscheinlich, dass der Kie-

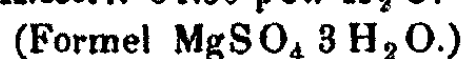
<sup>1)</sup> Es ist gewiss bemerkenswerth, dass aus dem Tropidin eine sauerstoffhaltige Verbindung entsteht, während das Dimethyltropiniodür nur den Kohlenwasserstoff liefert.

<sup>2)</sup> J. B. 1866, p. 952.

serit ursprünglich wasserfrei gewesen ist; die von ihm untersuchten Proben ergaben die Formel



Reichardt<sup>1)</sup> fand in einem durch Waschen mit Alkohol von Chlormagnesium befreiten Kieserit 34.56 pCt. H<sub>2</sub>O.



Da wir in der Lage sind, den Kieserit stets im frischen Zustande untersuchen zu können, so geben wir hier die Zusammenstellung einer Analyse<sup>2)</sup> von besonders rein ausgesuchten Proben.

	Berechnet	Gefunden
Magnesiumsulfat	86.96	86.062 pCt.
Wasser . . .	13.04	13.320 -
Chlornatrium .	—	0.344 -
Chlorkalium .	—	0.156 -
Chlormagnesium	—	0.118 -

Besonders hervorzuheben ist der geringe Chlornatriumgehalt, welcher in anderen Analysen bei Weitem höher verzeichnet steht. Der Gehalt an Chlorkalium und Chlormagnesium ist jedenfalls als Carnallit im Kieserit eingeschlossen. Wird das im Carnallit enthaltene Wasser in Abzug gebracht, so bleibt an Magnesiumsulfat fast genau der theoretische Wassergehalt gebunden, entsprechend der Formel  $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Die Analyse zeigt, dass im Kalisalzlager der derbe Kieserit von derselben Reinheit — nach Abzug von 0.618 pCt. accessorischer Bestandtheile — vorkommt, wie Taschermak die Zusammensetzung bei gut ausgebildeten Krystallen ermittelt hat.

Der Kieserit zerfällt bei der Behandlung mit Wasser in ein feines Krystallmehl, welches an der Luft zu einer cementartigen Masse erhärtet. Diese Eigenschaft wird bekanntlich benutzt, um denselben aus dem Löserückstand der Chlorkaliumfabrikation zu gewinnen. Die bisher in der Literatur allgemein verbreitete Angabe, dass die mikroskopisch kleinen Kieseritkrystalle durch Chlornatrium verkittet sind und nach dessen Fortwaschen den Zusammenhang verlieren, können wir nach unseren Versuchen nicht bestätigen. Zunächst erscheint es

<sup>1)</sup> Gmelin-Kraut, Band II, p. 457.

<sup>2)</sup> Die Bestimmung der Chloralkalien neben grossen Mengen Magnesiumsulfat ist nach der bisher üblichen Methode ausserordentlich schwierig und mit grossen Fehlerquellen verbunden, da einerseits die durch Kalkhydrat gefällte Magnesia sehr voluminös ist, und andererseits das aus neutraler Lösung durch Barythydrat oder Chlorbaryum gefällte Baryumsulfat viel Alkalisalze mitniederreiss. Wir bewirkten die Abscheidung der Magnesia in kurzer Zeit durch Glühen mit organischer Substanz (Stärkemehl). Aus der geglühten Masse konnten die Schwefelalkalien leicht ausgelaugt werden, während die Magnesia vollkommen unlöslich im Rückstande blieb.

Bei der Wasserbestimmung wurde der beim Glühen eintretenden Zersetzung des Chlormagnesiums Rechnung getragen.

unwahrscheinlich, dass 0.3 pCt. Chlornatrium oder — einschliesslich des Chlorkaliums und Chlormagnesiums — 0.6 pCt. fremde Salze genügen, um 100 Theile Kieseritkrystalle zu einer festen Masse zu verkitten. Nach unseren Beobachtungen beruht das Zerfallen des Kieserits auf Wasseraufnahme resp. auf theilweise Lösung des Kieserits, welches besonders schnell in der Richtung der Krystallflächen vor sich geht, wodurch dann die Trennung der kleinen Krystalle stattfindet. Würde durch Fortwaschen des als Kitt dienenden Chlornatriums das Zerfallen bedingt, so müsste in einer gesättigten Chlornatriumlösung der Kieserit unverändert bleiben; solches ist aber nicht der Fall, sondern das Mineral zerfällt langsam zu einem feinen Krystallmehl, während Chlornatrium auskrystallisirt. Derselbe Kieserit bleibt dagegen in einer gesättigten Lösung von Magnesiumsulfat lange Zeit unverändert, obgleich die accessorischen Bestandtheile in der Flüssigkeit leicht löslich sind. Durch die Unlöslichkeit des Kieserits wird also das Zerfallen desselben wesentlich verzögert. Wenngleich durch Lösen der accessorischen Bestandtheile bei der Behandlung des Kieserits mit reinem Wasser das Zerfallen beschleunigt werden kann, so geht doch aus obigen Versuchen zur Genüge hervor, dass die Masse nicht allein durch Chlornatrium, Chlorkalium und Chlormagnesium verkittet ist, sondern dass der feste Zusammenhang vorzugsweise durch Compression des Minerals bedingt wird.

Ueber die Bildung des Kieserits im Salzlager sind die Meinungsverschiedenheiten noch längst nicht beseitigt. Bischof<sup>1)</sup> glaubt annehmen zu müssen, dass aus dem Meerwasser zunächst Bittersalz krystallisirte und dieses durch eine später stattgefundene Temperaturerhöhung auf etwa 100° C. entwässert wurde. Ohne an dieser Stelle die Unhaltbarkeit dieser Hypothese näher zu begründen, möchten wir eine andere Ansicht über die Bildung des Kieserits aussprechen, welche auf der wasserentziehenden Eigenschaft des Chlormagnesiums beruht.

Wird nämlich Chlormagnesium mit Magnesiumsulfat bei einer verhältnissmässig niedrigen Temperatur auf dem Wasserbade eingedampft, so scheidet sich nicht Bittersalz, sondern Kieserit aus. Die Fällung von Kieserit erfolgt schnell, wenn man in eine siedende, concentrirte Chlormagnesiumlösung eine gesättigte Bittersalzlösung einträgt. Ein auf diesem Wege dargestelltes Präparat wurde durch Klären von der Chlormagnesiumlösung getrennt, die anhängende Lauge abgepresst, das noch anhängende Chlormagnesium durch absoluten Alkohol fortgewaschen und bei 80° getrocknet.

Die Analyse ergab:

14.50 pCt. Wasser  
1.20 - Chlormagnesium.

<sup>1)</sup> Steinsalzwerte bei Stassfurt p. 72.

Dieses Präparat ist demnach annähernd von derselben Reinheit, wie das im Salzlager vorkommende Mineral.

Ein eigenthümliches Vorkommen von Kieserit, welches nach dem Fundorte als ein sekundäres Produkt anzusprechen ist, haben wir in dem oberen Steinsalzlager in Neu-Stassfurt beobachtet. Im genannten Salzlager war eine Spalte von etwa 0.7 m Mächtigkeit vorzugsweise mit weissem Carnallit von sekundärer Bildung ausgefüllt, und an der Grenze derselben kam ein Gemenge von Kieserit und Steinsalz vor, in welchem letzteres vorherrschte.

Die untersuchte Probe enthielt 66 pCt. Chlornatrium und 34 pCt. Kieserit. Das Salzgemenge ist locker und leicht zerreiblich, das Chlornatrium löst sich schnell im Wasser, wobei der Kieserit unlöslich zurückbleibt. Dieser Kieserit erscheint in durchsichtigen, dem Anhydrid ähnlichen Krystallen von 0.5—3 mm Durchmesser; deutliche Krystallflächen sind zwar nicht mehr zu erkennen, aber das Verhalten gegen Wasser beweist, dass hier wirklich ein krystallinisches und kein derbes Mineral vorliegt. In kaltem Wasser bleibt der Kieserit lange Zeit unverändert, selbst nach 14 tägiger Behandlung mit Wasser sind grössere Krystalle noch nicht vollkommen gelöst, dagegen erfolgt die Lösung in siedendem Wasser in 3—4 Stunden. Diese Eigenschaften sind also wesentlich verschieden von dem im Carnallit vorkommenden derben Kieserit, welcher im Wasser zerfällt und nach dem Zerfallen zu einer cementartigen Masse erhärtet. Ausgesuchte durchsichtige Krystalle zeigten genau die theoretische Zusammensetzung entsprechend der Formel  $MgSO_4 \cdot H_2O$ .

13.04 pCt.  $H_2O$   
86.96 -  $MgSO_4$ .

#### 406. H. Precht und B. Wittjen: Beiträge zur Kenntniss des Boracits.

(Eingegangen am 11. Oktober.)

Der im Stassfurter Salzlager, und zwar in dessen Kalisalzen, dem Carnallit und Kainit vorkommende Boracit (n. Rose: Stassfurtit) hat wesentlich verschiedene physikalische Eigenschaften, je nachdem das Mineral diesem oder jenem der erwähnten Kalisalze entnommen ist. Da nun über ein verschiedenartiges Vorkommen in der umfangreichen Literatur des Boracits bisher Nichts erwähnt wurde, unternahmen wir eine vergleichende Untersuchung, deren Resultate wir im Folgenden niederlegen.



Zunächst lassen wir, um die Verschiedenheit kurz zu charakterisiren, einen Vergleich der wesentlichen, theils bekannten Eigenschaften folgen.

a) Boracit des Carnallitlagers.

Derselbe ist feinkörnig bis dicht; der Bruch ist muschelrig, häufig auch splitterig. Von Farbe weiss, erscheint das Mineral dem dichten Kalksteine ähnlich; meistens ist es aber durch Eisenchlorür schwach grün gefärbt. Selten beobachtet man im Carnallit rothgefärbten Boracit, in welchem das Eisenchlorür bereits durch Oxydation in Eisenoxyd übergegangen ist.

Das specifische Gewicht <sup>1)</sup> von frischen Bruchstücken betrug im Mittel 2.669; es schwankte zwischen 2.645 und 2.699. Nach Bischof <sup>2)</sup> ist dasselbe = 2.667, welchen Werth Oehsenius <sup>3)</sup> dem ausgelaugten und bei 100° getrockneten Boracit beilegt; 2.58 dagegen solchen Stücken, welche durch das Auge keine fremde Beimengung erkennen lassen; endlich nach Krause <sup>4)</sup> ist das specifische Gewicht = 2.91.

An feuchter Luft zieht das Mineral wegen seines Gehaltes an mechanisch eingeschlossenem, krystallisirtem Chlormagnesium, welches letztere bekanntlich den Zusammenhang respektive die Verkittung der kleinen Krystalle bewirkt, rasch Wasser an, ohne dass dadurch ein schnelles Zerfallen herbeigeführt wird; selbst unter Wasser, in Stücken von Erbsengrösse, bewahrt es längere Zeit die äussere Form.

b) Boracit des Kainitlagers.

Dieser Boracit ist weich und milde; Bruch uneben und erdig.

Das specifische Gewicht wurde von mehreren frischen Bruchstücken bestimmt; dasselbe schwankte zwischen 2.542 und 2.573 und ergab sich im Mittel zu 2.570.

Es sei hier im Voraus darauf hingewiesen, dass das niedrige specifische Gewicht 2.570, specifisches Gewicht des Boracits aus Carnallit = 2.669, durch einen höheren Wassergehalt bedingt wird (vergl. nachstehende Analyse).

Mit Wasser in Berührung, zerfällt das Mineral nach geraumer Zeit zu einem feinen Schlamm, weil die anfangs erwähnte, lockere Beschaffenheit dieser Varietät ein schnelles Eindringen des Wassers gestattet.

<sup>1)</sup> Wurde in Benzol ermittelt, weil das Mineral durch Wasser eine Zersetzung erleidet.

<sup>2)</sup> F. Bischof, Steinsalzwerke bei Stassfurt, S. 52.

<sup>3)</sup> C. Oehsenius, Bildung der Salzlager, S. 122.

<sup>4)</sup> G. Krause, Industrie von Stassfurt und Leopoldshall u. s. w., S. 22.

Die Farbe ist meistens gelblich bis röthlich; eine grüne Färbung ist dagegen selten, weil das Eisenchlorür in der Regel schon zersetzt ist.

Diese Verschiedenheiten sind offenbar durch die lange andauernde Einwirkung von chlormagnesiumhaltigen Salzlauge hervorgerufen, welcher die ursprünglich im Carnallit eingelagerten Boracitknollen während der secundären Bildung des Kainits — aus Carnallit und Kieserit — ausgesetzt waren.

Um nun einerseits die aus dem Vorhergehenden sich ergebende Frage: hat das Mineral auch in chemischer Beziehung eine Veränderung erlitten? zu entscheiden, andererseits ein Bild von der Reinheit des Boracits zu gewinnen, untersuchten wir zwei grössere Durchschnittsproben von sorgfältigst ausgesuchten, möglichst reinen Stücken beider Varietäten; dieselben hatten folgende Zusammensetzung:

		Boracit aus Carnallit	Boracit aus Kainit
In Wasser lösliche Salze	}	MgCl <sub>2</sub> = 5.09	4.72 pCt.
		MgSO <sub>4</sub> = —	1.69 -
		NaCl = 0.86	0.51 -
		KCl = 0.24	1.85 -
		B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>1)</sup> = 0.11	0.73 -
		MgO = 0.04	0.31 -
		H <sub>2</sub> O <sup>2)</sup> = 7.01	11.27 -
		Boracit <sup>2)</sup> = 86.65	78.92 -
		100.00	100.00 pCt.

Die chemische Untersuchung des bei der Behandlung des feinpulverisirten Minerals mit siedendem Wasser bleibenden Rückstandes, der in den vorstehenden Analysen als Boracit angenommen ist, ergab:

	Carnallit	Kainit
MgO =	30.78	31.04 pCt.
Cl =	8.59	8.59 - ,

also nahezu übereinstimmend mit dem krystallisirten Boracit, dessen Formel nach den Untersuchungen <sup>3)</sup> von H. Ludwig, Heintz und H. Rose zu



angenommen wird.

<sup>1)</sup> Die Borsäure wurde nach der von Fresenius (Fresenius, quantitative Analyse, S. 422) angegebenen Methode von Marignac bestimmt. Nach G. Krause (vergl. Krause, Vorkommen und Verwendung des Stassfurtits, S. 15) sollen 2—3 pCt. Borsäure in Lösung gehen.

<sup>2)</sup> Bei den Wasserbestimmungen ist Rücksicht auf die beim Glühen eintretende Zersetzung des Chlormagnesiums genommen; auch sei noch bemerkt, dass das angewendete Mineral sogleich nach der Gewinnung in Gläser luftdicht verschlossen wurde.

<sup>3)</sup> Gmelin-Kraut, S. 470.

Nach der angeführten Formel beträgt der Gehalt an:

	Berechnet	Gefunden	
MgO =	31.28	30.78	31.04 pCt.
Cl =	7.92	8.59	8.59 -

Der ausgewaschene Boracit<sup>1)</sup>, der ein höchst feines, lockeres Pulver bildet, wurde nochmals mit grösseren Mengen Wasser längere Zeit gekocht. Der Chlorgehalt des getrockneten Boracits blieb jedoch constant, derselbe betrug 8.61 pCt. Dieselbe Zahl wurde bei einem zweiten Versuche gefunden.

Da nun im Filtrate Chlor (0.1—0.2 pCt.) und auch Borsäure nachgewiesen werden konnte, so geht aus den obigen Versuchen hervor, einerseits, dass der ausgelaugte Boracit kein mechanisch beigemengtes Chlormagnesium mehr enthielt, andererseits, dass derselbe beim Kochen mit Wasser in Lösung geht, wenn auch nur im geringen Maasse.

Aus den Analysen geht ferner hervor, dass in dem Boracit aus Carnallit und Kainit ein und dieselbe chemische Verbindung vorliegt; daher wird die anfangs erwähnte Verschiedenheit der beiden Vorkommnisse nur durch die physikalischen Eigenschaften bedingt.

Wir führen hier noch einen Versuch an über das Verhalten des Boracits in der Glühhitze. Nach Krause<sup>2)</sup> soll der Boracit beim Glühen in Magnesia und Borsäure zerfallen, welche Angabe wir nach unseren Versuchen nicht bestätigen können. 1 g Boracit wurde etwa zwei Stunden über dem Gebläse geglüht; die geglühte Masse war frei von Chlor und enthielt 33.02 pCt. MgO.

Der höhere Gehalt an Magnesia entspricht dem Verluste des beim Glühen entwichenen Chlors unter Berücksichtigung des aufgenommenen Sauerstoffs.

Würde ein Zerfallen des Boracits in Borsäure und Magnesia vor sich gegangen sein, so müsste der Rückstand nur Magnesia enthalten, da freie Borsäure in der Glühhitze flüchtig ist. Auch die Beständigkeit des Magnesiumborats basirt bekanntlich auf der erwähnten Methode von Marignac zur Bestimmung der Borsäure.

Nach Heintz und Richter<sup>3)</sup> erhält man künstliche Boracitkrystalle durch Zusammenschmelzen von Chlormagnesiumchlornatrium, Magnesia und Borsäure.

Wir versuchten nun die Darstellung des Boracits aus wässriger Lösung, und zwar unter denselben Bedingungen, wie die Bildung des-

<sup>1)</sup> Derselbe war frei von Phosphorsäure. Von A. Rümpler wurde das Vorkommen derselben (vergl. Ochsenius, Bildung der Steinsalzlager, S. 91) im Salzlager von Leopoldshall, in blaugefärbtem Boracit, constatirt.

<sup>2)</sup> G. Krause, Vorkommen und Verwendung des Stassfurtits, S. 19.

<sup>3)</sup> Gmelin-Kraut, Bd. III, S. 469.

selben in der Natur aller Wahrscheinlichkeit nach vor sich gegangen ist.

In einer Chlormagnesiumlösung von verschiedener Concentration wurde in der Wärme Borsäure gelöst, dabei die Quantität der letzteren doch so gewählt, dass Chlormagnesium im grossen Ueberschuss vorhanden war; alsdann wurde die Lösung mit Magnesia gekocht und filtrirt. Das Filtrat blieb beim Erkalten klar und schied erst beim längeren Aufbewahren an der Luft ein Salz aus, welches durch Waschen mit absolutem Alkohol von anhängendem Chlormagnesium gereinigt, sich als chlorfreies Magnesiumborat ergab. Auch die zweite Ausscheidung, welche beim Verdunsten der Lösung neben Schwefelsäure erhalten wurde, war reines Magnesiumborat; es gelang nicht, ein Salz von der Zusammensetzung des Boracits auf diesem Wege zu erhalten. Vielleicht hat die Gegenwart anderer Salze die Bildungsfähigkeit dieser interessanten Verbindung begünstigt.

**407. H. Precht: Krugit, ein neues, dem Polyhalit ähnlich zusammengesetztes Mineral.**

(Eingegangen am 11. Oktober.)

In dem vor einigen Jahren neu aufgeschlossenen Steinsalzlager, welches über den Kalisalzen liegt, ist Polyhalit in verschiedener Form aufgefunden. Derselbe kommt in diesem Salze nicht in dünnen Schnüren wie in dem älteren Steinsalzlager vor, sondern findet sich in einzelnen Nestern und die Form des Vorkommens deutet darauf hin, dass hier ein Mineral von secundärer Bildung vorliegt. Ein dem Polyhalit ähnlich zusammengesetztes Mineral — Krugit<sup>1)</sup> genannt — wurde in demselben Salzlager<sup>2)</sup> im Salzbergwerke Neu-Stassfurt in 2 Nestern in einer Teufe von 300 Metern gefunden. Das erste Vorkommen dieses Minerals enthielt etwa 600 bis 800 Ctr., es war meistens durch Bitumen grau gefärbt. Das zweite Vorkommen von etwa 50 Ctr. enthielt weissen Krugit, welcher jedoch bezüglich der chemischen und physikalischen Eigenschaften keine Abweichung vom grau gefärbten zeigte.

Der Krugit zeigt in vieler Beziehung dieselben Eigenschaften wie der Polyhalit. Er ist auf dem Bruche krystallinisch, schwach durch-

<sup>1)</sup> Zu Ehren des Oberberghauptmanns a. D. Krug v. Nidda.

<sup>2)</sup> Ich fand dieses Mineral vor etwa 2 Jahren im Salzbergwerke Neu-Stassfurt, die chemische Zusammensetzung habe ich bereits in der Wochenschrift des Vereins deutscher Ingenieure (1880, p. 870) veröffentlicht; später ist von Hrn. Dr. Emil Pfeiffer in Jena in dankenswerther Weise eine Arbeit im Arch. d. Pharm. 219, Heft 2 publicirt, wozu ich Material zur beliebigen Benutzung zur Verfügung stellte.

scheinend, Härte = 3,5, specifisches Gewicht 2,801. Der wesentliche Unterschied vom Polyhalit liegt in der chemischen Zusammensetzung, welche der Formel  $K_2SO_4, MgSO_4, 4CaSO_4, 2H_2O$  entspricht.

	Gefunden		Berechnet
Kaliumsulfat . . .	18.60	17.85	19.90 pCt.
Magnesiumsulfat . .	13.71	13.34	13.74 -
Calciumsulfat . . .	63.15	63.85	62.24 -
Wasser . . . . .	4.16	4.20	4.12 -
Chlornatrium . . .	0.38	0.80	— -

Das Material zu mehreren Analysen wurde von verschiedenen Punkten entnommen, und da die chemische Zusammensetzung annähernd dieselbe blieb, so ist die Annahme, dass zufällig ein Gemenge von Anhydrit und Polyhalit vorliegt, ausgeschlossen. Auch die mikroskopische Untersuchung im polarisirten Lichte mit dünn geschliffenen Platten beweist die Existenz einer chemischen Verbindung. Auf der Kohle vor dem Löthrohr ist der Krugit schwerer schmelzbar als der Polyhalit, was hauptsächlich durch den grösseren Gehalt an Calciumsulfat bedingt wird. Gegen heisses Wasser verhält sich Polyhalit und Krugit gleich, Kaliumsulfat und Magnesiumsulfat werden gelöst und Gyps bleibt als Rückstand. Durch Behandlung von fein pulverisirtem Krugit mit wenig kaltem Wasser wird nur Magnesiumsulfat gelöst, während Gyps und das Doppelsalz von Kaliumcalciumsulfat  $K_2SO_4, CaSO_4, H_2O$  ungelöst bleibt.

Neu-Stassfurt bei Stassfurt, September 1881.

408. Ad. Claus: Zur Geschichte der Sulfonsäuren des *p*-Cymols.  
(Eingegangen am 12. October.)

Auf meine letzte, diesen Gegenstand betreffende Notiz, diese Berichte XIII, 2044, ist von Seiten des Hrn. Spica eine kürzere Erwiderung in diesen Berichten XIV, 652 und eine ausführlichere Mittheilung in italienischer Sprache<sup>1)</sup> erschienen, von welcher letzterer, wie von seinen früheren italienischen Publicationen mir Hr. Spica Separatabdrücke zuzusenden die Güte hatte. Leider kann ich aber der, von Hrn. Spica an beiden Orten ausgesprochenen Ansicht, dass ich „nach der Lektüre seiner Originalarbeiten bei unparteiischer Beurtheilung“ seinen Behauptungen recht geben würde, nicht beistimmen, vielmehr muss ich gerade nach dem Durchstudiren dieser Originalabhandlungen und nachdem ich in Gemeinschaft mit Hrn. Cratz unsere Untersuchungen nochmals auf's sorg-

<sup>1)</sup> Atti del R. Istituto veneto, Vol. VII, Serie V, 1881.

fältigste wiederholt habe, den Aufstellungen des Hrn. Spica auf das entschiedenste entgegneten. Weder ist in dem, zuerst von Paternò erhaltenen schwerlöslichen Barytsalz mit 1 Molekül Wasser ein Salz der zweiten Sulfonsäure des *p*-Cymol's repräsentirt, noch ist das von Cratz und mir untersuchte leicht lösliche Barytsalz ein Gemisch verschiedener Salze, sondern gerade das letztere Salz enthält die zweite, überhaupt mögliche, *p*-Cymolsulfonsäure, die, wie das schon früher von mir geschehen, als *p*-Cymol- $\beta$ -sulfonsäure zu bezeichnen ist. Allerdings darüber kann kein Zweifel herrschen, dass das, was Hr. Spica aus den alkoholischen Lösungen bei seinen Versuchen als in Wasser ungemein leicht lösliche Verbindung — er bezeichnet sie mit C — erhalten hat, ein Gemisch ist; aber es ist nicht, wie Hr. Spica meint, ein Gemenge von den beiden, in kaltem Alkohol sonst fast unlöslichen sulfonsauren Salzen mit cymoldisulfonsaurem Baryt, sondern es ist im wesentlichen cymol- $\beta$ -sulfonsaurer Baryt veruureinigt mit einer anderen, wahrscheinlich unorganischen, jedenfalls mit Cymol gar nicht zusammenhängenden Verbindung! Geht das erstere schon daraus hervor, dass, wie weiter unter gezeigt wird, der in dem Sulfonirungsprodukt in der Regel enthaltene cymoldisulfonsaure Baryt in kaltem Alkohol so gut wie unlöslich ist, und sich durch dieses Lösungsmittel vom  $\beta$ -sulfonsauren Baryt trennen lässt, so folgt es auch direkt aus dem von Hrn. Spica selbst beigebrachten analytischen Material; denn in dem wasserhaltigen Salz C findet Hr. Spica 35.65 pCt. Kohlenstoff und 9.58 pCt. Schwefel <sup>2)</sup> — Zahlen, die recht genau dem atomistischen Verhältniss  $C_{10} \cdot S_1$  entsprechen, und das Vorhandensein von nachweisbaren Mengen einer Cymoldisulfonsäure ausschliessen! Hr. Spica hat die Annahme von dem Vorhandensein einer Disulfonsäure in seinem Salzgemenge C dem Umstand entnommen, dass er bei der Verbrennung desselben einen geringeren Kohlenstoffgehalt, als dem cymolmonosulfonsauren Baryt entspricht, gefunden hat, bei dieser Speculation aber übersehen, dass dann der Schwefelgehalt entsprechend höher hätte gefunden werden müssen, was, wie oben gezeigt, nicht zutrifft. Dem gegenüber findet der erairte Kohlenstoffgehalt in ganz anderm Sinne seine höchst einfache Erklärung, wenn man sich die von Hrn. Spica bei seinen Analysen erhaltenen Zahlen etwas genauer ansieht und die Summe derselben zusammenstellt — das nicht entwässerte Salz hat nämlich ergeben <sup>1)</sup>: Krystallwasser = 9.2 pCt., Baryum = 24.6 pCt., Schwefel = 9.7 pCt.,

<sup>1)</sup> Diese Zahlen sind dem italienischen Originalaufsatz: *Atti del R. Istituto veneto*, Vol. VII, Serie V, 1881, entnommen.

Kohlenstoff = 35.45 pCt. und Wasserstoff = 5.1 pCt. (als Gesamtgehalt). Ausser diesen direkt bestimmten Bestandtheilen enthalten die cymolsulfonsauren Barytsalze noch den Sauerstoff der Sulfongruppen, dessen Menge sich jedoch direkt aus dem Schwefelgehalt ergibt, da sie, gleichgültig, ob es sich um Mono- oder Disulfonsäuren handelt, zur Schwefelmenge in dem constanten Verhältniss von 48 ( $O_3$ ) zu 32 (Schwefel) steht: für die gefundene Schwefelmenge von 9.7 pCt. sich daher zu 14.55 pCt. Sauerstoff berechnet. Endlich ist noch für die Zusammenstellung zu berücksichtigen, dass der Wasserstoffgehalt des Krystallwassers in den obigen Zahlen zweimal enthalten ist. Zieht man also den Wasserstoffgehalt der 9 pCt. Wasser, = 1 pCt. Wasserstoff, von dem bei der Verbrennung gefundenen Gesamtgehalt ab, so ergeben sich folgende Daten:

$H_2O$	=	9.2 pCt.
Ba	=	24.6 -
C	=	35.45 -
H	=	4.1 -
S	=	9.7 -
O	=	14.55 -
<hr/>		
in Summa 97.6 pCt.		

Es sind also neben den Bestandtheilen der cymolsulfonsauren Barytsalze noch rund 2 pCt. anderer Substanz in dem Gemenge C, wie es Hr. Spica untersucht hat, enthalten. Nun stehen aber ferner in den sulfonsauren Barytsalzen Schwefel und Baryum in dem constanten Verhältniss von 64:137, das heisst bei einem Gehalt von 9.7 pCt. Schwefel können nur 20.6 pCt. Baryum in der Form von  $Ba.(SO_3)_2$  gebunden sein. In dem Gemenge C also, welches 24.6 pCt. Baryum ergeben hat, sind ausser dem Baryumgehalt der sulfonsauren Salze noch 4 pCt. Baryum vorhanden, die mit den 2 pCt. der, das Deficit der Analyse bedingenden, Substanz die Verunreinigung bilden! Ueber den Werth der von Hrn. Spica aus seinen Analysen gezogenen Schlussfolgerungen wird man sich hiernach wohl klar sein; ebenso brauche ich wohl die Unterstellung, dass auch wir ein so unreines Gemisch unter Händen gehabt hätten, nicht noch besonders zurückzuweisen, und ich denke, dass sich Hr. Spica nach dieser eingehenden Auseinandersetzung nicht mehr darüber beklagen wird, dass wenigstens seinen Arbeiten bei uns in Deutschland nicht die gebührende Aufmerksamkeit geschenkt worden sei.

Von dem von Hrn. Spica mit A bezeichneten, schwerlöslichen Barytsalz mit 1 Molekül Krystallwasser haben wir beim Sulfoniren unseres reinen, constant bei  $175^\circ C.$  siedenden Cymols niemals eine Spur erhalten können; Versuche, das Cymol mit Monochlor-

schwefelsäure nach der Methode Spica's zu sulfoniren, mussten überflüssig erscheinen, da ja Paternò auch mit Schwefelsäure aus dem, von den italienischen Chemikern verarbeiteten, bei 178—179°C.(?) siedenden Cymol dieselbe Sulfonsäure erhalten hatte; es bleibt demnach wohl keine andere Erklärung übrig, als die schon früher von mir gegebene (diese Berichte XIII, 2044), wonach diese Säure einer, in dem, von Paternò und Spica zu ihren Untersuchungen verwendeten, Cymol enthaltenen Verunreinigung ihre Entstehung verdankt. Beiläufig sei erwähnt, dass dieses Barytsalz A. eine auffallende Aehnlichkeit mit dem, von Stüsser und mir aus synthetischem Metacymol erhaltenen, *m*-cymol- $\alpha$ -sulfonsaurem Baryt (diese Berichte XIII, 899), namentlich in Betreff der Löslichkeit, zeigt. Nach Spica (diese Berichte XIV, 653) lösen sich bei 16° C. 0.467 g in 100 Theilen Wasser, nach Claus und Stüsser enthalten 100 g bei 17° C. gesättigter Lösung 0.425 g Salz!

Auch beim Behandeln des Cymols mit reinem Schwefelsäurehydrat in der Kälte bildet sich immer neben der gewöhnlichen  $\alpha$ -Sulfonsäure auch  $\beta$ -Sulfonsäure in geringen Mengen. Bei Bearbeitung von je 10 g Cymol und 50 g Schwefelsäure, die zu ihrer Umsetzung bei mittlerer Temperatur 2—3 Tage gebrauchten, erhielten wir nach dem Neutralisiren mit Baryt durchschnittlich 7—8 g des  $\alpha$ -sulfonsauren und  $\frac{1}{2}$  g des  $\beta$ -sulfonsauren Salzes. In grösserer Menge wird die letztere Verbindung erhalten, wenn man die Sulfonirung in höherer Temperatur ausführt, dann tritt aber immer gleichzeitige Bildung von Cymoldisulfonsäure ein und bei noch höher gesteigerter Temperatur erfolgt theilweise Verkohlung. Wir fanden es zur Darstellung der Cymol- $\beta$ -sulfonsäure am geeignetsten, das Gemenge von 1 Theil Cymol und 5 Theilen Schwefelsäure unter öfterem Schütteln 6 bis 8 Stunden auf dem Wasserbade zu erhitzen; das erhaltene Produkt ist unter diesen Umständen tief dunkelbraun und es ist nöthig, die aus ihm dargestellten Barytsalze durch Kochen mit Thierkohle zu entfärben. Aber man erhält so, namentlich wenn man die Sulfonirung immer nur mit kleinen Mengen, nicht mehr als 10 g, ausführt, Ausbeuten an  $\beta$ -sulfonsaurem Baryt von 15—20 pCt. des in Reaktion gebrachten Cymol's. Nach dem Entfernen des leicht in schönen, perlmutterglänzenden Krystallblättchen sich ausscheidenden  $\alpha$ -sulfonsauren Baryt's behandelt man den beim Eindampfen der Mutterlauge zur Syrupsconsistenz bleibenden Rückstand mehrmals mit absolutem Alkohol, wodurch das Barytsalz der Cymoldisulfonsäure<sup>1)</sup> vollkommen entfernt wird. Man erhält so das reine  $\beta$ -sulfonsaure Barytsalz als eine durchaus unkrystallinische, zähe, leimartige Masse, die sich zu Fäden ziehen lässt. Es besitzt einen lange anhaftenden, intensiv

<sup>1)</sup> Diese Disulfonsäure wird eben im hiesigen Laboratorium näher untersucht.



süssen Geschmack, während das Salz der Sulfonsäure einen herben, bitteren Geschmack hat. Beim Eintrocknen über Schwefelsäure im Exsiccator verwandelt sich die leimartige Gallerte in eine gelbliche, hornartige Masse, die sich zu einem weissen, staubigen Pulver zerreiben lässt. Dieses pulverförmige Salz verliert beim Trocknen auf 150° C. bis zum constanten Gewicht noch nahezu 3 Molekül Wasser: Gefunden 8.37 pCt. und 8.43 pCt. Wasser — berechnet für  $(C_{10}H_{13} \cdot SO_3)_2Ba + 3H_2O = 8.75$  pCt. Wasser. Die Baryumbestimmung liess finden: 24.38 und 24.21 pCt. Baryum für das entwässerte Salz, während die Formel 24.33 pCt. Baryum erfordert. Eine Löslichkeitsbestimmung des Salzes liess sich nicht wohl ausführen, da die gesättigte Lösung einen dicken Syrup darstellt, dessen Uebergang in die gallertige Form beim Bewegen sofort erfolgt. In einer noch dünnflüssigen, also von der Sättigung noch weit entfernten Lösung fanden wir 24.75 g trocknes Salz aus 100 g Lösung.

Das *p*-cymol- $\beta$ -sulfonsaure Blei ist ebenfalls ein nicht krystallisirendes, ungemein leicht lösliches Salz, das beim Eindampfen einen zähen Leim bildet, der sich nach dem Trocknen über Schwefelsäure zu staubigem Pulver zerreiben lässt. Auch dieses Pulver verliert beim Trocknen auf 150° C. nahezu 3 Molekül Wasser. Gefunden 7.42 und 7.32 pCt. Berechnet 7.87 pCt. Wasser. Das entwässerte Salz lieferte bei der Bleibestimmung: Blei 32.48 und 32.32 pCt., während die Formel 32.59 pCt. verlangt.

Die *p*-Cymol- $\beta$ -sulfonsäure, aus dem Bleisalz durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff dargestellt, ist in Wasser äusserst leicht löslich und hinterbleibt beim Eintrocknen ihrer zur Syrupsconsistenz eingedampften Lösung in körnig erscheinenden Krystallaggregaten. Diese sind in Wasser in jedem Verhältniss, in Alkohol weniger löslich, in Aether unlöslich, sie schmelzen<sup>1)</sup>, nachdem sie bei 100° C. getrocknet sind, bei 130—131° C. (uncorr.). Ob sie Krystallwasser enthalten konnte ihrer enormen Hygroskopicität wegen nicht bestimmt werden.

Das Natron- und das Kalisalz der Cymol- $\beta$ -sulfonsäure sind in Wasser gleichfalls sehr löslich, können jedoch in kleinen, undeutlichen Krystallen erhalten werden, die für beide Salze 1 Molekül Krystallwasser enthalten.

<sup>1)</sup> Der Schmelzpunkt der  $\alpha$ -Cymol- $\alpha$ -sulfonsäure ist von Fittica (diese Berichte VII, 1861) zu 270°, von Spica (diese Berichte XIV, 654) zu 50—51° C. angegeben. Beide Angaben bedürfen der Berichtigung: die Cymol- $\alpha$ -sulfonsäure krystallisirt aus Wasser, wie das schon von Jacobsen (diese Berichte XI, 1060) für die Krystallisation aus schwefelsäurehaltiger Lösung angegeben ist, in tafelförmigen Krystallen, die 2 Molekül Wasser enthalten. Die nicht entwässerten Krystalle nun schmelzen in ihrem Krystallwasser bei 78—79° C., die entwässerte Säure aber schmilzt nach unseren Bestimmungen bei 220° C.

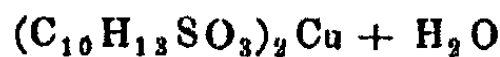
## Natronsalz:

Gefunden 6.89 und 7.17 pCt. Wasser; 9.64 und 9.71 pCt. Natrium  
Berechnet 7.09 pCt. Wasser; 9.74 pCt. Natrium.

## Kalisalz:

Gefunden 6.37 und 6.63 pCt. Wasser; 14.86 und 15.33 pCt. Kalium  
Berechnet 6.66 pCt. Wasser; 15.50 pCt. Kalium.

Auch das Kupfersalz haben wir in mikroskopisch kleinen, grünen  
Krystallblättchen erhalten, die nach der Formel



zusammengesetzt sind.

Gefunden 3.38 und 3.39 pCt. Wasser; 12.65 und 12.99 pCt. Kupfer  
Berechnet 3.54 pCt. Wasser; 12.93 pCt. Kupfer.

Das Kalksalz gleicht in Allem dem obenbeschriebenen Baryt-  
salz und kann nicht krystallisirt erhalten werden; die über Schwefel-  
säure eingetrocknete und zu Pulver zerriebene Masse entspricht der  
Formel:  $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ca + 2H_2O$ .

Gefunden 6.85 und 6.81 pCt. Wasser; 8.53 pCt. Calcium  
Berechnet 6.89 pCt. Wasser; 8.23 - -

Das Chlorid und Amid haben wir bis jetzt nur in Form von  
unkrystallinischen Oelen erhalten können; doch behalten wir uns noch  
nähere Angaben darüber vor.

Freiburg i. B. 10. October 1881.

409. J. Reinke: Ueber aldehydartige Substanzen in chlorophyll-  
haltigen Pflanzenzellen.

(Eingegangen am 24. September; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In den Zellen grüner Pflanzen findet sich eine Substanz von den  
Eigenschaften der Aldehyde. Ich erlaube mir, hier in Kürze die Re-  
sultate einer, in Gemeinschaft mit Hrn. stud. Krätschmar über  
diese Substanz von mir angestellten Untersuchung vorzulegen.

Die hauptsächlichsten Merkmale der in Rede stehenden Substanz  
sind Flüchtigkeit und ein energisches Reduktionsvermögen,  
sowohl gegen alkalische Silbernitratlösung, wie gegen alkalische  
Kupfersulfatlösung. Dabei zeigt sich der Körper in zwei bemerkens-  
werthen Modifikationen, welche sich vornehmlich durch den Grad  
der Flüchtigkeit von einander unterscheiden.

Zunächst ein paar Beispiele. Wenn man eine Anzahl Blätter  
des gewöhnlichen Weinstocks zerkleinert und den von der Masse ab-

gepressten Saft nach vorausgegangener Neutralisation durch Natriumcarbonat der Destillation unterwirft, so zeigen die ersten Kubikcentimeter des erhaltenen Destillats beim Erwärmen mit Fehling'scher Lösung ein kräftiges Reduktionsvermögen durch Abscheidung einer beträchtlichen Menge von Kupferoxydul. Erwärmt man das Destillat, nach vorhergegangener Versetzung mit Ammoniumhydroxyd und etwas Natronlauge<sup>1)</sup>, mit ein paar Tropfen Silbernitratlösung, so findet alsbald eine Reduktion unter Abscheidung eines Silberspiegels statt. Diese Reduktion der alkalischen Silberlösung tritt auch ein, wenn man das Destillat damit in der Kälte stehen lässt. — Da die späteren Fractionen des Destillats keine reducirenden Eigenschaften mehr besitzen, so folgt daraus ein hoher Grad von Flüchtigkeit bei voraussichtlich niedriggelegenen Siedepunkt. Verdunstet man das stark reducirende Destillat über Schwefelsäure, so bleibt kein Rückstand, der noch reducirende Eigenschaften besäße.

Wesentlich anders in Bezug auf seine Flüchtigkeit verhält sich der ebenfalls sehr stark reducirende Körper, den man bei Destillation des Saftes von Pappel- oder Weidenblättern erhält. Hier zeigen die sämtlichen Fractionen des Destillats unter sich ein ungefähr gleich starkes Reduktionsvermögen, sowohl gegen Fehling'sche, als auch gegen Silberlösung, so dass hier die reducirende Substanz kaum flüchtiger sein kann als Wasser. Beim Erkalten des Destillats aus Weiden- und Pappelblättern scheiden sich Flocken und Tröpfchen darin aus, um beim Erwärmen wieder zu verschwinden, und lässt man die Flüssigkeit über Schwefelsäure eindunsten, so bleibt ein geringfügiger Rückstand einer krümeligen, weissen, mit einem Oel gemengten Masse, welche nach Wiederaufnahme in Wasser das gleiche Reduktionsvermögen zeigt, wie das ursprüngliche Destillat. Leitet man in das Destillat aus Pappelblättern Schwefelwasserstoff, so bildet sich eine Emulsion eines äusserst intensiv nach Knoblauch riechenden Körpers.

Sind diese reducirenden Substanzen in nicht zu geringer Menge vorhanden, z. B. im Destillat aus Pappelblättern, so zeigen dieselben noch ein Verhalten gegen Silbernitrat, durch welches sie ganz besonders ausgezeichnet erscheinen. Fügt man nämlich zu dem neutral reagirenden Destillat ein paar Tropfen Silberlösung ohne jeden Zusatz irgend eines Alkali, so tritt nach wenigen Minuten in der Kälte eine Abscheidung von Silber ein.

Vergleichende Untersuchungen haben nun gelehrt, dass diese flüchtigen, reducirenden Substanzen in keiner chlorophyllhaltigen Pflanzelle fehlen; sie finden sich in allen Gruppen der Algen, bei den Lichenen, den Moosen, Farnen, Coniferen und Blüten-

<sup>1)</sup> Vgl. über Aldehydreactionen die Mittheilung von Tollens im laufenden Jahrgang dieser Berichte S. 1950.

pflanzen. Nur die Ausbeute, welche man erhält, ist sehr verschieden, auch scheint meistens nur die flüchtigere Modifikation vorhanden zu sein. Ueberall, wo das Destillat nicht zu arm an dieser Substanz ist, reducirt dasselbe Fehling'sche Lösung, das Destillat mancher Pflanzensäfte zeigt aber nur die weit empfindlichere Reaction gegen alkalische Silberlösung.

Bei zahlreichen, darauf geprüften Pilzen konnte nicht die geringste Spur dieser reducirenden Substanzen nachgewiesen werden, ebenso wenig in etiolirten Keimlingen von Blütenpflanzen; dagegen findet sie sich im Destillat des Saftes aus Weidenwurzeln, da alle Gewebe der Weide an der weniger flüchtigen Modifikation der Substanz sehr reichhaltig sind.

Als wichtiges Ergebniss dieser Untersuchung konnte also festgestellt werden, dass diese reducirenden Substanzen in einem constanten Abhängigkeitsverhältniss vom Chlorophyllgehalt der Pflanzen stehen; in chlorophyllfreien Pflanzen werden sie nicht gebildet. Was nun die weiteren Beziehungen dieser Substanzen zur lebenden Pflanzenzelle, speciell zum Protoplasma derselben, anlangt, so stehen wir vor der Alternative, dass sie entweder im Saft der Pflanzen präformirt enthalten, oder durch den Destillationsprocess aus einer anderen Substanz desselben abgespalten worden sind. Dass Ersteres der Fall ist, dafür spricht der Umstand, dass geeignete Pflanzensäfte, frisch sowohl wie nach dem Abfiltriren der durch Kochen coagulirten Eiweissstoffe und nach der Ausfällung mit Bleiessig, Silberlösung ohne Zusatz von Alkali in der Kälte nach kürzester Zeit reduciren, was ich für das wichtigste Merkmal der Substanz halte und was die sonst allgemein in den Pflanzen verbreitete Ameisensäure<sup>1)</sup> ebenso wenig wie Zucker zu thun vermag. In dem mit Bleiessig ausgefällten Saft konnten auch keine Gerbstoffe vorhanden sein. Da man auch bei Destillation des mit Bleiessig ausgefällten und wieder neutralisirten Saftes von Wein- oder Pappelblättern ein stark reducirendes Destillat erhält, so wird dadurch noch speciell der Beweis geliefert, dass unser Körper nicht aus Eiweissstoffen oder aus Chlorophyll durch den Destillationsprocess abgespalten sein kann, indem auch die im frischen Saft von Pflanzen stets suspendirt enthaltenen Chlorophyllkörner durch den Bleiessigniederschlag mit niedergerissen werden. Auch eine Abspaltung aus Säuren — man könnte z. B. an die vielleicht in den Pflanzen verbreitete Glycolsäure denken, weil diese bei der Destillation sich unter Bildung von Formaldehyd zersetzt — ist äusserst unwahrscheinlich, denn die Säuren wurden durch die Neu-

<sup>1)</sup> Ueber das allgemeine Vorkommen von Ameisensäure und Essigsäure in den Pflanzen gedenke ich demnächst eine eingehendere Mittheilung zu machen.

tralisation mittelst Natriumcarbonat stets fixirt, bevor das Destilliren begann.

Wenn wir nun die möglichen Beziehungen unserer Substanz zum Chlorophyll, beziehungsweise zum chlorophyllhaltigen Protoplasma in Betrachtung ziehen, so scheint nach Ausschluss der Möglichkeit, dass sie ein künstliches Zersetzungsprodukt des Chlorophylls sei, nur noch die Alternative zu bestehen, dass sie, als chlorophyllogene Substanz, der Bildung des Chlorophylls in der Zelle vorausgehe, oder dass sie ein Erzeugniss des chlorophyllhaltigen Protoplasma sei. Das Erstere ist wiederum wenig wahrscheinlich, weil unser reducirender Körper in etiolirten Keimlingen fehlt und erst nach dem Ergrünen derselben im Sonnenlicht sich darin nachweisen lässt. Somit erscheint es als das Wahrscheinlichste, dass der Körper nur unter Mitwirkung des Chlorophylls in der Pflanze gebildet werden kann.

Aber was ist die Zusammensetzung der hier in Rede stehenden Substanzen? Dies zu entscheiden, möchte ich gerne den Chemikern von Beruf überlassen; ich für meine Person bin genöthigt, mich an dieser Stelle auf einige Andeutungen und Muthmassungen zu beschränken.

Ich glaube, es wird wohl das Nächstliegende sein, unsere Substanz als einen Aldehyd (oder ein Gemenge mehrerer Aldehyde) anzusprechen; es würde sich also darum handeln, die Natur des Aldehyds zu bestimmen. Dies wird nur durch Feststellung der Dampfdichte und durch Elementaranalyse desselben oder seiner Verbindungen möglich sein. Immerhin liegen einige Momente bereits vor, aus denen sich Vermuthungen schöpfen lassen, aus denen man den Versuch wagen kann, auf die Natur des Aldehyds, zunächst der flüchtigen Modification, zu rathen. Dass wir es mit einem Aldehyd der aromatischen Reife zu thun haben sollten, erscheint mir unwahrscheinlich wegen des hohen Siedepunktes dieser Verbindungen; ein Gleiches gilt vom Furfurol und dem Crotonaldehyd; somit erübrigen die Aldehyde der Fettsäuren im engeren Sinne. Von den meisten derselben unterscheidet sich unser Aldehyd aber in sehr bemerkenswerther Weise durch sein Verhalten gegen einfache Silberlösung, die weder mit Ammoniak noch mit Natron versetzt war. Diese Lösung wird nämlich, wie ich mich durch Versuche überzeugte, von reinem Acetaldehyd, von Propionaldehyd und von Isobutyraldehyd nicht reducirt, während unsere Destillate darin schon nach wenigen Minuten in der Kälte eine starke Silberausscheidung hervorrufen.

Nun verdanken wir A. W. Hofmann<sup>1)</sup> die Angabe, dass durch Formaldehyd Silbersalze mit grösserer Leichtigkeit und Sicherheit reducirt werden, als durch Acetaldehyd. Diese Eigenschaft

<sup>1)</sup> Diese Berichte II, S. 159. 1869.

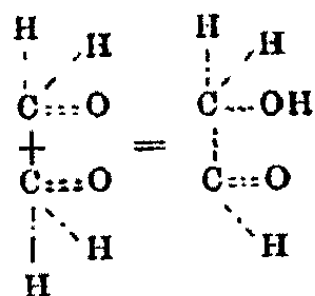
hat also unsere Substanz mit dem Formaldehyd gemein, und dieser, sowie noch ein anderer Umstand, scheinen es nahezu legen, dass wir es in der besprochenen Substanz wirklich mit Formaldehyd oder vielmehr dessen nächsten Abkömmlingen zu thun haben.

Der Formaldehyd hat bekanntlich die Eigenschaft, bei gewöhnlicher Temperatur sich zu Oxymethylen,  $C_3H_6O_3$ , zu condensiren. Da letztere ein fester, bei  $100^\circ$  sublimirender Körper ist, so würde diese Allotropie des Formaldehyds ganz gut zu der weniger flüchtigen Modification unseres Aldehydes passen.

Die Entscheidung kann nur erwartet werden aus der Untersuchung grösserer, rein dargestellter Quantitäten der in Weiden- und Pappelblättern enthaltenen Substanz<sup>1)</sup>.

Sollte unsere Substanz in der That Formaldehyd anzeigen, wie es ja scheinen möchte, so würde dies botanisch von grösstem Interesse sein. Wir suchen seit lange nach dem Assimilationsprodukt des Kohlenstoffs, d. h. nach der ersten verbrennlichen Kohlenstoffverbindung, welche aus der Kohlensäure im chlorophyllhaltigen Protoplasma unter Mitwirkung des Sonnenlichts gebildet wird. Wir wissen, dass hierbei Kohlenhydrate frühzeitig sichtbar werden; allein Niemand kann ernstlich die Kohlenhydrate als Reduktionsprodukte der Kohlensäure ansehen wollen, am wenigsten die Stärke, deren Molekularformel nach den neuesten Untersuchungen<sup>2)</sup> mindestens 24 Atome Kohlenstoff enthält —  $C_{24}H_{40}O_{20}$  —, nach W. Nägeli<sup>3)</sup> aber  $C_{36}H_{62}O_{31}$  geschrieben werden muss. Dennoch zweifle ich nicht daran, dass das Reduktionsprodukt der Kohlensäure eine gleiche relative Zusammensetzung hat, wie der Traubenzucker, weil ich an

<sup>1)</sup> Undenkbar wäre es nicht, dass, wenn Formaldehyd in den Pflanzen gebildet wird, sich auch zwei Moleküle desselben unter einer durch Einfluss des lebenden Protoplasma bewirkten Atomverschiebung zu einem Molekül Glycolaldehyd condensiren könnten, nach folgendem Schema:



Die Bildung des Aldols aus Acetaldehyd stellt einen analog verlaufenden Vorgang dar. Diese Verbindung  $CH_2OHCOH$  lässt sich auch auffassen als  $H \cdots CO \cdots CH_2OH$ , als Formylcarbinol, d. h. als das nächstniedrige Homologe des von Breuer und Zincke (diese Berichte XIII, 635), sowie von Emmerling und Wagner (Ann. der Chemie 204, 27) untersuchten Acetylcarbinols, dessen reducirende Eigenschaften sie vermuthlich theilen würde. Jedenfalls ist bei Bestimmung der flüchtigen reducirenden Substanzen in der Pflanze auch auf diese reducirenden Alkohole und ihre Ester Rücksicht zu nehmen.

<sup>2)</sup> Pfeiffer. Ueber Verbindungen einiger Kohlenhydrate mit Alkalien, S. 37.

<sup>3)</sup> Beiträge zur näheren Kenntniss der Stärkegruppe, S. 38.

der Bedeutung der Constanz des Gasvolums, in welchem durch eine Pflanze Kohlensäure verarbeitet wird, festhalte aus Gründen, welche darzulegen mich an dieser Stelle zu weit führen würde. Unter den hierbei zu berücksichtigenden bekannten Verbindungen halte ich die Bildung von Milchsäure,  $C_3H_6O_3$ , und Essigsäure,  $C_2H_4O_2$ , für ausgeschlossen, weil sie mit den Thatsachen nicht im Einklange steht<sup>1)</sup>, ebenso des mit der Essigsäure isomeren Ameisensäuremethylesters. Einzig möchte ich hier noch den bis jetzt nicht rein dargestellten Aldehyd der Glycolsäure,  $CH_2OHCHO$ , berücksichtigen, allein zu dessen Bildung wären auch mindestens zwei Moleküle Kohlensäure nöthig, während ich glaube, wenn wir nach einem Reduktionsprodukt der Kohlensäure suchen, so müssen wir erwarten, dass die Pflanze auch ein ihr isolirt gegebenes Molekül Kohlensäure zu zersetzen vermag.

Ich kann mich nur der von A. Baeyer<sup>2)</sup> geäußerten Meinung anschließen, dass Formaldehyd,  $HCOH$ , als Assimilationsprodukt von der Pflanze gebildet werde, wobei ich allerdings etwas anders argumentire, als Baeyer. Mein Gedankengang ist folgender. Das von den Pflanzenzellen absorbirte, atmosphärische Kohlendioxyd wird in der das Protoplasma durchtränkenden, wässrigen Flüssigkeit unzweifelhaft zu Kohlensäure  $CO_2H_2$ . Da nun wegen der Constanz des Gasvolums auf jedes Molekül absorbirten Kohlendioxyds ein Molekül Sauerstoff ausgeschieden wird, so muss auch bei der Reduktion der Kohlensäure nothwendig für jedes Molekül zersetzter  $CO_2H_2$  ein Molekül Sauerstoff entbunden werden, als Rest bleibt dann Formaldehyd nach der Gleichung:



Die Reduktionsarbeit wird durch die Sonnenstrahlen verrichtet.<sup>3)</sup>

Für diese Auffassung, dass Formaldehyd als Produkt der Kohlensäurezersetzung in grünen Pflanzentheilen anzusehen sei, spricht ja ferner der Umstand, dass man theoretisch stets geneigt ist, ein Zuckermolekül durch Polymerisirung von Formaldehyd entstanden zu denken. Ist es doch Butlerow<sup>4)</sup> in der That gelungen, durch Kochen von Oxymethylen mit Kalk- oder Barytwasser einen zuckerartigen Körper, sein Methylenitan, zu erhalten. Die Kohlenhydrate würden danach immer zu den ersten Produkten der Synthese in der Pflanzenzelle

<sup>1)</sup> Auch über diesen Punkt gedenke ich demnächst eingehendere Mittheilung zu machen.

<sup>2)</sup> Diese Berichte III, S. 63, 1870.

<sup>3)</sup> Wenn unsere reducirende Substanz auch aus nicht grünen Organen chlorophyllhaltiger Gewächse gewonnen werden konnte, so lässt sich dies dahin erklären, dass ein Theil derselben bei ihrer Bildung gleich zu anderweiten Synthesen verbraucht wird, ein anderer Theil jedoch (als Ueberschuss anzusehen) durch Diffusion sich im Zellsaft aller Gewebe zu verbreiten vermag und hier unverändert erhalten bleibt, oder einfachere Polymerisirungen eingeht.

<sup>4)</sup> Vgl. Butlerow, Organische Chemie S. 267 u. 424.

gehören. Ebenso halte ich es für sehr naheliegend, dass das von Pringsheim<sup>1)</sup> entdeckte, in allen chlorophyllhaltigen Pflanzenzellen auftretende Hypochlorin in genetischem Zusammenhang mit dem Formaldehyd steht.

Die Hauptpunkte der hier referirten Untersuchung waren bereits festgestellt, als mir eine Arbeit von O. Loew und Th. Bokorny<sup>2)</sup> zuging, worin die Beobachtung mitgeteilt wird, dass der protoplasmatische Inhalt lebender Pflanzenzellen, insbesondere auch der Chlorophyllapparat, eine sehr verdünnte alkalische Silberlösung zu reduciren vermag, wenn diese Lösung direkt in die Zellen hinein diffundirt; die Reaktion blieb aus bei Hefe und Spaltpilzen, während Schimmelpilze sich zweifelhaft verhielten. Aus der Schwärzung des Zelleninhalts schliessen die Verfasser auf das Vorhandensein einer CHO-Gruppe im Protoplasma. An Spirogyra-Fäden, welche fünf Minuten lang auf 50° erwärmt waren, ebenso an solchen, die, zwischen Fliesspapier abgetrocknet, eine Stunde lang in Aetherdampf verweilt hatten, konnte die Reaktion nicht mehr hervorgerufen werden; sie trat dagegen ein an Fäden, welche mit Veratrin oder essigsaurem Chinin behandelt waren, obwohl hierbei das Protoplasma in eine „merkwürdige Unordnung“ gerathen war.

Ich möchte glauben, dass die von den Verfassern beobachtete Silberabscheidung wenigstens theilweise auf die oben beschriebene flüchtige, aldehydartige Substanz zurückgeführt werden kann. Der Deutung aber, dass das Eintreten oder Ausbleiben dieser Silberreaktion durch den lebenden oder toten Zustand der Eiweissmoleküle bedingt sei, vermag ich mich nicht anzuschliessen. Das Chinin z. B. ist eins der heftigsten Gifte für lebendes Protoplasma; es zerstört dessen Struktur vollständig, und dass es in den damit behandelten Spirogyra-Fäden zur Wirkung gelangt war, geht aus den Angaben der Verfasser selbst hervor; das mit Chinin behandelte Protoplasma war also sicher abgetödtet, als die Silberlösung hinzutrat, und dennoch schwärzte sich der Zelleninhalt. Wenn in anderen Fällen lebende Pflanzenzellen in einer wässerigen Veratrinlösung sich intakt erhielten, so ist das vermuthlich nur eine Wirkung der Impermeabilität der Hautschicht des Protoplasma für diesen Giftstoff.

<sup>1)</sup> Jahrb. f. wiss. Bot. Bd. XII, 1881.

<sup>2)</sup> Ein chemischer Unterschied zwischen lebendem und totem Protoplasma. Pflüger's Archiv XXV, S. 150.



**410. Ernst Beckmann: Ueber Baryumaluminat und die basischen Haloïdsalze des Baryums.**

[Aus dem chem. Laborat. der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

Vorläufige Mittheilung.

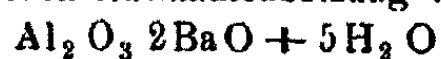
(Eingegangen am 12. Oktober.)

Eine in den Compt. rend. 93, 58<sup>1)</sup> enthaltene Mittheilung von M. André: „Ueber die Oxychloride des Strontiums und Baryums“ veranlasst mich, die hauptsächlichsten Ergebnisse einer bereits vor längerer Zeit begonnenen Untersuchung schon vor deren völligem Abschluss zu veröffentlichen. Dieselbe betrifft eine Reihe von Körpern, welche als Verbindungen von Thonerde mit resp. Baryt und Baryumoxychlorid (-bromid, -jodid) aufgefasst werden können und erstreckt sich naturgemäss auch auf die basischen Haloïdsalze des Baryums.

**I. Baryumaluminat.**

**A. Verbindungen von Thonerde mit Baryt.**

Erwärmt man frisch gefälltes Thonerdehydrat mit einer genügenden Menge Barytwasser, so geht es zum grössten Theile in Lösung. Wenn Barytwasser in nicht allzugrossem Ueberschuss angewendet worden ist, so scheiden sich beim Einkochen der filtrirten Flüssigkeit asymmetrische, zunächst durchsichtige, später trübe werdende Krystalle ab, deren Zusammensetzung durch die Formel



zum Ausdruck gelangt.

Beim Erkalten der hiervon abgegossenen Mutterlauge krystallisirt nicht die geringste Menge dieser Verbindung mehr aus. Nach einigen Tagen (zuweilen in viel kürzerer Zeit) bildet sich in der Flüssigkeit ein aus mikroskopischen Nadeln bestehender Niederschlag, welcher — nicht immer ganz genau — auf 1 Molekül  $\text{Al}_2\text{O}_3$  1.2 Moleküle  $\text{BaO}$  enthält. Das bei der Bildung dieser Verbindung nothwendig freiwerdende Baryumoxyd krystallisirt als Hydrat neben derselben aus.

Ueberlässt man eine Lösung von 1 Theil  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{BaO} + 5\text{H}_2\text{O}$  in 15 Theilen Wasser sich selbst, so bildet sich nach einigen Wochen eine unter dem Mikroskop undeutlich krystallinisch erscheinende weisse Abscheidung von der Zusammensetzung  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{BaO} + 7\text{H}_2\text{O}$ .

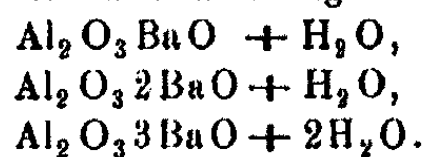
Wird eine Auflösung von 1 Theil  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{BaO} + 5\text{H}_2\text{O}$  nach Zusatz von 10 Theilen Barythydrat eingekocht, so entstehen zunächst durchsichtige Krystallwürzchen, welche nach kurzer Zeit trübe werden und zu krystallinischen Krusten verwachsen. In dieser Substanz sind

<sup>1)</sup> Cf. diese Berichte XIV, 2043.

die Bestandtheile von 1 Molekül  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und 3 Molekülen  $\text{BaO}$  mit wechselnden Mengen Wasser — 7—11 Molekülen — vereinigt. Aus ihrer wässrigen Lösung scheidet sich beim Einkochen nur  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{BaO} + 5\text{H}_2\text{O}$  ab.

Das Wasser der genannten Verbindungen ist, wenigstens teilweise, sehr fest gebunden.

Bei andauerndem Erhitzen auf  $250^\circ$  hinterbleiben Rückstände von annähernd der resp. Zusammensetzung



Zur vollständigen Entwässerung genügt selbst mässige Rothgluth nicht.

Die Verbindungen  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{BaO} + \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{BaO} + 2\text{H}_2\text{O}$  halten Wasser in beträchtlicher Menge selbst dann noch zurück, wenn sie, mit dichromsaurem Kali innig gemischt, bis zum völligen Schmelzen des letzteren erhitzt werden. Dagegen verliert entwässertes Barythydrat,  $\text{Ba} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ , welches entgegen früheren Angaben durch Erhitzen des gewöhnlichen krystallisirten Hydrats auf nur  $120^\circ$  erhalten werden kann, beim Erhitzen mit dem obigen Reagens, sobald dieses anfängt zu schmelzen, sein sonst so fest gebundenes Wasser vollständig.

Durch die Einwirkung von Kohlensäure auf die wässrige Lösung der genannten Verbindungen wird die Gesammtmenge, sowohl der Thonerde, als auch des Baryts, in unlösliche, mikroskopisch krystallinische Verbindungen übergeführt. Behandelt man aber die festen Substanzen mit dem trockenen Gase, so erstreckt sich die Reaction nicht so weit. Die Verbindung  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{BaO} + 7\text{H}_2\text{O}$  wird sogar bei keiner Temperatur von Kohlensäure afficirt. Bei Glühhitze nimmt  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{BaO} + 5\text{H}_2\text{O}$  nicht ganz 1 Molekül,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{BaO} + 7$  bis  $11\text{H}_2\text{O}$  nicht ganz 2 Moleküle Kohlensäure auf. Beim Behandeln der resultirenden Produkte mit siedendem Wasser werden alkalisch reagirende Lösungen gewonnen, aus welchen Alkohol dieselbe, in Nadeln krystallisirende, nahezu 1 Molekül  $\text{Al}_2\text{O}_3$  auf 1 Molekül  $\text{BaO}$  enthaltende Verbindung niederschlägt, welche aus einer concentrirten Lösung von  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{BaO} + 5\text{H}_2\text{O}$  sich freiwillig abscheidet (siehe oben).

#### B. Verbindungen von Thonerde mit Baryt und resp. Chlor-Brom-Jodbaryum.

Fügt man zu einer wässrigen Lösung von 1 Molekül Aluminiumchlorid eine Lösung von 3 Molekülen Baryt, so wird sämtliches Aluminium als Oxydhydrat abgeschieden, während alles Baryum als

Chlorbaryum in Lösung bleibt. Weiter hinzugesetzter Baryt löst Thonerdehydrat auf und zwar nahezu 1 Molekül des letzteren auf 1 Molekül des ersteren.

Auch wenn umgekehrt Aluminiumchlorid einer Barytlösung zugesetzt wird, bestehen die auftretenden Fällungen aus Thonerdehydrat, welches Baryt nur in Spuren enthält.

Vermischt man eine Aluminiumchloridlösung mit Barytwasser, bis das Thonerdehydrat fast vollständig wieder gelöst ist und kocht nach dem Filtriren ein, so scheidet sich eine chlorhaltige Substanz von der Zusammensetzung

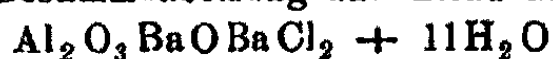


als krystallinische Kruste ab.

Aus der hiervon abgegossenen Flüssigkeit wurde bei weiterem Einkochen eine Krystallkruste erhalten, welche Baryum und Chlor in demselben Verhältniss (4 Atome : 6 Atomen) enthielt, wie die erste Abscheidung, während der Gehalt an Aluminium geringer war. Bei der durch nochmaliges Einengen der Mutterlauge gewonnenen Krystallisation sank der Aluminiumgehalt bis auf 0.7 pCt., Baryum und Chlor bewahrten dagegen das erwähnte Verhältniss.

Diese Resultate liessen es nicht als unmöglich erscheinen, dass die Verbindung  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{BaO} \cdot 3\text{BaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  von einem Baryumoxychlorid der Zusammensetzung  $\text{BaO} \cdot 3\text{BaCl}_2 + \text{aq}$  sich ableite und gaben zu den unten besprochenen Versuchen über Baryumoxychlorid die erste Anregung.

Obige Verbindung  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{BaO} \cdot 3\text{BaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  erhält man in Form eines aus mikroskopischen Nadelchen bestehenden Niederschlages, wenn man versucht eine kalte concentrirte wässerige Lösung von  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{BaO} + 5\text{H}_2\text{O}$  mit Chlorbaryum zu sättigen. Beim Erwärmen löst sich ein Theil oder die ganze Menge der Fällung auf, scheidet sich aber beim Erkalten in Gestalt von mikroskopischen kurzen Prismen wieder ab. Die in Rede stehende Verbindung bildet sich nur dann, wenn die Menge des Wassers im Verhältniss zum Chlorbaryum eine genügend beschränkte ist. Kocht man die aus Aluminiumchlorid und Barytwasser dargestellte Lösung nicht so weit ein, dass während des Siedens Abscheidung erfolgt, oder versetzt man eine verdünntere Lösung von  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{BaO} + 5\text{H}_2\text{O}$  mit Chlorbaryum, so krystallisiren nach kürzerer oder längerer Zeit Warzen mit oft deutlich hexagonaler Randfläche, deren Zusammensetzung annähernd der Formel

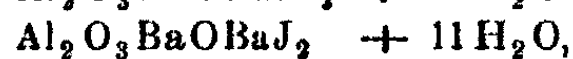
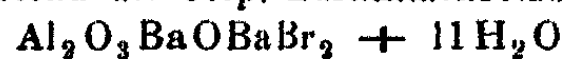


entspricht.

Wohl gelingt es, durch Abänderung der Verhältnisse Verbindungen darzustellen, welche auf 2 Atome Baryum noch weniger als 2 Atome Chlor enthalten; es ist aber nicht möglich gewesen, den Chlorgehalt über das Verhältniss von 4 Atomen Baryum : 6 Atomen Chlor zu

steigern, oder auch eine zwischen den Verbindungen  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{BaO} \cdot \text{BaCl}_2 + \text{aq}$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{BaO} \cdot 3\text{BaCl}_2 + \text{aq}$  liegende, etwa von der Zusammensetzung  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{BaO} \cdot 2\text{BaCl}_2 + \text{aq}$ , darzustellen.

Durch Behandlung einer concentrirten Lösung von  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{BaO} + 5\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{BaO} + 7\text{H}_2\text{O}$  mit genügenden Mengen Brombaryum oder Jodbaryum erhält man Niederschläge oder Krystallisationen von annähernd der resp. Zusammensetzung



welche sich nach Form und Eigenschaften zur Seite der correspondirenden chlorhaltigen Verbindung stellen. Die Verwendung von geringeren Mengen Brombaryum und Jodbaryum führt zu Verbindungen, welche in Beziehung zu ihrem Gehalt an Baryum brom- resp. jodärmer sind, dagegen haben Versuche zur Darstellung relativ brom- resp. jodreicherer Produkte einen negativen Erfolg gehabt.

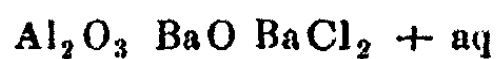
Die wässrige Lösung der angeführten halogenhaltigen Verbindungen zersetzt sich nach kürzerer oder längerer Zeit, indem sich Abscheidungen mit geringerem Baryum- und Halogengehalt bilden.

Kohlensäure fällt aus der wässrigen Lösung derselben sämtliches Aluminium und einen Theil des Baryums, so dass nur Chlor-, Brom- oder Jodbaryum gelöst bleiben. Bei Ausschluss von Wasser wirkt Kohlensäure kaum ein; nur aus den jodhaltigen Verbindungen wurde Jod ausgetrieben (möglicherweise, weil die zu den Versuchen benutzte Kohlensäure etwas Luft enthielt).

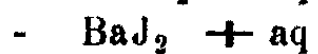
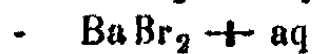
Die Verbindung  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{BaO} \cdot 3\text{BaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  verliert selbst bei  $150^\circ$  noch kein Wasser; die sämtlichen genannten halogenhaltigen Thonerdebarytverbindungen halten bei  $250^\circ$  1 Molekül Wasser zurück, welches erst bei Rothgluth vollständig ausgetrieben wird.

## II. Basische Haloïdsalze des Baryums.

Während oben mitgetheilte Versuche vermuthen liessen, dass die Substanz  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{BaO} \cdot 3\text{BaCl}_2 + \text{aq}$  sich von einem für sich existenzfähigen Baryumoxychlorid,  $\text{BaO} \cdot 3\text{BaCl}_2 + \text{aq}$ , ableite, schienen die Körper



in gleich naher Beziehung zu Verbindungen von resp. der Zusammensetzung



zu stehen.

Auf einige Versuche, welche die Darstellung der fraglichen Verbindungen bezweckten, werde ich, weil sie die Veröffentlichung André's berühren und die darin enthaltenen Angaben nur zum Theil bestätigen, etwas näher eingehen.

#### Versuch 1.

Aus einer filtrirten Lösung von  
73.2 g (3 Molekülen) Chlorbaryum ( $\text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ )  
und 31.5 g (1 Molekül) Baryhydrat ( $\text{BaO} + 9\text{H}_2\text{O}$ )  
in wenig heissem Wasser schieden sich nach theilweisem Erkalten fettglänzende Krystallblätter ab. Durch Absaugen schnell von der Mutterlauge getrennt, wurden dieselben mit etwas warmem Wasser gewaschen und zwischen oft erneuten Lagen Fliesspapier möglichst rasch trocken gepresst.

Die Analyse des gleichmässig gemischten Pulvers ergab einen Gehalt von

Ba	60.01 pCt.
Cl	14.89 -

#### Versuch 2.

Eine bei gewöhnlicher Temperatur bereitete Lösung von  
24.4 g (1 Molekül) Chlorbaryum  
in der  $2\frac{1}{2}$ -fachen Menge Wasser wurde mit 31.5 g (1 Molekül) Baryhydrat bis zu dessen Auflösung erwärmt. Beim Erkalten bildete sich eine Krystallisation von blendend weissen Blättchen; aus der davon abgetrennten Mutterlauge krystallisirte nach kurzer Zeit Baryhydrat in den bekannten, farblosen, farnartigen Blättern.

Die gleichmässig gemischte erste Krystallisation enthielt

Ba	51.91 pCt.
Cl	7.68 -

#### Versuch 3.

Bei Verwendung von 146.4 g (6 Moleküle) Chlorbaryum, seiner  $2\frac{1}{2}$ -fachen Menge Wasser und 31.5 g (1 Molekül) Baryhydrat begann nach 12 Stunden die Abscheidung fast chlorfreien Baryhydrats.

Um die zersetzende Einwirkung des Wassers möglichst zu vermeiden, liess ich bei den nachfolgenden Versuchen die im Verhältniss ihrer Molekulargewichte abgewogenen Mengen Chlorbaryum und Baryhydrat aus einer mit denselben Salzen bei Zimmertemperatur vollkommen gesättigten, wässrigen Lösung krystallisiren.

#### Versuch 4.

Aus einer Auflösung von 36.6 g (1 Molekül) Chlorbaryum und 47.2 g (1 Molekül) Baryhydrat in 350 g der gesättigten Salzlösung

resultirte eine Krystallisation, welche, nach 12 Stunden gesammelt, einen Gehalt von

Ba 60.05 pCt.  
Cl 15.12 -

besass.

Versuch 5.

197 g der von Versuch 4 gewonnenen Mutterlauge,  
12.2 g (1 Molekül) Chlorbaryum  
und 15.7 g (1 Molekül) Barythydrat  
lieferten eine Abscheidung, welche, nach 24 Stunden gesammelt,  
(vielleicht in Folge veränderter Zimmertemperatur) nur

Ba 55.94 pCt.  
Cl 10.95 -

enthielt.

Versuch 6.

150 g gesättigter Salzlösung  
29.52 g (3 Moleküle) Chlorbaryum  
und 12.65 g (1 Molekül) Barythydrat  
gaben fettglänzende Blättchen, welche, sofort nach dem Erkalten ab-  
filtrirt, einen Gehalt von

Ba 58.46 pCt.  
und Cl 22.36 -

aufwiesen.

Die analytischen Resultate, welche die bei den Versuchen 1—5 gewonnenen Krystallisationen geliefert haben, lassen sich fast genau auf Gemische eines Baryumoxychlorids:  $\text{BaO} \cdot \text{BaCl}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$  mit Barythydrat:  $\text{BaO} + 9\text{H}_2\text{O}$  verrechnen, während die bei Versuch 6 erhaltenen Werthe auf ein Gemisch von 1 Molekül desselben Oxychlorids mit 2 Molekülen krystallisirten Chlorbaryums stimmen.

In letzterem Falle findet sich das mehrfach erwähnte Verhältniss von 1 BaO : 3 Ba Cl<sub>2</sub> wieder, es deutet aber bis jetzt keine Thatsache darauf hin, dass hier wirklich eine Verbindung vorliegt.

Verrechnung.

		Berechnet	Gefunden
ad 1.	95.2 Baryumoxychlorid } Ba	59.92	60.01
	4.8 Barythydrat } Cl	14.98	14.89
ad 2.	48.79 Baryumoxychlorid } Ba	51.91	51.91
	51.21 Barythydrat } Cl	7.68	7.68
ad 4.	96.28 Baryumoxychlorid } Ba	60.11	60.05
	3.72 Barythydrat } Cl	15.15	15.12
ad 5.	70.89 Baryumoxychlorid } Ba	55.73	55.94
	29.11 Barythydrat } Cl	11.16	10.95
ad 6.	50.38 Baryumoxychlorid } Ba	58.47	58.46
	49.62 Chlorbaryum } Cl	22.37	22.36

Die Wasserbestimmungen der bei den Versuchen 4—6 erhaltenen Körper haben die bezüglich ihrer näheren Zusammensetzung gemachten Annahmen vollkommen bestätigt und weiterhin ergeben, dass aus der Verbindung  $\text{BaO} \cdot \text{BaCl}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$  4 Moleküle Wasser bei  $120^\circ$  entweichen, das letzte Molekül dagegen erst bei längerem Glühen (im Porcellanschiffchen und Wasserstoffstrom) ausgetrieben wird.

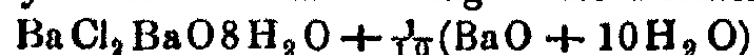
Als einfachster Ausdruck für die Zusammensetzung des Baryumoxychlorids ergibt sich somit die Formel  $\text{Ba} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix} + 2\text{H}_2\text{O}$ , wonach die Verbindung als das bekannte wasserhaltige Chlorbaryum erscheint, in welchem die Hälfte des Chlors durch Hydroxyl ersetzt ist.

André ist, wie schon oben angedeutet, bei seiner Untersuchung über Baryumoxychlorid (l. c.) zu abweichenden Resultaten gelangt. Nach seinen Angaben hat er aus einer kochenden Lösung von

200 g kryst. Chlorbaryum (4.3 Mol.  $\text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ )

60 g Aetzbaryt (1 Mol.  $\text{BaO} + 9\text{H}_2\text{O}$ )

in 500 g Wasser beim Erkalten auf  $50^\circ$  eine Krystallisation erhalten, aus deren analytischer Zusammensetzung er die Formel



berechnet.

Die irrthümliche Annahme, dass Barythydrat  $10\text{H}_2\text{O}$  anstatt  $9\text{H}_2\text{O}$  enthalte, sei nur beiläufig erwähnt, da dieselbe im vorliegenden Falle die Ergebnisse der Rechnung kaum modificirt. Zur Beurtheilung der Frage jedoch, in welchem Maasse die abweichende Zusammensetzung meines Baryumoxychlorids gegenüber der André'schen Verbindung in den Resultaten der Analyse sich bemerkbar macht, mag hervorgehoben werden, dass bei Verrechnung auf ein Gemisch von  $\text{Ba} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix} + 2\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{BaO} + 9\text{H}_2\text{O}$  die von André gefundenen 12.915 pCt. Chlor einen Gehalt von 57.66 pCt. Baryum, statt 53.85 pCt. bedingen, andererseits die gefundenen 53.85 pCt. Baryum nur 9.45 pCt. Chlor, statt 12.915 pCt. zulassen würden.

Auffallend ist noch, dass bei meinen Versuchen stets Verbindungen mit sehr wechselndem Gehalt an Baryumoxychlorid und Barythydrat resultirten, während André bei wiederholten Darstellungen (ob hierbei die Versuchsbedingungen abgeändert wurden, ist nicht angegeben) Produkte von gleicher Zusammensetzung erhalten zu haben behauptet.

Die Annahme der Existenz eines Oxychlorids von der Formel  $\text{Ba} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix} + 2\text{H}_2\text{O}$  wird noch gestützt durch die gelungene Darstellung der analogen Brombildung  $\text{Ba} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{Br} \end{smallmatrix}$ , welche auch äusserlich mit der Chlorverbindung die grösste Aehnlichkeit aufweist.

Hingegen fand ich das unter analogen Bedingungen entstehende Baryumoxyjodid abweichend und entsprechend der Formel  $\text{Ba} \cdot \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{J} \end{matrix} + 4\text{H}_2\text{O}$  zusammengesetzt. Der höhere Wassergehalt ist aber hier nicht besonders auffällig, da auch Jodbaryum sich gegenüber dem Chlor- und Brombaryum durch einen solchen auszeichnet.

Es dürfte noch erwähnenswerth sein, dass bei  $120^\circ$  Baryumoxybromid 2 Moleküle Wasser und Baryumoxyjodid 4 Moleküle Wasser rasch abgeben, während Brombaryum das letzte Molekül Wasser bei dieser Temperatur nur äusserst langsam verliert und Jodbaryum selbst bei  $150^\circ$  1 Molekül Wasser zurückhält. Bekanntlich sind auch im Chlorbaryum die beiden Moleküle Wasser nicht gleich fest gebunden.

In kurzer Zeit werde ich ausführlich an anderer Stelle über meine vorstehend nur skizzirte Untersuchung berichten.

#### 411. F. P. Treadwell: Ueber das Dipropylketin.

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

Vor einiger Zeit habe ich eine Mittheilung über das Dimethyl- und Diäthylketin gemacht<sup>1)</sup>. Dieser möchte ich zunächst hinzufügen, dass das Diäthylketin mit Leichtigkeit sich mit Silbernitrat zu einer schön krystallinischen Verbindung vereinigt, welcher, wie aus der Analyse ersichtlich,

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2 \cdot \text{AgNO}_3$	
Ag	32.33	32.15 pCt.

die Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2 \cdot \text{AgNO}_3$  zukommt; sie besteht also aus gleichen Molekülen Ketin und Silbernitrat. Dieselbe färbt sich am Lichte bald dunkel, ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in verdünnter Salpetersäure sehr leicht löslich. Beim Kochen mit Wasser tritt nach kurzer Zeit eine Zersetzung ein, indem sich das Diäthylketin vom Silbernitrat trennt und mit den Wasserdämpfen weggeht, während das anorganische Salz in der Lösung bleibt; aus dieser lässt sich das Silber durch Fällern mit Salzsäure sehr bequem bestimmen.

Auch mit Quecksilberchlorid liefert das Diäthylketin eine krystallisirte Verbindung, welche aber sehr unbeständig und auch nicht leicht rein zu erhalten ist.

Von Interesse schien es mir zu sein, auch die Dipropylverbindung zu untersuchen. Zu diesem Zwecke wurde nach Conrad's und Limpach's Verfahren Propylacetessigäther dargestellt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 1461.



Es wurde hier, wie bei den früheren Versuchen, statt Alkyljodid das Bromid gebraucht. Die Ausbeute an Propylacetessigäther nach dieser Methode ist gut, aber doch nicht so günstig, wie bei der Methyl- und Aethylverbindung.

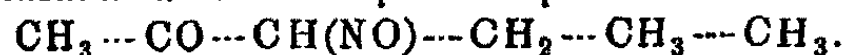
Das zwischen 200—210° übergehende Oel wurde zu der weiteren Behandlung verwendet.

#### Nitrosopropylacetone.

173 gr Propylacetessigäther wurden in vier gleiche Portionen getheilt und jede Portion für sich behandelt nach V. Meyer's und Julius Züblin's Angabe. Zu jedem Theil wurden 15 g Kalihydrat in möglichst concentrirter Lösung gebracht und tüchtig umgeschüttelt. Es trat lebhafte Erwärmung ein und die ganze Masse erstarrte zu einem Krystallbrei, indem sich das Kaliumsalz des Propylacetessigäthers bildete. Zu diesem Krystallbrei fügt man circa 1 L Wasser und schüttelt, so lange noch etwas ungelöst bleibt. Alsdann setzt man 14.3 g Natriumnitrit in Lösung hinzu und säuert sorgfältig unter Abkühlung mit verdünnter Schwefelsäure an, macht dann mittelst Natronlauge alkalisch, entfernt den nicht angegriffenen Propylacetessigäther durch Ausschütteln mit Aether, säuert wieder mit Schwefelsäure an, zieht das gebildete Nitrosopropylacetone mit Aether aus, dampft den Ueberschuss des Aethers auf dem Wasserbade ab und stellt das zurückbleibende Oel ins Vacuum über Schwefelsäure. Nach zwei Tagen war das ganze Oel in grosse, glasglänzende Blätter vom Schmelzpunkt 49.5° C. verwandelt, genau wie es Prof. V. Meyer<sup>1)</sup> erhalten hat. Die Verbrennung dieses bisher noch nicht analysirten Körpers lieferte folgende Zahlen:

	Berechnet für C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>	Gefunden
C	55.81	55.76 pCt.
H	8.52	8.90 -
N	10.85	11.20 -

Die Constitution dieses Körpers entspricht der Formel:



Die Substanz wurde nun der Reduktion mit Zinn und Salzsäure unterworfen. Nach dem Entzinnen und Eindampfen bis zur Syrupconsistenz wurde die Lösung des salzsauren Salzes der gebildeten Propylbase unter Abkühlung mit Kalilauge übersättigt, wobei sich ein Oel abschied. Ohne das Oel abzuheben, wurde die Flüssigkeit einige Male mit Aether extrahirt und der Aetherauszug auf dem Wasserbade vom Aether befreit. Das zurückbleibende braune Oel wurde in den Exsiccator über Chlorcalcium gelegt und darauf fraktionirt. Zuerst

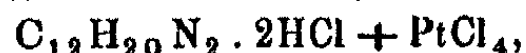
<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 1468.

ging etwas Wasser und Aether über, dann stieg die Temperatur rasch auf 235—240° C., bei welcher die Hauptmasse des Oels als wasserhelle leicht bewegliche Flüssigkeit überdestillirt. Allmählich stieg die Temperatur höher und die letzten Antheile verharzten.

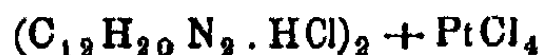
#### Dipropylketin.

Das so erhaltene Oel riecht stark narcotisch und zersetzt sich etwas bei der Destillation. An der Luft färbt es sich nach kurzer Zeit braun und löst sich sehr schwer in Wasser auf. Mit wenig Wasser zusammengebracht erstarrt es nicht wie das Diäthylketin. Die Analyse des Oels ergab keine befriedigenden Zahlen, da dasselbe, wie erwähnt, bei der Destillation eine geringe Zersetzung erlitten hatte. Ich stellte daher das Platindoppelsalz dar, welches in prächtig rothen Oktaëdern krystallisirt und ziemlich schwer in Wasser löslich ist.

Zu erwarten war bei der Platinbestimmung ein Resultat entsprechend der Formel:



aber ganz gegen die Erwartung erhielt ich Zahlen, welche für die Formel



sprachen.

	Berechnet für		Gefunden	
	$C_{12}H_{20}N_2 \cdot 2HCl + PtCl_4$	$(C_{12}H_{20}N_2 \cdot HCl)_2 + PtCl_4$	I.	II.
Pt	32.32	24.51	24.56	24.53 pCt.

Es ist daraus ersichtlich, dass das Dipropylketin nicht wie seine beiden niederen Homologen zweisäurig, sondern einsäurig ist.

Die Verbrennung des Platindoppelsalzes mit Kupferoxyd und Bleichromat ergab folgende Zahlen:

	Berechnet für		Gefunden		
	$(C_{12}H_{20}N_2 \cdot HCl)_2 + PtCl_4$	I.	II.	III.	IV.
C	36.18	36.24	36.31	36.24	—
H	5.29	5.61	5.51	5.41	—
N	7.06	—	—	—	6.83

#### Verhalten des Dipropylketins gegen Silbernitrat.

Das Dipropylketin liefert, mit Silbernitrat zusammengebracht, eine in Wasser schwer lösliche Verbindung, welche das nämliche Verhalten zeigt wie die entsprechende Verbindung des Diäthylketins und der auch die analoge Formel



zukommt.

	Berechnet für		Gefunden	
	$C_{12}H_{20}N_2 \cdot AgNO_3 + H_2O$	I.	II.	
Ag	28.42	28.31	28.34	pCt.

Dieser Körper färbt sich sehr rasch dunkel, ist in kaltem Wasser unlöslich, in kochendem dagegen unter Zersetzung sehr leicht löslich.

Auch liefert das Dipropylketin wie das Diäthylketin eine charakteristische Bromverbindung. Löst man dasselbe in Essigsäure auf und versetzt mit Bromwasser, so fällt ein schwerer, gelber, krystallinischer Niederschlag aus, der getrocknet, schon bei gewöhnlicher Zimmertemperatur sublimirt. Die Verbindung ist ebenso unbeständig wie die des Diäthylketins.

Das weitere Studium der „Ketine“ möchte ich mir vorbehalten.

Zürich, Laboratorium des Professor V. Meyer.

412. W. Michler und S. Pattinson: Zur Kenntniss der  
Diphenyl- und Ditolylverbindungen.

(Eingegangen am 27. September; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

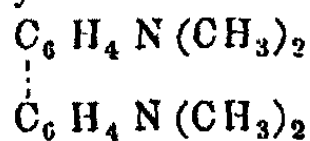
In Bd. XII, 1171 dieser Berichte hat der eine von uns die Mittheilung gemacht, dass man durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Dimethylanilin eine krystallisirbare Verbindung erhält. Die Darstellung dieses Körpers hat indessen Hr. Salathé<sup>1)</sup> in seiner Dissertation beschrieben. Diese Verbindung lässt sich am leichtesten dadurch erhalten, dass man Dimethylanilin mit dem 3 bis 4fachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure im Oelbad auf eine Temperatur von 180—210° erhitzt. Während des Erhitzens entweichen Wasser und schweflige Säure. Nach etwa 6—8stündigem Erhitzen bildet das Reaktionsprodukt eine syrupdicke Masse, dieselbe wird in Wasser gegossen und mit Natronhydrat gefällt. Durch Destillation wird das noch unangegriffene Dimethylanilin entfernt und der neue Körper hinterbleibt in braunen Flocken. Zur weitem Reinigung desselben bedient man sich am besten seines salzsauren Salzes, welches in Wasser ziemlich schwer löslich ist. Man löst die rohe Base in Salzsäure und dampft bis zur beginnenden Krystallisation ab, alsdann filtrirt man die Krystalle ab und wäscht mit absolutem Alkohol nach. Wiederholt man die Operation einigemal, so erhält man das Chlorhydrat hübsch weiss, es wird alsdann in wässriger Lösung mit Ammoniak niedergeschlagen und das Präcipitat aus Alkohol umkrystallisirt. Auch durch Destillation des Rohprodukts kann die Verbindung gereinigt werden.

Die Verbindung bildet aus Alkohol umkrystallisirt farblose Krystalle, welche in kaltem Alkohol und Aether schwer löslich sind, leichter

<sup>1)</sup> Inauguraldissertation, Zürich 1879.

dagegen in heissem Alkohol. Der Schmelzpunkt liegt bei 195° C., der Siedepunkt über 360° C. Mit Oxydationsmitteln zeigt die Verbindung sehr charakteristische Farbenreaktionen, so giebt sie z. B. beim Zusammenbringen mit Eisenchlorid, Kupferchlorid, chromsaurem Kali eine Grünfärbung.

Die bei der Verbrennung erhaltenen Zahlen stimmen für die Formel eines Tetramethylbenzidins von der Zusammensetzung:



	Berechnet	Gefunden	
		I	II
C	80.32	80.52	79.93 pCt.
H	8.66	8.74	8.42 -
N	11.23	10.61	— -

Gegenüber Säuren verhält sich die Base zweiatomig. Von den Salzen wurden die Halogenhydrate hergestellt und analysirt.

Chlorhydrat:  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \vdots \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$ , 2HCl bildet weisse, feine Nadeln, welche in Wasser schwer löslich sind.

	Berechnet	Gefunden
Cl	22.6	22.92 pCt.

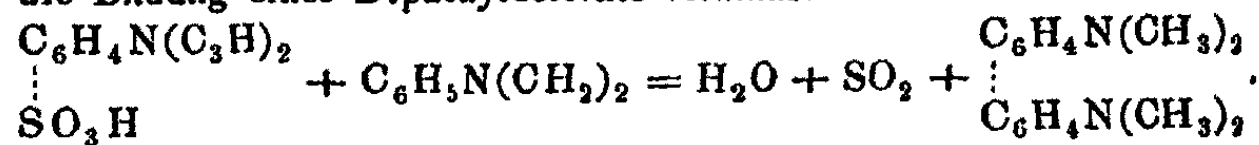
Bromhydrat:  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \vdots \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$ , 2HBr weisse Nadeln.

	Berechnet	Gefunden
Br	39.80	39.49 pCt.

Jodhydrat:  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \vdots \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$ , 2HJ bildet weisse Nadeln.

	Berechnet	Gefunden
J	51.1	50.8 pCt.

Die Bildung des Tetramethylbenzidins aus Dimethylanilin lässt sich ohne Zweifel dadurch erklären, dass sich zunächst Dimethylanilinsulfosäure bildet, welche, unter Mitwirkung von Schwefelsäure als wasserentziehendem Agens, auf noch unangegriffenes Dimethylanilin unter Abspaltung von Wasser und schwefliger Säure einwirkt und so die Bildung eines Diphenylderivats veranlasst:



Es wurde noch versucht die Verbindung in anderer Weise zu erhalten, so z. B. durch Einwirkung von Natrium auf Bromdimethylanilin, allein es konnte hierbei kein Diphenylderivat erhalten werden,

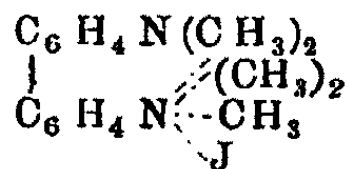
es bilden sich nur schmierige Produkte. Dagegen entsteht die Base in geringer Menge bei der Oxydation des Dimethylanilins mit Bleisuperoxyd. Zu diesem Zweck löst man Dimethylanilin in Schwefelsäure, erwärmt auf dem Wasserbade und trägt alsdann in kleinen Portionen unter tüchtigem Umschütteln Bleisuperoxyd ein. Nach beendeter Reaktion filtrirt man ab, fällt das Filtrat mit Ammoniak und destillirt das Dimethylanilin mit Wasserdämpfen ab. Der Rückstand wird alsdann wie oben weiter angegeben mittelst des Chlorhydrats oder durch Destillation gereinigt; nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol zeigte die Verbindung alle Eigenschaften des Tetramethylbenzidins.

Eine Platinbestimmung des Doppelsalzes des salzsauren Salzes mit Platinchlorid gab auch für diese Verbindung stimmende Werthe:

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Pt	29.94	29.69	29.65 pCt.

Dieselbe Verbindung ist schliesslich auch noch erhalten worden durch direkte Methylierung des Benzidins selbst. Zu diesem Zweck wurde Benzidin in Methylalkohol gelöst und mit Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohr mehrere Stunden auf eine Temperatur von 120° C. erbitzt. Nach dem Erkalten ist beim Oeffnen der Röhre sehr starker Druck vorhanden. Der Röhreninhalt besteht aus einer gelben krystallinischen Masse. Dieselbe wurde aus der Röhre mit Wasser gespült und nach dem Verdampfen des noch vorhandenen Methylalkohols in Salzsäure gelöst. Aus der salzsauren Lösung fällt Ammoniak die Verbindung wieder aus. Dieselbe wurde mehreremal aus heissem Wasser umkrystallisirt und es wurde der Körper hierbei in schönen weissen Nadeln erhalten. Dieselben erwiesen sich jodhaltig. In heissem Wasser ist die Verbindung ziemlich schwer löslich. In Salzsäure löst sie sich leicht und wird daraus durch Ammoniak wieder unverändert niedergeschlagen. Die Verbindung schmilzt bei 263° C. Mit Eisenchlorid und chromsaurem Kali giebt sie keine Farbenreaktionen.

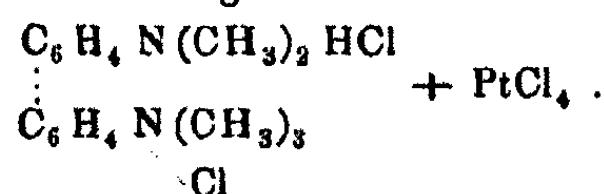
Die Analysen gaben Zahlen, die für ein Ammoniumjodür von der Zusammensetzung:



sprechen.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	53.40	53.88	— pCt.
H	6.00	6.25	— -
J	33.24	33.96	33.35 -

**Ammoniumchlorür.** Digerirt man das obige Jodür unter kräftigem Umschütteln mit frisch gefälltem Chlorsilber, so geht es vollständig nach längerer Einwirkung in das entsprechende Ammoniumchlorür über, dasselbe krystallisirt aus Wasser in schönen, weissen Krystallen, welche sich leicht in Wasser und Alkohol lösen. Mit Platinchlorid liefert der Körper in salzsaurer Lösung ein gelbes Doppelsalz von der Zusammensetzung:



	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Pt	28.31	28.91	28.99 pCt.

**Verhalten des Ammoniumjodürs bei der trockenen Destillation.** Vermischt man das Ammoniumjodür mit Natronkalk und erhitzt das Gemenge in einer Verbrennungsröhre im Verbrennungsofen, so wird es zersetzt in Tetramethylbenzidin und Jodmethyl. Das erstere destillirt in die Vorlage und zeigt nach der Reinigung alle Eigenschaften des Tetramethylbenzidins.

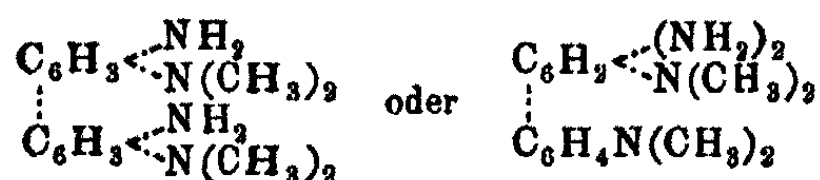
**Dinitrotetramethylbenzidin.** In der Absicht ein Nitrosoderivat des Tetramethylbenzidins zu gewinnen, wurde letzteres in Salzsäure gelöst und in kleinen Portionen in die kalt gehaltene salzsaure Lösung unter tüchtigem Umschütteln eine concentrirte Lösung von Natriumnitrit gegossen. Sofort scheidet sich ein rothgelber, flockiger Niederschlag ab, derselbe wird nach dem Abfiltriren und Auswaschen aus Alkohol umkrystallisirt und bildet dann hübsche, rothe Nadeln, welche bei 188° C. schmelzen.

Die Analysen gaben Zahlen, die nicht auf ein Nitrosoderivat, sondern auf ein Dinitroderivat des Tetramethylbenzidins stimmen.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	58.18	57.74	57.95 pCt.
H	5.45	5.74	5.36 -

**Diamidotetramethylbenzidin.** Reducirt man das Dinitrotetramethylbenzidin mit Zinn und Salzsäure, so erhält man nach dem Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff das Chlorhydrat der Diamidoverbindung. Dasselbe wird bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft. Nach dem Erkalten filtrirt man die Krystalle ab, wäscht mit Alkohol nach, löst alsdann in Wasser und fällt mit Ammoniak. Es scheidet sich hierbei die Diamidoverbindung in weissen Flocken ab. Dieselbe wird alsdann aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so den Körper in schönen, weissen Blättchen, welche in ihrem Aussehen mit dem Benzidin die grösste Aehnlichkeit haben und bei

168° C. schmelzen. Die Verbindung ist leicht löslich in heissem Alkohol, schwer in kaltem, und in Wasser unlöslich. Gegen einige oxydirende Agentien zeigt die Verbindung charakteristische Farbenreaktionen: Wird eine Spur davon mit einem Tropfen Salzsäure und einem Tropfen Eisenchlorid befeuchtet, so entsteht eine violette Färbung, welche auch nach starkem Verdünnen mit Wasser dieselbe bleibt. Mit chromsaurem Kali und Braunstein entsteht eine braunrothe Färbung, die nach dem Verdünnen mit Wasser noch stark roth erscheint. Die Analysen der Substanz gaben Zahlen, welche für die Formel eines Diamidotetramethylbenzidins von der Zusammensetzung

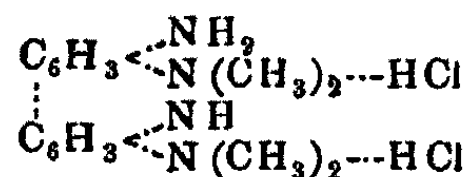


stimmen.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	71.11	71.07	70.91 pCt.
H	8.15	7.72	8.20 -

Die Verbindung besitzt basische Eigenschaften und verhält sich Säuren gegenüber zweisäurig. Von den Salzen wurde das Chlor- und Jodhydrat analysirt.

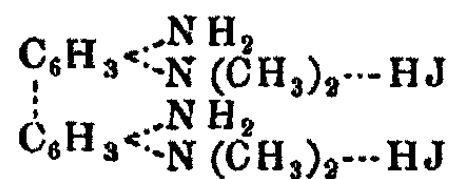
#### Das Chlorhydrat



wird erhalten durch Auflösen der Base in verdünnter Salzsäure, Eindampfen der salzsauren Lösung bis zur beginnenden Krystallisation, Abfiltriren und Auswaschen der Krystalle mit absolutem Alkohol. Es bildet schöne farblose Nadeln, welche in Wasser schwer löslich sind. Die bei 110° C. getrocknete Substanz gab für das Chlorhydrat obiger Formel stimmende Werthe:

	Berechnet	Gefunden
Cl	20.70	20.31 pCt.

#### Das Jodhydrat

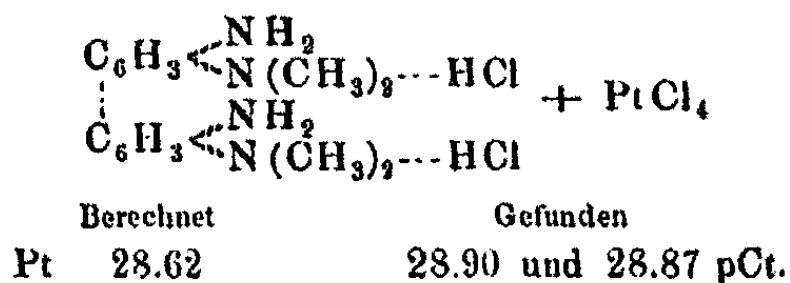


in analoger Weise hergestellt wie das Chlorhydrat bildet sternförmig gruppirte Nadeln und ist in kaltem Wasser ebenfalls schwer löslich.

Eine Jodbestimmung ergab:

	Berechnet	Gefunden
J	48.29	48.30 pCt.

Das Platindoppelsalz aus dem salzsauren Salz mittelst  $\text{PtCl}_4$  hergestellt bildet ein hellgelbes Pulver. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel:



#### Tetraäthylbenzidin.

In ähnlicher Weise wie Schwefelsäure auf Dimethylanilin einwirkt, reagiert sie auch auf Diäthylanilin. Letzteres wurde mit ungefähr der vierfachen Gewichtsmenge concentrirter Schwefelsäure mehrere Stunden auf eine Temperatur von  $180-210^\circ \text{C}$ . erhitzt. Hierauf wurde die Masse in Wasser gegossen und nun mit Natronhydrat alkalisch gemacht. Auch hier scheiden sich graue Flocken einer neuen Verbindung ab. Dieselben werden abfiltrirt und das noch unangegriffene Diäthylanilin mit Wasserdämpfen weggetrieben. Der Rückstand wird alsdann in Salzsäure gelöst, mit Thierkohle entfärbt und hierauf mit Ammoniak niedergeschlagen. Durch Umkrystallisiren erhält man die Verbindung in schönen, weissen gekrümmten Nadeln, welche bei  $85^\circ \text{C}$ . schmelzen. In Wasser ist die Verbindung unlöslich, hingegen leicht löslich in Alkohol und Aether. Gegen oxydirende Agentien zeigt sie charakteristische Farbenreaktionen. Mit Eisenchlorid und chromsaurem Kali giebt sie eine grüne Färbung, welche auf Zusatz von Wasser sofort in gelb übergeht. Kaliumpermanganatlösung wird beim Schütteln mit der Base entfärbt, auf Zusatz von einigen Tropfen verdünnter Salzsäure entsteht ebenfalls Gelbfärbung.

P. W. Hofmann hat bereits durch direkte Aethylirung des Benzidins ein Tetraäthylbenzidin hergestellt vom Schmelzpunkt  $85^\circ \text{C}$ . Wir haben deshalb dieses ebenfalls durch direkte Aethylirung hergestellt, um es in seinen Reaktionen mit dem auf anderem Wege gewonnenen vergleichen zu können. Dasselbe stimmt in seinen Eigenschaften und Reaktionen mit dem unseren vollkommen überein, so dass also der von uns erhaltene Körper ohne Zweifel Tetraäthylbenzidin ist. Dieselbe Verbindung haben wir auch erhalten durch Oxydation des Diäthylanilins in schwefelsaurer Lösung mit Bleisuperoxyd. Es wurde bei der Oxydation genau so verfahren, wie oben bei der Gewinnung des Tetramethylbenzidins durch Oxydation

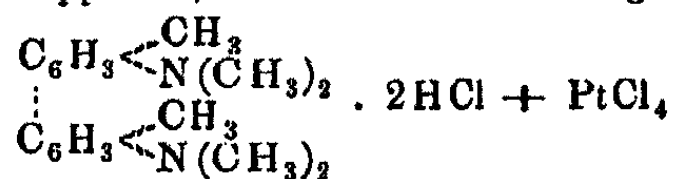


angegeben wurde. Die erhaltene Verbindung stimmt in ihrem Schmelzpunkt und Reaktionen vollkommen mit Tetraäthylbenzidin überein.

Bei der Einwirkung von Natriumnitrit auf die salzsaure Lösung des Tetraäthylbenzidins bildet sich ein Körper, welcher aus Alkohol in hübschen rothen Nadeln krystallisiert, die bei 88° schmelzen.

#### Tetramethyldiamidoditolyl.

Erhitzt man Dimethylparatoluidin mit concentrirter Schwefelsäure unter denselben Bedingungen, wie bei der Darstellung des Tetramethylbenzidins aus Dimethylanilin und Schwefelsäure angegeben wurde, und reinigt alsdann das Reaktionsprodukt in derselben Weise wie dort angegeben, so erhält man beim Umkrystallisiren aus Alkohol hübsche weisse Nadeln, welche bei 57° C. schmelzen; in Wasser sind sie unlöslich, leicht dagegen in Alkohol und Aether. Die Lösung der Base in Salzsäure giebt auf Zusatz von Platinchlorid ein gelbgefärbtes Platindoppelsalz, dessen Zusammensetzung der Formel



entspricht.

	Berechnet	Gefunden
Pt	28.71	29.01 und 29.03 pCt.

Die Verbrennung gab für die Formel eines Tetramethyldiamidoditolyls stimmende Zahlen.

	Berechnet	Gefunden
C	80.59	80.39 pCt.
H	8.95	8.75 -
N	10.44	10.60 -

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

#### 413. W. Michler und A. Sampaio: Zur Kenntniss der Diamidoditolylverbindungen.

(Eingegangen am 27. September; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

##### Einwirkung von Schwefelsäure auf Orthodimethyltoluidin.

Unter denselben Bedingungen wie Schwefelsäure auf Dimethylanilin u. s. w. einwirkt, wie in der vorigen Abhandlung gezeigt wurde, wirkt es auch auf Orthodimethyltoluidin ein. Das Erhitzen des letzteren mit concentrirter Schwefelsäure wurde 8—10 Stunden bei einer Temperatur zwischen 180—210° C. vorgenommen. Höheres Erhitzen

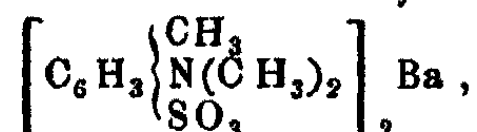
(über 230° C.) bewirkt eine tiefergehende Zersetzung, indem sich beim Alkalischemachen der Lösung des Reaktionsprodukts Dimethylamingeruch bemerklich macht. Ein Zusatz von Phosphorsäureanhydrid bewirkt keine Verbesserung der Ausbeute an Ditolybase. Nach beendeter Reaktion wurde die Masse in Wasser gegossen und die saure Lösung mit Barythydrat abgesättigt. Alsdann wurde abfiltrirt, der Filtrerrückstand wurde bei Seite gestellt und in der weiter unten angegebenen Weise näher untersucht. Das alkalische Filtrat wurde durch Kohlensäure gefällt und nach dem Abfiltriren und Verdunsten ein gut krystallisirtes Barytsalz erhalten. Durch Zersetzen mit verdünnter Schwefelsäure wurde daraus die freie Sulfosäure hergestellt. Dieselbe wurde mehreremals aus Wasser umkrystallisirt, aus dem sie in hübschen, grossen, glänzenden Prismen anschoss; in Alkohol ist sie unlöslich, leicht löslich dagegen in heissem Wasser. Beim Liegen an der Luft verlieren die Krystalle ihren Glanz und werden matt und undurchsichtig. Concentrirte Salpetersäure wirkt sehr heftig auf die Säure ein. Die Analysen der freien Säure gaben Zahlen, die für die Formel einer

Dimethyltoluidinsulfosäure,  $C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} N(CH_3)_2 \\ CH_3 \\ SO_3H \end{array} \right.$ , stimmen.

	Berechnet	Gefunden		
		I	II	III
C	50.23	49.89	50.48	— pCt.
H	6.04	6.38	6.06	— -
S	15.92	—	—	15.61 -

Die Verbindung bildet gut krystallisirende Salze.

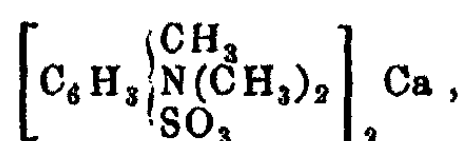
Dimethyltoluidinsulfosaures Baryum,



durch Neutralisiren der freien Säure mit Barythydrat erhalten, bildet sternförmig gruppirte Blättchen, ist leicht löslich in heissem Wasser und gewöhnlichem Alkohol. Das bei 130° C. getrocknete Salz gab bei der Barytbestimmung:

	Berechnet	Gefunden
Ba	24.24	24.36 pCt.

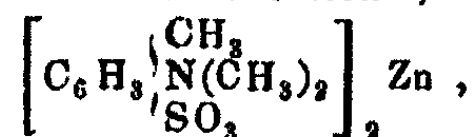
Dimethyltoluidinsulfosaures Calcium,



durch Digeriren der wässrigen Lösung der freien Sulfosäure mit Kalkhydrat erhalten, krystallisirt es aus Wasser in kleinen Warzen. Die bei 130° C. getrocknete Substanz ergab:

	Berechnet	Gefunden
Ca	8.54	8.18 und 8.43 pCt.

Dimethyltoluidinsulfosaures Zink,



durch Digeriren der Lösung der freien Sulfosäure mit Zinkoxydhydrat erhalten, bildet kleine, in Wasser leicht lösliche Nadeln. Eine Zinkbestimmung ergab:

	Berechnet	Gefunden
Zn	13.18	13.23 pCt.

Der oben erwähnte Niederschlag von schwefelsaurem Baryt enthält nach dem Abfiltriren neben freiem Orthodimethyltoluidin noch eine Base in allerdings geringer Menge. Um dieselbe zu isoliren, wurde der gesammte Filtrerrückstand nach dem Auswaschen in einer Schale mit Salzsäure gekocht, die saure Lösung alsdann von dem schwefelsauren Baryt abfiltrirt und hierauf mit Ammoniak niedergeschlagen.

Um das noch vorhandene Orthodimethyltoluidin zu entfernen, wurde die ammoniakalische Masse in einem Kolben der Einwirkung überhitzter Wasserdämpfe ausgesetzt und zwar so lange, bis das übergehende Destillat keine Spur einer milchigen Trübung von Orthodimethyltoluidin mehr zeigte. Es ist nothwendig, die geringsten Spuren von Orthodimethyltoluidin zu entfernen, weil geringe Mengen desselben das Krystallisiren der Base sehr erschweren.

Nachdem nun in der angegebenen Weise alles Orthodimethyltoluidin entfernt war, wurde nach dem Erkalten abfiltrirt und es blieben auf dem Filter graue Flocken zurück; dieselben wurden wiederholt in Salzsäure gelöst und wieder ausgefällt und gaben alsdann eine braune Lösung. Durch mehrmaliges Kochen mit Thierkohle wurde die Lösung alsdann farblos. Hierauf wurde mit Ammoniak gefällt und schliesslich aus absolutem Alkohol krystallisirt.

Die Verbindung hat in diesem Zustande die unangenehme Eigenschaft, dass sie sehr schwer krystallisirt. Lässt man nämlich die alkoholische Lösung verdunsten, so scheidet sich die Verbindung zunächst als ein Oel aus, das mehrere Tage lang flüssig bleibt, bei längerem Stehen jedoch nimmt es eine dickere Consistenz an und verwandelt sich allmählig in eine Krystallmasse, welche noch in eine schmierige Masse eingehüllt ist. Die Krystalle werden alsdann abfiltrirt und mit ganz wenig kaltem, absoluten Alkohol ausgewaschen, um die schmierigen Beimengungen zu entfernen. Der Filtrerrückstand wird nun wiederum in absolutem heissen Alkohol gelöst, beim Verdunsten desselben krystallisirt nun der neue Körper sofort aus, nachdem die Verunreinigungen beseitigt sind.

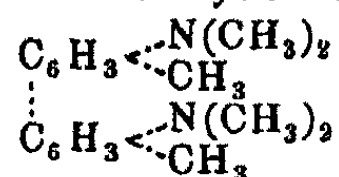
Da bei der angeführten Reinigungsmethode immer viel von der Substanz verloren geht, so haben wir uns mit Vortheil der Reinigung mittelst des ferrocyanwasserstoffsäuren Salzes bedient, einer Methode zur Reinigung organischer Basen, auf die E. Fischer aufmerksam gemacht hat.

Zu diesem Zwecke wurde das Rohprodukt der Base in Salzsäure gelöst, alsdann eine concentrirte Lösung von Ferrocyankalium zugesetzt. Es scheidet sich sofort ein Theil des schwer löslichen ferrocyanwasserstoffsäuren Salzes ab, während ein anderer Theil in Lösung bleibt. Man filtrirt ab, digerirt den Filtrückstand mit Natronhydrat, es scheidet sich dann die Base sofort als Oel wieder ab. Nach dem Erkalten wird wieder in Salzsäure gelöst und die saure Lösung mit Ferrocyankalium gefällt.

Nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operation wird mit Natronhydrat niedergeschlagen, wobei die Base in schönen, weissen Flocken ausfällt, welche alsdann in der oben angeführten Weise aus absolutem Alkohol umkrystallisirt werden.

Der Körper ist in Wasser vollkommen unlöslich, löst sich dagegen leicht in heissem Alkohol, Ligroin und Aether. In kaltem Alkohol ist er etwas schwerer löslich und krystallisirt daraus in langen Nadeln, welche bei 190° schmelzen. Mit Oxydationsmitteln zeigt diese Verbindung sehr charakteristische Farbenreaktionen, so geben z. B. Spuren der freien Base mit einer Spur Eisenchlorid zusammengerieben eine grüne Färbung; mit chromsaurem Kali gibt sie eine gelbe Färbung. Diese Farbentöne sind auch nach starkem Verdünnen mit Wasser noch wahrnehmbar.

Die bei der Verbrennung erhaltenen Zahlen stimmen für die Formel eines Tetramethyldiamidoditolyls von der Zusammensetzung:



	Berechnet	Gefunden
C	80.59	80.34 pCt.
H	8.95	8.74 -
N	10.44	10.75 -

#### Oxydation des Orthodimethyltoluidins mit Braunstein.

Bei Ausführung dieser Oxydation wurden je fünf Gramm Orthodimethyltoluidin in verdünnter Schwefelsäure gelöst und unter tüchtigem Umschütteln in kleinen Portionen mit Wasser zu einem dicken Brei angerührt und regenerirter Braunstein in der Kälte eingetragen. Gewöhnlich wurde ein Gewichtstheil Orthodimethyltoluidin auf zwei Gewichtstheile regenerirten Braunstein angewendet. Auch bei mäßi-

gem Erwärmen auf dem Wasserbade kann die Oxydation vollführt werden. Nachdem aller Braunstein zugesetzt war, wurde die Flüssigkeit mit Ammoniak niedergeschlagen und der Niederschlag abfiltrirt. Derselbe wurde nun in einen Kolben gebracht und das überschüssige Orthodimethyltoluidin mit überhitzten Wasserdämpfen abgetrieben. Der im Kolben bleibende Rückstand wurde alsdann abfiltrirt, mit Alkohol ausgezogen, um die neue Verbindung von den noch vorhandenen anorganischen Substanzen zu trennen. Nach dem Verdunsten des Alkohols wurde der basische Rückstand mit wässriger Jodwasserstoffsäure versetzt und die braune Lösung mit etwas Thierkohle gekocht; schon nach einmaligem Behandeln mit Thierkohle ist die Flüssigkeit fast klar.

Zur weitem Reinigung eignet sich am besten das so gewonnene jodwasserstoffsäure Salz, welches in kaltem Wasser schwer löslich ist. Dasselbe scheidet sich aus der kalten Lösung in grossen Krystallen aus und wird zur weitem Reinigung noch einige Male aus Wasser umkrystallisirt. Versetzt man die wässrige Lösung des Jodhydrats mit Ammoniak, so scheidet sich die Base als kompakter weisser Niederschlag ab. Nach dem Abfiltriren und Auswaschen des Niederschlages wird derselbe noch einige Male aus heissem Alkohol. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung scheidet sich der neue Körper in schönen, weissen, glänzenden Blättchen ab.

Dieselben sind in Wasser ebenfalls vollkommen unlöslich, leicht löslich dagegen in Aether und in heissem Alkohol und ziemlich schwer löslich in kaltem.

Die Analysen gaben Zahlen, die ebenfalls für die Formel eines Tetramethyldiamidoditolyls sprechen

	Berechnet	Gefunden	
		I	II
C	80.59	80.70	80.32 pCt.
H	8.95	10.00	9.22 -
N	10.44	9.99	—

Diese Verbindung ist vollkommen identisch mit dem Tetramethyldiamidoditoly, welche durch direkte

#### Methylierung des Orthodiamidoditolyls

erhalten. Bei dieser Methylierung wurde in folgender Weise verfahren: 5 g Diamidoditoly wurden mit 8 g concentrirter Salzsäure und 10 g Methylalkohol während vier Stunden zunächst auf 180° C. und dann langsam auf 200° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre ist immer sehr starker Druck durch gebildetes Methyloxyd vorhanden. Um die Reaktionsmasse zu reinigen, wurde dieselbe in Wasser gelöst und die salzsaure Lösung mit Thierkohle entfärbt. Als dann wurde die Lösung mit Ammoniak niedergeschlagen und die neue Base aus heissem Al-

kohol umkrystallisirt. Beim Verdunsten der alkoholischen Lösung scheiden sich sofort hübsche glänzende Blättchen ab, welche der Verbindung, welche aus Orthodimethyltoluidin durch Oxydation mit Braunstein erhalten wurde, durchaus gleichen. Um die Base völlig rein zu erhalten, wurde sie ebenfalls in das leicht krystallisirende Jodhydrat verwandelt, dasselbe mehrmals aus Wasser umkrystallisirt und schliesslich die jodwasserstoffsäure wässrige Lösung durch Ammoniak gefällt. Der Niederschlag wurde noch mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt, wobei alsdann die Base in schönen, weissen Blättchen erhalten wurde, welche ebenfalls genau bei 80° C. schmolzen und in ihrem Verhalten gegen Eisenchlorid, chromsaures Kali und Kaliumpermanganat sich genau so verhalten, wie die aus Orthodimethyltoluidin und Braunstein erhaltene Verbindung. Versetzt man die salzsaure Lösung mit einer concentrirten Lösung von Natriumnitrit, so färbt sich die Flüssigkeit zuerst roth, bei weiterem Zusatz von Nitrit scheiden sich alsdann gelbe Flocken eines aus Alkohol gut krystallisirenden Körpers ab.

Die Verbrennung des Tetramethyldiamidoditolyls ergab:

	Berechnet	Gefunden	
C	80.59	80.65	80.21 pCt.
H	8.95	9.08	8.95 -
N	10.44	10.14	—

Mit Salzsäure gibt die Base ein gut krystallisirtes Salz von der Zusammensetzung  $\left[ \text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{c} \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_2 \cdot 2\text{HCl}$ , dasselbe krystallisirt in schönen weissen Nadeln; das bei 110° C. getrocknete Salz gab bei der Chlorbestimmung:

	Berechnet	Gefunden
Cl	20.58	20.11 pCt.

Mit Platinchlorid wurde aus dem salzsauren Salz ein gelber, feinkrystallinischer Niederschlag erhalten, dessen Zusammensetzung der Formel:  $\left[ \text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{c} \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_2 \cdot 2\text{HCl} + \text{PtCl}_4$  entspricht.

	Berechnet	Gefunden
Pt	28.70	28.48 pCt.

Verhalten des Bromorthodimethyltoluidins gegen concentrirte Schwefelsäure.

Bromorthodimethyltoluidin. Zur Darstellung dieser Verbindung wurde in folgender Weise verfahren: Orthodimethyltoluidin wurde in Eisessig gelöst und hierzu die berechnete Menge Brom unter Abkühlung eingetragen. Nach einigem Stehen wurde die Lösung mit Wasser und dann mit Natronhydrat versetzt, worauf sich das Ortho-

bromdimethyltoluidin als ein farbloses Oel abschied. Dasselbe wurde mit Wasser gewaschen, mit Natronkalk getrocknet und hierauf destillirt. Es siedet constant bei 244—245° C. unzersetzt und ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Es bildet eine farblose, in Wasser zu Boden sinkende Flüssigkeit, die in Eisessig, Alkohol und Aether löslich ist und besitzt einen eigenthümlichen, nicht unangenehmen Geruch.

Dieses Bromorthodimethyltoluidin wurde auch aus Bromorthotoluidin durch direkte Methylierung mit Salzsäure und Methylalkohol erhalten. Bei der direkten Methylierung des Bromorthotoluidins wurden 5 g Base mit 10 g Methylalkohol und 8 g Salzsäure auf 180—200° C. während 4 Stunden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt in Wasser gelöst und die salzsaure Lösung mit Natronhydrat niedergeschlagen; durch Ausschütteln mit Aether wurde das Orthobromdimethyltoluidin erhalten, das fast vollständig bei 244° überdestillirte und in seinen sonstigen Eigenschaften vollständig mit dem auf obigem Wege erhaltenen Produkt übereinstimmte. Bei der Brombestimmung wurden folgende Werthe erhalten:

Berechnet für $C_9H_{11}NBr$	Gefunden
Br 37.38	37.40 und 37.37 pCt.

Das Bromorthodimethyltoluidin verhält sich Schwefelsäure gegenüber ähnlich wie Orthodimethyltoluidin. Erhitzt man es nämlich mit Schwefelsäure mehrere Stunden auf 200—210° C., so findet ebenfalls Entwicklung von Wasser und schwefliger Säure statt und verdünnt man nach dem Erkalten mit Wasser und versetzt die Lösung mit Natronhydrat, so scheidet sich ein neuer Körper in grauen Flocken ab. Durch Destillation mit überhitzten Wasserdämpfen wird das unangegriffene Orthobromdimethyltoluidin abgetrieben und im Kolben bleibt alsdann die neue Verbindung. Dieselbe wird abfiltrirt und in Salzsäure gelöst. Auf Zusatz von Ferrocyankalium scheidet sich ein Theil des schwer löslichen ferrocyanwasserstoffsäuren Salzes ab, während ein anderer Theil desselben in dem Filtrat als solches gelöst bleibt. Das Filtrat wird zunächst für weitere Verwendung aufbewahrt, während man den Niederschlag mit Natronlauge zersetzt, alsdann abfiltrirt, und den Rückstand wieder in Salzsäure löst. Auf Zusatz von Ferrocyankalium fällt alsdann wieder ein Theil des ferrocyanwasserstoffsäuren Salzes aus.

Führt man diese Manipulationen mehrmals aus, so erhält man schliesslich die Gesamtbasis als ferrocyanwasserstoffsäures Salz, woraus sie durch Natronhydrat in weissen Flocken niedergeschlagen wird. Nach dem Abfiltriren wird das Produkt aus Alkohol umkrystallisirt und man erhält den Körper nun in schönen weissen Nadeln. Dieselben schmelzen bei 117° C., sind in Wasser unlöslich, jedoch leicht in heissem Alkohol, Ligroin und Aether. Mit Eisenchlorid giebt die Ver-

bindung keine Farbenreaktion, dagegen erhält man beim Zusammenbringen der Base mit einigen Tropfen Salzsäure und chromsaurem Kali eine schwache Gelbfärbung.

Die Ausbeute ist jedoch eine äusserst geringe, indem sich neben den Krystallen viel Schmierer bilden, die erst nach sehr langem Stehen Krystalle abscheiden. Die bei einer Verbrennung erhaltenen Zahlen stimmen annähernd für die Formel eines Dibromtetramethyldiamidoditolyls. Auf völlig gute Zahlen mussten wir aus Mangel an Material verzichten.

#### Verhalten des Orthobromdimethyltoluidins zu Braunstein.

Die Oxydation des Orthobromdimethyltoluidins wurde in der Kälte in schwefelsaurer Lösung vorgenommen. Je 5 g Bromorthodimethyltoluidin wurden in verdünnter Schwefelsäure gelöst und ungefähr die doppelte Menge des berechneten Braunsteins allmählig unter tüchtigem Umschütteln zugesetzt. Schon bei Zusatz der ersten Portion regenerirten Braunsteins färbte sich die Flüssigkeit roth und entwickelte sich ein starker Chinongeruch. Nachdem aller Braunstein zugesetzt war, wurde die rothe Lösung mit Ammoniak gefällt, wobei sie sich fast entfärbte. Der Niederschlag bildet nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol hübsche weisse Blättchen. Dieselben waren bromfrei, schmolzen bei 80° und zeigten in ihrem Aussehen und in ihren Reaktionen die grösste Aehnlichkeit mit dem Tetramethyldiamidoditolyl vom Schmelzpunkt 80° C. Die Analysen bestätigten vollends die Identität mit Tetramethyldiamidoditolyl:

	Berechnet	Gefunden
C	80.59	80.05 pCt.
H	8.95	9.25 -
N	10.44	10.25 -

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

#### 414. W. Michler und H. Walder: Ueber eine neue Bildungsweise des Carbotriphenylamins.

(Eingegangen am 27. September; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nach den Versuchen von Michler und Moro (diese Berichte XII, 1166) reagirt Trichlormethylsulfochlorid mit Dimethylanilin genau wie Tetrachlorkohlenstoff, jedoch schon bei Zimmertemperatur, während  $\text{CCl}_4$  erst in starker Hitze wirkt. In der Absicht, ein substituirtes Guanidin zu erhalten, haben wir ein Gewichtstheil Trichlormethylsulfochlorid nach und nach in 4 Gewichtstheile Anilin eingetragen; es löste sich unter Erwärmen sofort. Die Lösung färbte sich anfangs



dunkel und zuletzt wurde sie roth und dickflüssig. Nachdem alles Trichlormethylsulfochlorid zugesetzt war, wurde noch einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Hierauf wurde mit Wasser und Ammoniak versetzt und das Anilin mit Wasserdämpfen abgetrieben. Der Rückstand wurde in Salzsäure gelöst, mit Thierkohle entfärbt und auf dem Wasserbade eingeengt. Es schieden sich beim Verdunsten hübsche Krystalle eines Chlorhydrats ab, welche bei  $282^{\circ}$  schmolzen und hinsichtlich Krystallform, Löslichkeit und Schmelzpunkt mit dem Chlorhydrat des Carbotriphenylamins übereinstimmen. Eine Chlorbestimmung ergab:

	Berechnet	Gefunden
Cl	10.96	11.09 pCt.

Durch Ausfällen der Lösung des Chlorhydrats mit Ammoniak wurde das Carbotriphenylamin in freiem Zustande erhalten, das nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol in kleinen, weissen Schüppchen krystallisirt und den richtigen Schmelzpunkt des Carbotriphenyltriamins ( $193^{\circ}$ ) zeigt. Diese Reaktion bestätigt, dass  $\text{CCl}_3 \text{---} \text{SO}_2 \text{Cl}$  dieselben Umsetzungen, welche  $\text{CCl}_4$  in der Hitze zeigt, schon bei gewöhnlicher Temperatur veranlasst.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

#### 415. W. Michler und H. Walder: Vermischte Notizen zur Kenntniss des Dimethylanilins.

(Eingegangen am 27. September; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

##### Verhalten von Phosphorpentachlorid zu Dimethylanilin.

Trägt man Phosphorpentachlorid in kleinen Portionen in Dimethylanilin ein, so löst sich dasselbe unter lebhaftem Zischen darin auf. Anfangs färbt sich die Flüssigkeit dunkel und schliesslich blau. Nachdem keine Reaktion mehr bemerkbar war, wurde noch etwas auf dem Wasserbade erwärmt und hierauf das Reaktionsprodukt mit Wasser versetzt. Alsdann wurde mit Ammoniak übersättigt und das nicht zersetzte Dimethylanilin mit Wasserdämpfen abdestillirt. Der Rückstand erwies sich durch Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften als das von Hauhardt, Döbner u. A. erhaltene Tetramethyldiamidodiphenylmethan. Eine Platinbestimmung des Doppelsalzes aus dem salzsauren Salz mit Platinchlorid gab auch für diesen Körper gut stimmende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
Pt	29.57	29.49 pCt.

Einwirkung von Natriumnitrit auf Dimethylanilinsulfosäure.

Löst man dimethylanilinsulfosauren Kalk in Wasser, säuert alsdann mit Salzsäure an und fügt eine concentrirte Lösung von Natriumnitrit hinzu, so scheidet sich ein gelber Niederschlag ab. Derselbe wurde abfiltrirt und mit Wasser und Ammoniak ausgewaschen. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bildet er gelbe Blättchen, welche bei 163° C. schmelzen. Die damit angestellten Analysen ergaben Zahlen, die für Mononitrodimethylanilin stimmen.

	Berechnet	Gefunden	
C	57.83	58.06	57.80 pCt.
H	6.02	6.33	5.93 -

Das Reduktionsprodukt mittelst Zinn und Salzsäure gab mit Eisenchlorid und Schwefelwasserstoff die für Dimethylphenylendiamin charakteristische Färbung.

Das Filtrat, welches beim Abfiltriren des Nitrodimethylanilins erhalten wurde, wurde mit Ammoniak versetzt und auf ein kleines Volumen eingedampft. Alsdann wurde die Lösung mit Salzsäure versetzt, wobei sich ein gelber Niederschlag abschied. Derselbe wurde noch mehrere Male aus heissem Wasser umkrystallisirt und hierbei in schönen, gelben Krystallen erhalten; in Wasser lösen diese sich mit gelblicher Farbe, in Alkalien mit rothgelber Farbe auf; die wässrige Lösung färbt Seide schwach gelb.

Die Verbindung giebt gut krystallisirbare Salze und ist nach der Analyse einiger Salze Nitrodimethylanilinsulfosäure.

Nitrodimethylanilinsulfosaures Baryum bildet citronengelbe, rhombische Prismen. Es ist leicht löslich in heissem Wasser, schwer in kaltem.

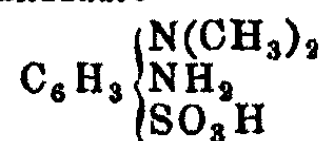
	Berechnet	Gefunden	
Ba	21.52	21.44	21.41 pCt.

Nitrodimethylanilinsulfosaures Calcium krystallisirt in rhombischen Tafeln, welche sich leicht in Wasser lösen.

Die Calciumbestimmung ergab:

	Berechnet	Gefunden
Ca	7.54	7.59 pCt.

Bei der Reduktion der Nitrosäure mit Zinn und Salzsäure wurde eine Dimethylanilinamidosulfosäure



erhalten. Dieselbe ist in Wasser leicht löslich, wenig dagegen in Alkohol, sie krystallisirt in grossen Rhomboëdern. Die Salze sind wie die Säure selbst farblos und gut krystallisirbar. Das Barytsalz kry-

stallisirt aus Wasser in silberweissen Schüppchen. Bei 130° C. getrocknet gab das Salz folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden	
Ba	24.16	24.13	24.05 pCt.

Das Kalksalz krystallisirt aus Wasser in glänzenden Blättchen.

Das bei 130° getrocknete Salz ergab:

	Berechnet	Gefunden	
Ca	8.51	8.49 pCt.	

#### Einwirkung von Schwefelsäure auf Monobromdimethylanilin.

Erhitzt man gleiche Gewichtstheile Monobromdimethylanilin und concentrirte Schwefelsäure im Oelbad auf 180°, giesst alsdann das Reaktionsprodukt in Wasser und sättigt die Flüssigkeit mit Baryhydrat, so erhält man das Barytsalz einer bromfreien Sulfosäure. Das Salz hatte in seinem Aussehen die grösste Aehnlichkeit mit dimethylanilinsulfosaurem Baryum und auch die Barytbestimmungen gaben für dieses Salz gut stimmende Zahlen.

	Berechnet	Gefunden	
Ba	25.61	25.76	25.61

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

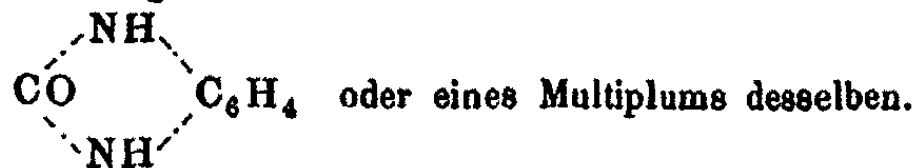
#### 416. W. Michler und A. Zimmermann: Ueber substituirte Harnstoffe.

(Eingegangen am 27. September; vorlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

##### Chlorkohlenoxyd und Metaphenylendiamin.

Löst man Metaphenylendiamin in Chloroform und sättigt die Lösung mit Chlorkohlenoxyd, so erstarrt sie sehr bald zu einer breiigen Masse. Alsdann wird das Chloroform abdestillirt und der Rückstand mit salzsäurehaltigem Wasser ausgezogen. Es hinterbleibt ein weisses, amorphes Pulver, das in den gewöhnlichen Lösungsmitteln fast ganz unlöslich ist. Alkohol löst es nur spurweise auf. Beim Erhitzen auf 300° C. beginnt es sich zu bräunen ohne vorher zu schmelzen.

Um für die Analyse ein hinreichend reines Präparat zu erhalten, wurde das Produkt mehreremal tüchtig mit absolutem Alkohol ausgewaschen und dann mehrere Tage über Schwefelsäure im Vacuum stehen gelassen und alsdann analysirt. Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen stimmen für die Formel eines Phenylharnstoffs von der Zusammensetzung



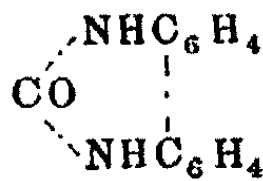
	Berechnet	Gefunden
C	62.68	62.74 pCt.
H	4.47	5.02 -

Durch Erhitzen mit Salzsäure auf 160—170° wird der Harnstoff in Kohlensäure und Metaphenylendiamin gespalten.

#### Chlorkohlenoxyd und Benzidin.

Wird Benzidin in Chloroform gelöst und die Lösung mit Chlorkohlenoxyd gesättigt, so findet ebenfalls sehr rasch Einwirkung statt. Nach erfolgter Sättigung wurde das Chloroform abdestillirt, der Rückstand mit salzsäurehaltigem Wasser ausgezogen und filtrirt. Der Filtrerrückstand wurde alsdann getrocknet und fein zerrieben, dann mehreremals mit absolutem Alkohol ausgekocht. Durch diese Reinigung erhält man schliesslich ein weisses Produkt. Der Körper ist amorph und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich. Auf 250° erhitzt beginnt er sich zu bräunen, über 300° erhitzt sublimirt er unter partieller Zersetzung und Hinterlassung von Kohle.

Da das Rohprodukt als solches nicht zu der für die Analyse erforderlichen Reinheit gebracht werden konnte, so wurde es aus einer schwer schmelzbaren Röhre im Kohlensäurestrom in einen vorgelegten Kolben mit absolutem Alkohol sublimirt. Dabei empfahl es sich jeweilen nur kleinere Mengen des Körpers in pulverisirtem Zustand auf eine 4—5 cm lange Strecke im Rohr gleichmässig auszubreiten und behutsam zu erhitzen. Der Verlust durch Verkohlung kann auf diese Weise bedeutend vermindert werden. Das durch den Kohlensäurestrom fortgeführte, schön gelb gefärbte Sublimat wird theils durch den Alkohol aufgenommen, theils schlägt es sich schon vorher in dem in den Kolben mündenden Röhrentheil nieder, aus welchem es durch einen Glasstab mit Hackenform von Zeit zu Zeit in den Kolben gebracht werden muss. Der so gewonnene Körper wurde hierauf behufs Trennung von den anderen durch Zersetzung gebildeten Produkten mehrmals mit gewöhnlichem Alkohol aufgekocht und filtrirt, und dasselbe mit absolutem Alkohol wiederholt. Trotz sorgfältigster Trocknung durch Wochen langes Stehenlassen im Vacuum über Schwefelsäure und Erhitzen ergaben die Analysen doch um ca. ein Procent zu niedrige Zahlen für den Kohlenstoff, als die Formel:

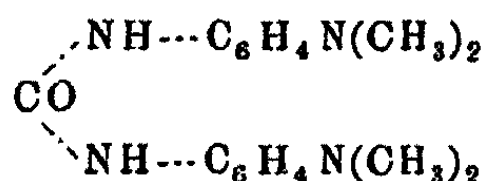


es verlangt. Der Wasserstoffgehalt wurde stets bedeutend zu hoch gefunden. Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen sind folgende:

	Berechnet	Gefunden	
		I	II
C	74.28	73.71	73.29 pCt.
H	4.76	5.58	5.32 -

Paraamidodimethylanilin und Chlorkohlenoxyd.

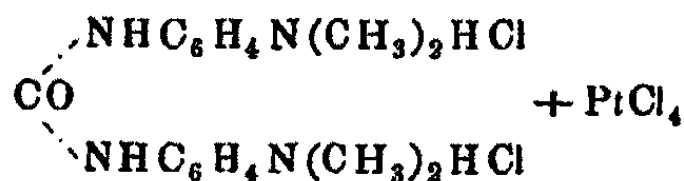
Leitet man in die Lösung von Paramidodimethylanilin Chlorkohlenoxyd ein, so entsteht nach kurzer Zeit eine weisse Trübung und nach beendeter Sättigung bildet das Reaktionsprodukt eine breiartige Masse. Nach einigem Stehen wurde das Chlorkohlenoxyd abdestillirt und der Rückstand mit Wasser ausgezogen. Es hinterblieb hierbei ein dunkel gefärbter basischer Rückstand. Derselbe wurde mehrere Male in Salzsäure gelöst und darauf mit Ammoniak niedergeschlagen. Alsdann wurde er mit wenig Alkohol erwärmt, wobei die färbenden Substanzen allmählig in Lösung gingen. Hierauf wurde er mit viel Alkohol gekocht, beim Erkalten der alkoholischen Lösung schieden sich kleine Nadeln ab; dieselben schmelzen bei 246° C., in Wasser sind sie unlöslich und sehr schwer löslich in Alkohol. Die Analyse gab für die Formel



stimmende Resultate:

	Berechnet	Gefunden	
C	68.45	68.13	68.05 pCt.
H	7.38	7.59	7.70 -

Die Lösung des salzsauren Salzes des Harnstoffs gibt mit Platinchlorid einen orangefarbenen Niederschlag eines Platindoppelsalzes, das der Platinbestimmung zufolge die Zusammensetzung



hat.

	Berechnet	Gefunden	
Pt	27.7	27.51	27.60 pCt.

Die Verbindung scheint ihren Eigenschaften nach identisch zu sein mit dem substituirten Harnstoff, welcher von Binder (diese Berichte XII, 536) auf anderem Wege erhalten worden ist.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

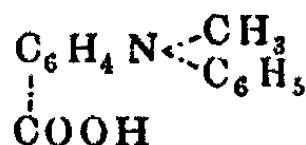
## 417. W. Michler und A. Sarauw: Ueber Methylphenylamidobenzoësäure.

(Eingegangen am 27. September; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf tertiäre aromatische Amine entstehen bekanntlich Chloride aromatischer Amidosäuren<sup>1)</sup>. In der Absicht, eine Methylphenylamidobenzoësäure zu erhalten, haben wir dieses Gas auf Methylphenylamin einwirken lassen. Das käufliche Produkt ist nicht rein. Es wurde zuerst, um es von dem beigemengten Diphenylamin zu trennen, mehrere Stunden mit Essigsäureanhydrid erhitzt. Alsdann wurde das Methylphenylamin abdestillirt und noch einige Male rektificirt. Da die Acetylverbindung des Diphenylamins erst über 360° C. unzersetzt siedet, so lassen sich die beiden Amine auf diese Weise leicht von einander trennen.

Das so gereinigte Produkt wurde nun der Einwirkung von Chlorkohlenoxyd unterworfen. Während nun andere Amine schon bei gewöhnlicher Temperatur auf Chlorkohlenoxyd einwirken, ist die Reaktion dieser beiden Körper eine äusserst träge. Am besten geht die Umsetzung vor sich, wenn man Methylphenylamin in Benzol löst, und unter Eisabkühlung in die Lösung Chlorkohlenoxyd bis zur Sättigung einleitet. Alsdann erhitzt man im zugeschmolzenen Rohr auf 100° C. während ca. 6 Stunden. Beim Oeffnen der Röhre ist immer noch freies Chlorkohlenoxyd vorhanden, ebenso auch freies Methylphenylamin, das bei der Reaktion nicht angegriffen wurde. Man destillirt das Benzol ab und digerirt den Rückstand mit Wasser, um das Säurechlorid in die entsprechende Carbonsäure überzuführen. Alsdann versetzt man die Masse mit Ammoniak. Nach dem Abfiltriren und Concentriren der ammoniakalischen Flüssigkeit scheidet sich auf Zusatz von Essigsäure ein röthlich gefärbter Niederschlag ab; derselbe wird in heissem Alkohol gelöst und krystallisirt daraus in farblosen Blättchen. Schmelzpunkt 184° C.

Eine Verbrennung gab für Methylphenylamidobenzoësäure von der Zusammensetzung

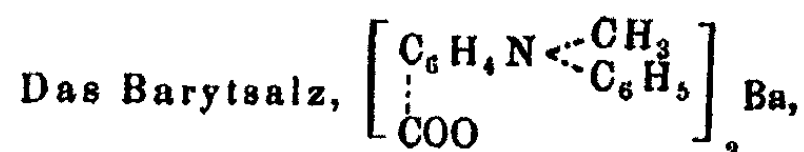


stimmende Zahlen.

	Berechnet	Gefunden
C	73.7	74.0 pCt.
H	6.0	5.7 -

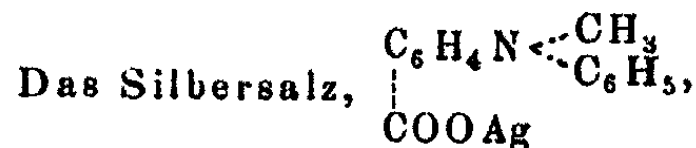
Beim Erhitzen der freien Säure mit concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr wird sie bei einer Temperatur von ca. 200° C. zersetzt in Diphenylamin, Kohlensäure und Chlormethyl.

<sup>1)</sup> W. Michler, diese Berichte IX, 400.



wurde erhalten durch Digeriren der freien Säure mit Barythydrat und Fällen des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure. Es bildet schnee- weisse, perlmutterglänzende Blättchen. Eine Barytbestimmung ergab:

	Berechnet	Gefunden
Ba	21.92	21.93 pCt.



wurde erhalten durch Fällen des Barytsalzes mit salpetersaurem Silber. Es bildet einen weissen, amorphen Niederschlag. Eine Silberbestim- mung ergab:

	Berechnet	Gefunden
Ag	32.28	32.33 pCt.

Wir haben auch die Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf einige Diazoamidverbindungen zum Gegenstand der Untersuchung gemacht und hoffen hierüber in Bälde zu berichten.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

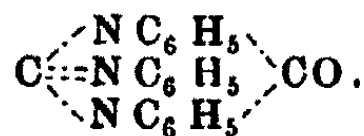
#### 418. W. Michler und E. Keller: Ueber mehrfach substituirte Harnstoffe.

(Eingegangen am 27. September; verlesen in der Sitzung von Ern. A. Pinner.)

##### Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Triphenylguanidin.

Löst man Triphenylguanidin in Benzol und leitet in die Lösung gasförmiges Chlorkohlenoxyd ein, so scheidet sich bald ein Nieder- schlag von salzsaurem Triphenylguanidin ab. Nachdem die Lösung mit Chlorkohlenoxyd stark übersättigt war, wurde nach einigem Stehen das Chlorhydrat abfiltrirt und die Benzollösung verdunstet. Hierbei blieb als Rückstand ein gefärbter Syrup, der nach einigem Stehen vollkommen fest und krystallinisch erstarrte. Derselbe liess sich durch Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff ziemlich leicht reinigen und wurde in hübschen, farblosen Täfelchen erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 134° C.

Die Analysen dieses Körpers stimmen am besten für die Formel eines Harnstoffs von der Zusammensetzung:

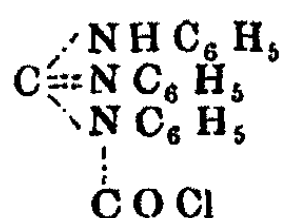


	Berechnet	Gefunden	
		I	II
C	76.67	76.60	75.26 pCt.
H	4.78	5.53	5.30 -

Durch Kochen mit Wasser oder wässriger Salzsäure wird die Verbindung nicht verändert. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf höhere Temperatur zersetzt sie sich in Kohlensäure und Anilin. Erhitzt man denselben Körper mit Anilin, so tritt ebenfalls eine Zersetzung ein. Zieht man dann nach dem Erhitzen die Masse mit Salzsäure aus, so hinterbleibt ein weisses Pulver. Dasselbe giebt beim Umkrystallisiren aus Alkohol hübsche Krystalle eines bei 235° C. schmelzenden Körpers, welcher sich durch seine Reaktionen als Carbanilid erwies. Der salzsaure Auszug des Einwirkungsproduktes von Anilin auf Triphenylguanidin-harnstoff enthielt salzsaures Triphenylguanidin gelöst. Die Base wurde mit Ammoniak niedergeschlagen, aus Alkohol umkrystallisirt und erwies sich durch Schmelzpunkt und sonstige Reaktionen als Triphenylguanidin.

Bei der trocknen Destillation wird die Verbindung vollkommen zersetzt, es entsteht Anilin und Carbodiphenylimid. Die Zersetzungsprodukte wurden durch ihre Reaktionen als solche sicher charakterisirt.

Wir haben auch noch versucht, das der Bildung des Harnstoffes von oben genannter Zusammensetzung vorangehende Chlorid von der Formel



zu isoliren, allein nach vielfachen Versuchen war es unmöglich, ein solches rein zu erhalten.

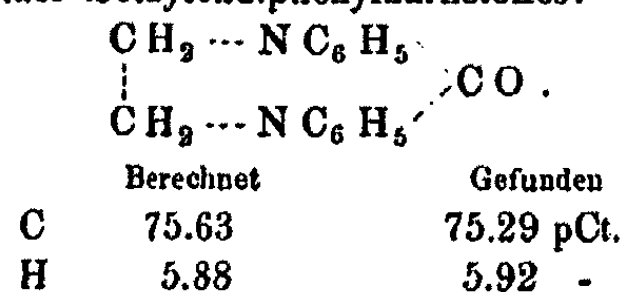
Ein von dem Guanidin-harnstoff verschiedener Körper wurde dagegen in nachstehender Weise erhalten: Triphenylguanidin wurde in Benzol gelöst und mit Chlorkohlenoxyd übersättigt. Alsdann wurde zu der Benzollösung wässrige Salzsäure hinzugefügt und zum Sieden erhitzt. Es schied sich allmählich ein fester Körper aus, der nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol in langen Nadeln krystallisirte. Sein Schmelzpunkt liegt bei 141° C. Die vorgenommenen Analysen stimmen annähernd auf einen Guanidin-harnstoff + 1 Molekül Wasser. (Berechnet C = 72.51 pCt., H = 5.43 pCt. Gef. C = 73.13 pCt., H = 5.49 pCt.)

#### Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Aethylen-diphenyldiamin.

Unter denselben Bedingungen, bei welchen Chlorkohlenoxyd auf Triphenylguanidin einwirkt, reagirt es auch auf Aethylen-diphenyl-



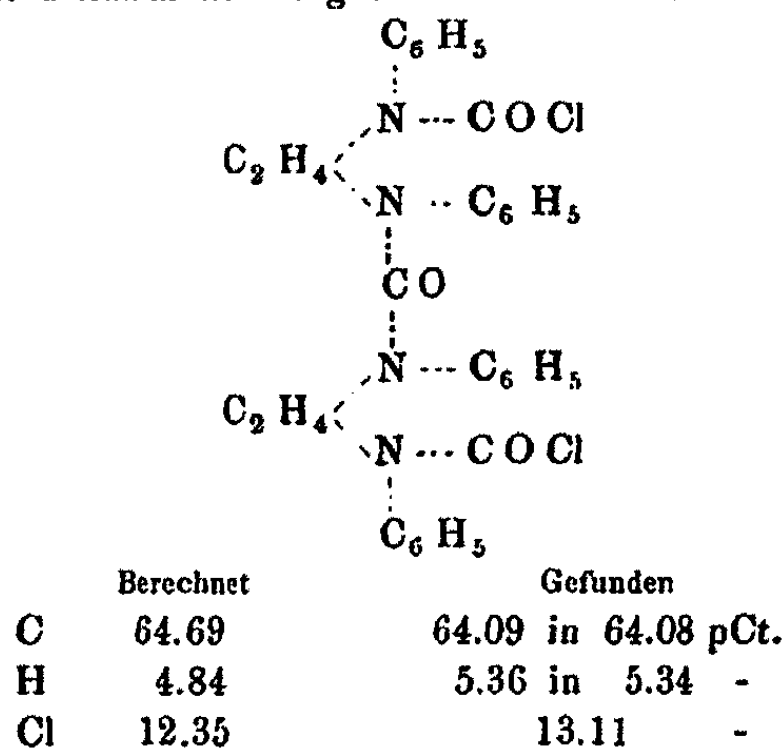
diamin. Letzteres wurde in Benzol gelöst und die Lösung mit Chlorkohlenoxyd übersättigt. Es scheidet sich bei der Reaktion bald salzsaures Aethylendiphenyldiamin ab, während der neue Körper in Lösung bleibt. Nach dem Verdunsten der Benzollösung und Umkrystallisiren des Rückstandes wurde ein hübsch krystallisirter Körper erhalten. Für die Analyse wurde er destillirt und dann noch einige Male aus Alkohol umkrystallisirt, woraus er in schönen Blättchen vom Schmelzpunkt  $209^{\circ}$  C. sich abscheidet. Die Analysen der Verbindung stimmen auf die Formel eines Aethylendiphenylharnstoffes:



Es wurde auch der Versuch gemacht, das der Bildung dieses Harnstoffs vorangehende Chlorid zu isoliren. Zu diesem Zweck wurde nach der Sättigung der Base mit Chlorkohlenoxyd das Benzol abdestillirt, der Rückstand mit kaltem Wasser ausgezogen und dann das Produkt aus Alkohol umkrystallisirt.

Die erhaltene, gut krystallisirende Verbindung schmolz bei  $167^{\circ}$  C. Beim Schmelzen erleidet sie Zersetzung und wenn man mit derselben Probe zum zweiten Mal die Schmelzpunktbestimmung ausführt, so schmilzt sie nicht mehr bei  $167^{\circ}$  C., sondern bei  $209^{\circ}$  C. Das Chlorid ist in den Harnstoff übergegangen.

Die Analysen der Verbindung gaben annähernd für ein Chlorid nachstehender Zusammensetzung stimmende Zahlen:



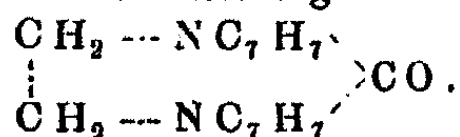
Die weniger genau stimmenden Zahlen dürften wohl der sehr leichten Veränderlichkeit des Chlorids zuzuschreiben sein.

### Verhalten des Chlorids bei der trocknen Destillation.

Bei der trocknen Destillation entwickelt das Chlorid Ströme von Chlorkohlenoxyd und im Rückstand bleibt alsdann Aethylendiphenylharnstoff. Auch beim Erhitzen mit Ammoniak und Natronlauge bildet das Chlorid Aethylendiphenylharnstoff.

### Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Aethylen- diparatolyldiamin.

Lässt man Chlorkohlenoxyd auf Aethylenparatolyldiamin einwirken, so resultirt unter denselben Umständen, welche bei der Einwirkung von  $\text{COCl}_2$  auf Aethylendiphenyldiamin angegeben sind, ein Harnstoff von der Zusammensetzung



Er krystallisirt aus Alkohol in schönen, glänzenden Nadeln, welche bei  $228^\circ \text{C}$ . schmelzen. Die Analysen gaben folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
C	76.69	76.24 in 76.45 pCt.
H	6.76	6.91 in 6.86 -
N	10.53	10.88 -

Chlorkohlenoxyd bildet ferner mit Aethylenparatolyldiamin ein bei  $155^\circ$  schmelzendes Harnstoffchlorid, das jedoch nicht in reinem Zustand erhalten werden konnte, da es sehr leicht veränderlich ist. Beim Erhitzen liefert es ebenfalls Ströme von Chlorkohlenoxyd und den bei  $228^\circ$  schmelzenden Aethylenparatolyldiaminharnstoff. Hier liegt eine neue Klasse von Harnstoffchloriden vor, welche durch die merkwürdige Eigenschaft charakterisirt sind, beim Erhitzen ganz glatt Phosgen abzuspalten und in Harnstoffe überzugehen.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

### 419. E. Wild: Zur Kenntniss des Diamidosulfobenzid.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 27. September; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das Diamidosulfobenzid ist bis jetzt nach zwei verschiedenen Methoden erhalten worden, einerseits durch Nitrirung des Sulfobenzids und Reduktion der Nitroverbindung, andererseits durch Behandeln von Nitrobenzol mit rauchender Schwefelsäure und Reduktion des Dinitrosulfobenzids. Beide Körper scheinen ihrem Schmelzpunkt nach identisch zu sein. Ich habe, veranlasst durch Hrn. Prof. Michler, eine eingehende Untersuchung der Derivate dieses Körpers, wie er nach ver-

schiedenen Methoden erhalten wird, begonnen. Zunächst habe ich die Untersuchung des Diamidosulfobenzids, welches nach der oben angeführten ersten Methode erhalten wurde, vorgenommen.

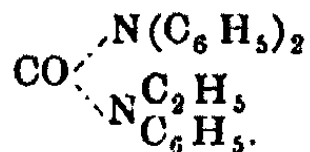
Dasselbe giebt bei der Methylierung mit Salzsäure und Methylalkohol ein vollständig methyliertes Diamidosulfobenzid, dabei bildet sich noch ein Ammoniumchlorür aus Tetramethyldiamidosulfobenzid mit Chlormethyl, das sich beim Erhitzen in Chlormethyl und Tetramethyldiamidosulfobenzid spaltet. Beim Behandeln mit Chlorkohlenoxyd entsteht eine harnstoffartige Verbindung.

Ausführlicheres über diesen Gegenstand hoffe ich in Bälde mittheilen zu können.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

#### 420. Fr. Kaufmann: Zur Kenntniss der vierfach substituirten Harnstoffe.

Durch Einwirkung seines Diphenylharnstoffchlorids von der Zusammensetzung  $\text{CO} \begin{matrix} \text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \end{matrix}$  auf Aethylanilin erhielt W. Michler einen Triphenyläthylharnstoff von der Formel



Ich habe nun auf Rath des Hrn. Michler versucht, ob sich in umgekehrter Weise durch Einwirkung von dem Phenyläthylharnstoff-

chlorid  $\text{CO} \begin{matrix} \text{N} \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix} \\ \diagdown \\ \text{Cl} \end{matrix}$  auf Diphenylamin dieselbe Verbindung bilde,

wie es die Theorie der gleichwerthigen Kohlenstoffvalenzen verlangt. Veranlassung hierzu war die Mittheilung von L. Schreiner: „Zwei bemerkenswerthe Fälle von Metamerie.“ (Journal für prakt. Chemie 22, 253).

Zur Herstellung dieses Körpers wurde das Phenyläthylharnstoffchlorid mit Diphenylamin unter Zusatz von etwas Zinkstaub zusammengeschmolzen. Es trat sehr bald Reaktion ein, alsdann wurde das überschüssige Diphenylamin durch Salzsäure entfernt und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Es wurden hierbei Krystalle erhalten, die bei 80° C. schmolzen. Der Triphenyläthylharnstoff, der nach der ersten Methode dargestellt wurde, verhält sich in seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften genau wie jener und schmilzt ebenfalls bei 80° C.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

## 421. Arthur Studer: Ueber Butylierung des Anilins.

## II. Mittheilung.

(Eingegangen am 2. October; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In Heft 12 dieses Jahrgangs der Berichte machte ich eine Mittheilung über butylierte Amidobenzole und Derivate, die ich auf Veranlassung des Hrn. V. Meyer untersucht habe.

Inzwischen habe ich zunächst eine Anzahl von Versuchen angestellt über die Ausbeute, welche an primärem Amidobutylbenzol,



erzielt werden kann durch Einwirkung von salzsaurem Anilin auf Isobutylalkohol. Hierbei hat sich gezeigt, dass weder durch Aenderung der Mengenverhältnisse der auf einander wirkenden Agentien noch durch Aenderung der Temperatur und Dauer der Einwirkung die Bildung von höher butylierem Amidobenzol ganz zu vermeiden ist. Die beste Ausbeute (ca. 60 pCt.) an primärer Base erhielt ich bei den schon früher angeführten Verhältnissen (10 salzsaures Anilin, 8 Isobutylalkohol, 6 Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 230° erhitzt).

Vom Amidobutylbenzol habe ich noch einige weitere Derivate dargestellt. Das jodwasserstoffsäure Salz krystallisirt aus Wasser in langen, schwach gelblich gefärbten Nadeln.

Eine Jodbestimmung ergab folgende Zahlen:

Berechnet	Gefunden
für $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array} \cdot \text{HJ}$	
45.8	45.8 pCt.

Das bromwasserstoffsäure Salz krystallisirt aus concentrirter wässriger Lösung in glänzenden, weissen Blättern, aus verdünnter Lösung in schönen Nadeln.

Berechnet	Gefunden
für $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array} \cdot \text{HBr}$	
34.8	35.2 pCt. Brom.

Die weitere Untersuchung des ebenfalls von mir erhaltenen höher butylieren Amidobenzols hat gezeigt, dass ihm wirklich die Formel  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \diagdown \\ \text{N} \begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \text{H} \end{array} \end{array}$  zukommt. Zu seiner Reindarstellung wurde

der Röhreninhalt diazotirt, die sich ausscheidende Nitrosoverbindung durch Waschen mit Wasser und Destilliren mit Wasserdämpfen gereinigt. Die Nitrosoverbindung bildet ein gelblich gefärbtes Oel, welches nach längerem Stehen zu Blättchen erstarrt.

Die daraus durch Zinn und Salzsäure regenerierte Base siedet von 250—270°, ist also, da ihre Zusammensetzung genau obiger Formel entspricht (vgl. meine erste Mittheilung), wohl ein Gemenge

von Isomeren der Zusammensetzung  $C_6H_4 \begin{matrix} \nearrow C_4H_9 \\ \searrow N \begin{matrix} \nearrow C_4H_9 \\ \searrow H \end{matrix} \end{matrix}$ . Die in mei-

ner letzten Mittheilung beschriebene Acetylverbindung derselben wird erhalten, indem man die Base mit Chloracetyl behandelt, das Produkt destillirt und die zuletzt übergehenden Antheile aus Petroleumäther umkrystallisirt.

Auch das von mir (l. c.) erhaltene Butylphenol (Oxybutylbenzol), welches seither auch von Liebmann erhalten wurde, habe ich näher untersucht.

Methylbutylphenol, Butylanisol,  $C_6H_4 \begin{matrix} \nearrow C_4H_9 \\ \searrow OCH_3 \end{matrix}$ .

Zu seiner Darstellung werden die berechneten Mengen von Butylphenolkalium und Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohr 4 Stunden auf 130—140° erhitzt. Das Einwirkungsprodukt mit Wasserdämpfen destillirt ergibt das reine Anisol. Dasselbe bildet ein farbloses, stark Licht brechendes Oel vom Siedepunkt 215.5° C. (uncorr.) und besitzt ein spezifisches Gewicht von 0.9368 bei 27° C.

Elementaranalyse:

Berechnet		Gefunden
für $C_6H_4 \begin{matrix} \nearrow C_4H_9 \\ \searrow OCH_3 \end{matrix}$		
C	80.43	80.04 pCt.
H	9.75	9.65 -

Benzoylbutylphenol,  $C_6H_4 \begin{matrix} \nearrow C_4H_9 \\ \searrow O(COC_6H_5) \end{matrix}$ .

Bildet sich beim Erwärmen von Butylphenol mit Benzoylchlorid. Krystallisirt aus Alkohol in sehr schönen, grossen, weissen Blättchen. Es schmilzt bei 83° C. und siedet bei 335° C. (uncorr.).

Elementaranalyse:

Berechnet		Gefunden
für $C_6H_4 \begin{matrix} \nearrow C_4H_9 \\ \searrow O(COC_6H_5) \end{matrix}$		
C	80.31	80.10 pCt.
H	7.08	7.19 -

Acetylbutylphenol,  $C_6H_4 \begin{matrix} \nearrow C_4H_9 \\ \searrow O(C_2H_3O) \end{matrix}$

wird erhalten, indem man gleiche Moleküle von Chloracetyl und Butylphenol zusammenbringt und der Destillation unterwirft. Man erhält so die Acetylverbindung als farbloses Oel vom Siedepunkt 245° (uncorr.) und einem spezifischen Gewicht von 0.999 bei 24° C.

## Elementaranalyse:

	Berechnet	Gefunden
für $C_6H_4 \begin{matrix} \nearrow C_4H_9 \\ \searrow O(C_3H_7O) \end{matrix}$		
C	75,0	75,14 pCt.
H	8,33	8,71 -

## Spaltung des Butylphenols durch Phosphorpentoxyd.

Das Butylphenol ist isomer dem Thymol,  $C_6H_3 \begin{matrix} \nearrow C_3H_7 \\ \searrow CH_3 \\ \searrow OH \end{matrix}$ . En-

gelhardt und Latschinoff<sup>1)</sup> haben gezeigt, dass Phosphorsäureanhydrid mit Thymol erhitzt Metakresol und Propylen liefert. Um die Einwirkung des Phosphorsäureanhydrids auf Butylphenol zu untersuchen, wurden 40 g Phenol mit 15 g Anhydrid auf 280—300° erhitzt, bis keine Gasblasen mehr aus der Schmelze traten. Das in einem Gasometer gesammelte Gas wurde durch eine Auflösung von Brom in Bromkalium absorbiert. Das so erhaltene Bromür erwies sich nach der Reinigung, in der übrigens längeres Fraktionieren erforderlich war, wie zu erwarten, als Isobutylbromür. Es hat einen Siedepunkt von 146—148° C. und ein spezifisches Gewicht von 1,808 bei 24° C.

Eine Brombestimmung ergab folgendes Resultat:

Berechnet für $C_4H_8Br_2$	Gefunden
74,07	74,20 pCt.

Die Schmelze, mit Kali verseift und mit Wasserdämpfen destilliert, lieferte gewöhnliches Phenol.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

## 422. G. Lunge: Ueber die Bestimmung des Stickoxyduls und einige gasanalytische Apparate.

(Eingegangen am 24. September; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Für wissenschaftliche und für manche technische Zwecke wäre es sehr wichtig eine Methode zu besitzen, durch welche sich Stickoxydul in einem Gasgemenge mit Sicherheit quantitativ bestimmen liesse. Bei der in der nächsten Mittheilung beschriebenen Untersuchung wäre mir eine solche Methode dringend erwünscht gewesen, weshalb ich eine Voruntersuchung über die Bestimmung des Stickoxyduls anstellte.

Bekanntlich wird dieses Gas bei allen Methoden der Gasanalyse erst nach Absorption der meisten anderen Gase berücksichtigt. All-

<sup>1)</sup> Zeitschrift für Chemie 1869, 615.

gemein bekannt ist auch seine bedeutende Löslichkeit in Wasser und Alkohol, und musste man eigentlich von vornherein voraussetzen, dass auch die gewöhnlichen Absorptionsmittel für andere Gase lösend auf  $N_2O$  wirken werden. Man hat aber hierauf gewöhnlich gar keine Rücksicht genommen. Eine Ausnahme bildet Cl. Winkler, welcher (Industrie-Gase II, 426) ausdrücklich darauf aufmerksam macht, dass man in Folge der Anwendung verschiedener Absorptionsmittel einen Verlust an  $N_2O$  erleidet. Das von ihm erwähnte, aber nicht gebilligte Auskunftsmittel, die Absorptionsmittel vorher mit Stickoxydulgas zu sättigen, ist natürlich völlig ausgeschlossen, da ja dieses Gas aus der Lösung in die anderen Gase abdunsten würde, wenn sie wenig oder nichts davon enthielten. Völlig illusorisch wäre es natürlich, Stickoxydul aufzusuchen zu wollen, wenn man Wasser als Sperrflüssigkeit anwendet, und sind dadurch fast alle Methoden der „technischen“ Gasanalyse in diesem Falle von vornherein ausgeschlossen.

Da nun bei meiner Hauptuntersuchung viel darauf ankam, wo möglich nichts von dem bei den Versuchen entstehenden Stickoxydul zu verlieren, so untersuchte ich zunächst sein Verhalten gegenüber den Flüssigkeiten, welche in der gasometrischen Analyse oder als Sperrflüssigkeit in meinen Versuchen vorkommen, indem ich über Quecksilber gemessene Mengen von reinem  $N_2O$  in einer mit Quecksilber gefüllten Gaspipette mit einem bestimmten Volum der betreffenden Flüssigkeiten anhaltend schüttelte und das unabsorbirte Gas, mit Berücksichtigung der Dampftension der Flüssigkeit zurückmass. Die Bestimmungen wurden sämtlich mehrfach, und zwar bei einer Temperatur von  $16-18^\circ$  ausgeführt; folgendes waren die Durchschnittsergebnisse:

	löst vol. $N_2O$
100 Volum Kalilauge von 1.12 spec. Gew. . . . .	18.7
100 Volum Kalilauge gesättigt mit Pyrogallol . . . . .	18.1
100 Volum Natronlauge von 1.1 (7 pCt. NaOH) . . . . .	23.1
100 Volum Natronlauge gesättigt mit Pyrogallol . . . . .	28.0
100 Volum concentrirte reine Eisenvitriollösung . . . . .	19.5
100 Volum Lösung von $FeSO_4$ , enthaltend ziemlich viel Oxydsalz und freie Säure . . . . .	17.7
100 Volum concentrirte Schwefelsäure . spec. Gew. 1.84	75.7
100 Volum Schwefelsäure . . . . . spec. Gew. 1.80	66.0
100 Volum Schwefelsäure . . . . . spec. Gew. 1.705	39.1
100 Volum Schwefelsäure . . . . . spec. Gew. 1.45	41.6
100 Volum Schwefelsäure . . . . . spec. Gew. 1.25	33.0

Auch Chlorcalcium- und Chlornatriumlösung lösen ganz erhebliche Mengen von  $N_2O$ , so dass man an eine Benutzung derselben als Sperrflüssigkeiten nicht denken kann.

Diese Bestimmungen müssten natürlich, um selbständigen wissenschaftlichen Werth zu haben, mit aller Schärfe bei verschiedenen Temperaturen wiederholt werden, beweisen aber schon so, dass sämtliche Gasanalysen unbrauchbar sind, bei denen es auf Stickoxydul abgesehen war, wenn obige Absorptionsmittel in irgend grösserer Menge zur Anwendung kamen. Wenn man z. B. erst Schwefelsäure, Kohlensäure oder andere Säuren durch Natronlauge, dann Sauerstoff durch Auflösung von Pyrogallol in Alkalilauge, dann NO durch Eisenvitriollösung absorbirt, so muss man, wenn  $N_2O$  vorhanden ist, eine ganz bedeutende Menge davon mit fortnehmen, ja kann es wohl auf diesem Wege ganz entfernen und somit völlig übersehen.

Wo grössere Mengen von  $N_2O$  vorhanden sind, kann man den einmal unvermeidlichen Fehler ganz bedeutend verringern, wenn man für die Säuren eine feste Kalikugel, für Sauerstoff feuchten Phosphor oder eine Minimalmenge von Kalilauge mit Pyrogallol gesättigt anwendet, wie ich dies bei meiner später zu beschreibenden Untersuchung gethan habe. Schlimmer steht es bei Anwesenheit von Stickoxyd. Ich versuchte auch hier den Fehler zu vermindern, indem ich statt einer Lösung von Eisenvitriol eine mit solcher getränkte Papiermachékugel nahm; aber die Resultate waren nicht brauchbar und ich muss es bis jetzt in ähnlichen Fällen für ein hoffnungsloses Unternehmen halten, eine genaue Analyse von  $N_2O$ -haltigen Gasgemengen auszuführen. Um so schlimmer ist es, wenn die Menge des  $N_2O$  jedenfalls sehr klein ist, wie etwa in Bleikammer-Gasen.

Aber auch in anderen Beziehungen sind die Schwierigkeiten der Bestimmung von  $N_2O$  in Gasgemengen viel grösser, als man bisher angenommen hat, oder als sich bei der Analyse von reinem  $N_2O$  herausgestellt hat. Bei der Verbrennung mit Wasserstoff oder Knallgas treten dann leicht unangenehme Nebenreaktionen ein, welche die Resultate unbrauchbar machen. Man hat auch empfohlen,  $N_2O$  durch Leiten über elektrisch glühenden Palladiumdraht in  $2N + O$  zu spalten, und durch die Volumvermehrung quantitativ zu bestimmen. Unter Umständen mag dieses Verfahren brauchbar sein; aber die von mir erhaltenen Resultate mit reinem Stickoxydulgas und mit solchem, welches mit Luft verdünnt war, ergaben nur 59.9—67.7—63.5—68.5pCt. der theoretischen Menge, so dass das Verfahren nicht anwendbar erschien. Dies geht schon daraus hervor, dass ohne Ausnahme das Gasgemenge beim Leiten über den glühenden Palladiumdraht röthlich wurde, bald aber wieder ausbleichte, wobei das Quecksilber des Verschlusses stark angegriffen wurde.

Eine andere Methode, für Fälle in denen sehr wenig  $N_2O$  im Gasgemenge vorhanden ist, wird von Winkler a. a. O. S. 429 als möglich hingestellt, aber die Tauglichkeit derselben von erst anzustellenden quantitativen Versuchen abhängig gemacht. Man solle nach



Absorption von salpetrigen Gasen und Sauerstoff den Gasrückstand mit viel Wasserstoff mengen und über schwach erhitzten Palladium- oder Platinasbest leiten, wobei das  $N_2O$  der Hauptsache nach in Ammoniak übergehe und alkalimetrisch bestimmt werden könne. Leider gelang es mir nicht diese Methode auch nur für Annäherungsbestimmungen zu verwenden; es wurde immer nur ein kleiner Bruchtheil des vorhandenen  $N_2O$  in Ammoniak übergeführt. Vielleicht bekäme man mit einer anders zubereiteten Kontaksubstanz oder durch Beobachtung besonderer Umstände bessere Resultate; diese Methode hätte dann einen entschiedenen Vorzug vor denjenigen, bei welchen die Gegenwart und Menge des  $N_2O$  durch, bei kleinen Mengen nothwendigerweise minimale, Expansionen und Contractionen bestimmt werden soll.

Nach sehr vielen Versuchen in verschiedenen Richtungen blieb ich zuletzt bei der Anwendung von absolutem Alkohol zur Absorption des  $N_2O$  stehen. Zwar ist die Löslichkeit der meisten indifferenten Gase in absolutem Alkohol nicht ganz unbedeutend, steht aber doch weit hinter derjenigen des  $N_2O$  zurück. In der That kann man, wenn die meisten anderen Gase entfernt sind, z. B. in einem Gemenge von  $N_2O$  und Stickstoff, die beiden Bestandtheile auf rein absorptiometrischem Wege (Bunsen's gasometr. Methoden, 2. Auflage, S. 108 ff.) bestimmen. Man kann auch für diesen Specialfall die allgemeine von Bunsen gegebene Formel sehr vereinfachen, wenn Temperatur und Luftdruck während des Versuches als constant angesehen werden können, nämlich:

$$\frac{x}{x+y} = \frac{V - (V_1 + \beta h)}{\alpha h - \beta h} \times \frac{V_1 + \alpha h}{V}$$

x Volum des  $N_2O$

y " " Stickstoffs

$\alpha$  Absorptionscoefficient von  $N_2O$  in absolutem Alkohol bei der Beobachtungstemperatur,

$\beta$  Absorptionscoefficient von Stickstoff unter denselben Umständen

V Volum des Gasgemenges vor dem Versuche

$V_1$  " " " nach " "

h Menge des angewendeten Alkohols in ccm.

Kaum nöthig ist es zu erwähnen, dass der Alkohol vorher durch Auskochen von Luft befreit sein muss; der benutzte Apparat wird später beschrieben werden.

Nach dieser Methode erhielt ich aus einem Gemenge von  $N_2O$  und Stickstoff in zwei Operationen 68.6 und 70.1 pCt.  $N_2O$ ; in einem Gemenge von  $N_2O$  und atmosphärischer Luft, das 53.1 pCt  $N_2O$  enthielt, ergab diese Analyse 54.7 pCt. Immerhin kann diese Methode, noch mit manchen anderen gasanalytischen an Genauigkeit wetteifern,

ist aber viel zu umständlich für gewöhnliche Anwendung und bei kleinen Mengen von Stickoxydul jedenfalls der zunächst zu beschreibenden weit nachstehend.

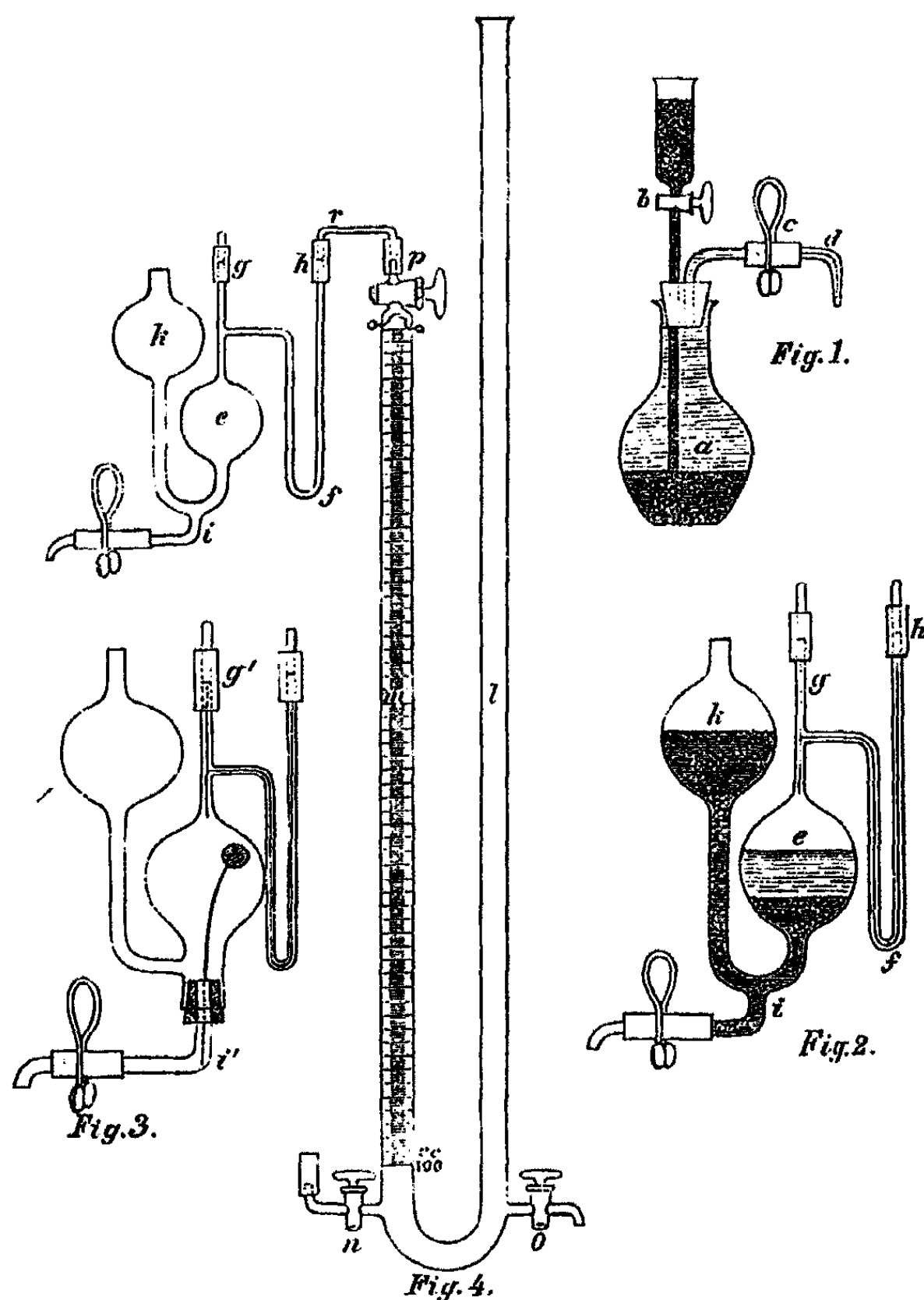
Die Anwendung von Wasser statt Alkohols als Absorptionsflüssigkeit gab, wegen der weit geringeren Verschiedenheit der Coefficienten, nicht so gute Resultate.

In ganz anderer Weise kann man die grosse Löslichkeit des Stickoxyduls in absolutem Alkohol verwerthen, wenn man diesen Körper in grossem Ueberschuss anwendet und dadurch das  $N_2O$  aus seinem Gemenge mit anderen Gasen vollständig auswäscht. Natürlich muss man dabei die Löslichkeit der anderen Gase, sowie die erhebliche Tension des Alkoholdampfes, in Betracht ziehen. Bei dieser Methode bin ich schliesslich für meine Versuche stehen geblieben, als der relativ besten und zugleich einer für meine Zwecke hinreichend einfachen.

Um stets luftfreien Alkohol zur Disposition zu haben, bediente ich mich des kleinen Apparates Fig. 1. *a* ist ein sehr dickwandiger Kolben von ca. 200 ccm Inhalt, wie er beim Filtriren an der Pumpe gebraucht wird. In seinem Kautschukstopfen sitzt ein gläserner Hahntrichter *b*, dessen Rohr bis an den Boden des Kolbens reicht, sowie ein unter dem Stopfen endigendes Knierohr mit Quetschhahn *c* und ziemlich feiner Spitze *d*. Man füllt *a* fast ganz mit absolutem Alkohol, und lässt im Wasserbade einige Zeit lang bei offenem Quetschhahn *c* kochen. Wenn man sicher ist alle Luft ausgetrieben zu haben, giesst man Quecksilber in den Trichter, schliesst *c*, öffnet *b* und nimmt zugleich den Kolben aus dem Wasserbad heraus. Während der Abkühlung fliesst Quecksilber ein, womit man den Trichter von *b* stets gefüllt hält. Wenn alles kalt ist, schliesst man *b* und kann nun den Apparat beliebig lange stehen lassen. Wenn man etwas von seinem Inhalte braucht, so öffnet man *b*, dann auf einen Augenblick auch *c*, so dass etwas Weingeist aus der Spitze ausfliesst und führt nun letztere in den Apparat ein, in welchem man den luftfreien Alkohol verwenden will. Durch Oeffnen von *c* und *b*, während der Trichter stets mit Quecksilber gefüllt bleibt, kann man zu beliebigen Zeiten beliebige Mengen von Alkohol bis auf den letzten Rest derselben auftreten lassen; zuletzt wird *a* ganz mit Quecksilber angefüllt sein.

Die Absorption des Stickoxyduls, sowie eine Menge anderer gasanalytischer Arbeiten, wurde in einer Gaspipette ausgeführt, welche von der gewöhnlichen (von Etlings, Doyère oder Hempel) etwas verschieden ist, wie Fig. 2 zeigt. Die Kugel *e* dient zur Aufnahme des Gases und des Absorptionsmittels; sie wird mit dem Messinstrumente (dem Eudiometer Fig. 4) durch das gebogene Capillarrohr (Thermometerrohr) *f* und den Kautschukschlauch *h* verbunden. Die

senkrechte Abzweigung *g*, für gewöhnlich durch ein Glasstäbchen verschlossen, dient zum bequemen Einfüllen der Absorptionsflüssigkeiten. An dem weiteren Verbindungsrohr zwischen den Kugeln *e*



und *k* befindet sich die Abzweigung *i* mit Kautschukschlauch und Quetschbahn. Das Ganze ist aus sehr starkem Glase gemacht, mittelst weniger Eisenklammerchen und Schraubchen an ein passend ausgeschnittenes Holzgestell befestigt, und alle bleibenden Kautschukverbindungen mit dünnem Eisendraht fest verschnürt. Solche Pipetten

dienten mir zur Behandlung der Gase mit allen flüssigen Absorptionsmitteln, sowie auch für das Studium des Verhaltens der Gase in Berührung mit gewissen Flüssigkeiten. Für feste Reagentien, z. B. Kalikugeln, dient die Pipette Fig. 3, deren Construction aus der Zeichnung auch ohne Beschreibung erhellt.

Die Pipette wird zuerst durch *k* vollständig mit Quecksilber gefüllt, bis dieses aus *g* und *h* überläuft; dann wird das Glasstäbchen in *h* eingesteckt und in den Schlauch von *g* die Spitze *d* des Alkoholapparates Fig. 1 eingeführt. Wenn man nun die Hähne *b* und *c* von Fig. 1 und zugleich *i* von Fig. 2 öffnet, so strömt beliebig viel Alkohol in die Kugel *e*, während Quecksilber bei *i* ausfließt. Man zieht dann *d* heraus, verschliesst *g* sofort durch ein Glasstäbchen und kann nun das Gas in die Pipette überführen.

Wenn man die Pipette mit Reagentien beschicken will, welche Berührung mit der Luft vertragen, so füllt man sie mit Quecksilber, setzt auf *g* einen kleinen Trichter, füllt das Reagens ein und saugt es durch Ausfliessenlassen von Quecksilber aus *i* nach *e* hinein. Sollte aus Versehen etwas Luft mit eintreten, so giesst man Quecksilber in *k* ein, verdrängt so die Luft aus *e* durch *g* und verschliesst letzteres, sobald das Reagens auszufließen beginnt.

Für die Absorption von Sauerstoff nimmt man am besten die Pipette Fig. 3. Man führt den Platindraht einer Kalikugel in das Auslaufrohr *i'* ein, welches eben durch den Kautschukstopfen hindurchtritt, drückt letzteren fest ein, füllt die Pipette mit Quecksilber und bringt in der eben beschriebenen Weise durch *g'* eine ganz concentrirte Lösung von Pyrogallol in 0.5—1 ccm Wasser ein, welche erst im Innern des Apparates auf die Kalikugel einwirkt und sie theilweise auflöst.

Diese Apparate haben sich beim Gebrauche als sehr zweckmässig erwiesen und können für die Gasanalyse im allgemeinen empfohlen werden. Das Ablassen von Quecksilber aus *i* ermöglicht ein Ueber-saugen des Gases durch das Capillarrohr *f*, wenn der Druck im Schenkel *l* des Eudiometers dazu nicht mehr ausreicht, weil die Reibung des Gases zu gross ist, z. B. bei Benetzung mit Lauge oder bei theilweiser Verstopfung der Capillare durch feste Ausscheidungen.

Fig. 4 zeigt das Eudiometer, dessen ich mich bei meinen Arbeiten bedient habe und welches sich auch für viele andere Fälle verwenden lässt. Es ähnelt in der Hauptsache dem Hofmann'schen Vorlesungs-Eudiometer, von dem es sich durch folgende Einrichtungen unterscheidet. Unterhalb der Theilung des Schenkels *m* ist ein Glashahn *n* angebracht, dessen äusseres Rohr ein wenig nach oben gebogen und mit einem kurzen Stückchen Kautschukschlauch überzogen ist. Das hierdurch gebildete Becherchen wird, nachdem das Eudiometer

mit Quecksilber gefüllt worden ist, durch augenblickliches Öffnen von *n* zum Ueberlaufen gefüllt. Dann lässt man durch *o* das Quecksilber aus dem offenen Schenkel *l* auslaufen, und führt das (am besten capillare) Leitungsrohr, aus welchem das einzuführende Gas schon ausströmt, in den Kautschukbecher bei *n* ein, wobei ein wenig Quecksilber herausgedrängt, aber gar keine Luft mit eingeführt wird. Wenn man nun, bei offenem Hahne *o*, den Hahn *n* behutsam öffnet, so steigt das Gas in dem Schenkel *m* auf und wird wie gewöhnlich nach Gleichstellung des Quecksilberniveaus gemessen. Will man jetzt ein zweites und drittes Gas einführen, so füllt man das Becherchen bei *n* von neuem durch augenblickliches Öffnen dieses Hahnes und verfährt wie oben. Die Theilung des Schenkels *m* beginnt von dem Hahne *p* und umfasst 100 ccm, in Zehntel getheilt.

Das Eudiometer dient nur zum Messen und eventuell zum Entzünden von Gasmischungen durch die oben eingeschmolzenen Platin-drähte. Behufs aller anderen Reaktionen werden die Gase in Gaspipetten der oben beschriebenen Art übergeführt, wozu an der Spitze des Schenkels *m* ein besonders sorgfältig gearbeiteter Glashahn *p* mit capillarer Ausströmungsspitze angebracht ist, auf welcher wiederum ein Kautschukbecherchen, mit Draht dicht verbunden, steckt. Dieses wird mit Quecksilber gefüllt und das U-förmige Thermometerrohr *r* hineingedrückt, wobei sich letzteres ebenfalls mit Quecksilber füllt. (Dieses ist von der Hempel'schen Gasbürette entnommen.) Ebenso wird das Becherchen *h* (Fig. 2) erst mit Quecksilber gefüllt, und wenn man nun den anderen Schenkel von *r* hineindrückt, so ist eine luftfreie Verbindung hergestellt, welche am besten durch Schlingen aus feinstem Eisendraht gesichert wird. Nun führt man das Gas aus *m* in die (vorher mit dem anzuwendenden Reagens beschickte) Pipettenkugel *e* über, indem man Quecksilber in *l* eingiesst und nöthigenfalls solches aus *i* ablässt, bis Quecksilber aus *r*, *h* und *f* in *e* eintropft. Die Wirkung des Reagens in *e* auf das Gas kann man durch Hin- und Herbewegen steigern, was die Kautschukverbindungen gestatten, selbst wenn die Schenkel von *r*, wie das sein sollte, bei *h* und *p* Glas auf Glas stossen. Wenn man die Einwirkung auf das Gas bei höherer Temperatur untersuchen will, so nimmt man die Pipette vom Eudiometer ab, wobei das Gas durch das Quecksilber in *f* abgeschlossen ist, steckt ein Glasstäbchen in den Becher *h* und setzt die Pipette in ein Luftbad u. dgl. Um das Gas nach beendeter Reaktion und nach dem Erkalten zu messen, füllt man *h* wieder mit Quecksilber auf und führt den freien Schenkel von *r* ein, so dass auch jetzt keine Luft eintreten kann. Dann saugt man das Gas aus *e* nach *m* zurück, indem man *p* öffnet und Quecksilber aus *o* ablaufen lässt, bei grösserem Reibungswiderstande auch solches in *k* nachgiesst.

Hierbei ist freilich Folgendes zu beachten. Schon des genauen Ablesens wegen ist es besser, wenn nichts von dem flüssigen Reagens in das Eudiometer kommt; ferner würde dies jedesmal eine Reinigung desselben erforderlich machen, und endlich kommt es oft darauf an, dass ein früher angewendetes Reagens sich nicht mit einem späteren mische. Man öffnet daher besser beim Zurücksaugen des Gases den Hahn *o* nur wenig, damit das Gas nicht zu schnell hinüberströmt und schliesst *p* sofort, wenn die aus der Pipette nachkommende Flüssigkeit bis an das Ende des horizontalen Theiles von *r* gekommen ist. Der Inhalt der kleinen Gassäule von diesem Punkte bis an den Hahn *p* beträgt kaum  $\frac{1}{50}$  ccm und ist somit ohne merklichen Fehler zu vernachlässigen.

Man sieht sofort, dass sich dieses Eudiometer, ausser zu gasanalytischen Arbeiten und zu Versuchen über die Reaktionen von Gasen auf einander und auf andere Körper, auch zur Messung des Stickstoffs in der Elementaranalyse verwenden lässt, mit ebenso grosser Bequemlichkeit, wie die neuerdings hierfür aufgekommenen Formen. Man kann ihm freilich den Einwurf machen, welcher allerdings bei den gewöhnlichen käuflichen Hofmann'schen Eudiometern nur zu häufig zutrifft, dass Glashähne (Quetschhähne lassen sich hier nicht gut verwenden) nicht leicht gasdicht schliessen. Es kommt hier natürlich wesentlich auf den Hahn *p* an. Dass jedoch dieser Vorwurf bei sorgfältiger Arbeit fortfällt, wird durch mein Instrument bewiesen, welches von H. Geissler's Nachfolger (Fr. Müller) in Bonn angefertigt ist. Bei diesem schliessen die Hähne nach ganz leichtem Bestreichen mit Vaseline u. dergl. so dicht, dass bei dem höchsten oder niedrigsten Drucke, welcher sich in dem Apparate herstellen lässt, ein Ein- oder Austreten von Gas nie bemerkt werden kann.

Zürich, technisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

423. G. Lunge: Ueber die gegenseitige Einwirkung von schwefliger Säure und Stickoxyd, mit oder ohne Gegenwart von Sauerstoff.

(Eingegangen am 24. September; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Obwohl die von mir im Winter 1880/81 über obigen Gegenstand ausgeführte Arbeit nicht ganz abgeschlossen ist, erlaube ich mir doch, kurzen Bericht über die bisher gewonnenen Resultate abzustatten, da ich nicht weiss, wie bald ich Musse finden werde, diese Untersuchung wieder aufzunehmen.

Die Arbeit von R. Weber (Pogg. Ann. Bd. 130, S. 329) über die Einwirkung von schwefliger Säure auf Stickoxyd und salpetrige Säure

liess die früheren Untersuchungen als überholt erscheinen und ist wohl im Allgemeinen als massgebend angesehen worden. Seither sind aber doch öfters, namentlich von Seiten englischer Chemiker, Zweifel erhoben worden, ob Weber's Resultate wirklich auf den Bleikammerprocess anwendbar seien. Es schien daher wünschenswerth, diesen Gegenstand von neuem in Angriff zu nehmen, dabei möglichst quantitativ zu arbeiten und namentlich auch die Temperatur der Reaktion mehr zu berücksichtigen, als dies in Weber's Untersuchungen (soweit aus dem kurzen, darüber veröffentlichten Berichte ersichtlich ist) geschehen war.

Meine Versuche wurden mit den in der vorhergehenden Mittheilung beschriebenen Apparaten (Eudiometer, Gaspipetten) angestellt. Die Gase wurden möglichst rein und trocken im Eudiometer abgemessen, in die Gaspipette übergeführt und daselbst der Einwirkung verschiedener Reagentien und Temperaturen ausgesetzt. Dann wurden sie in das Eudiometer zurückgesogen und der Gasrückstand durch Ueberführung in andere Gaspipetten mittelst der gewöhnlichen Absorptionsmittel analysirt, im Allgemeinen in folgender Weise. Durch eine wenig befeuchtete Kalikugel wurden die schweflige Säure, sowie event. Säuren des Stickstoffs, entfernt. Der jetzt bleibende Rückstand konnte noch, je nach den Versuchsbedingungen, Sauerstoff, Stickoxyd, Stickoxydul und Stickstoff enthalten. Der Sauerstoff wurde absorbirt, indem man in die die Kalikugel enthaltende Pipette eine sehr kleine Menge concentrirter wässriger Lösung von Pyrogallol einbrachte und das Gas hineintreten liess. Hierbei konnte der durch gleichzeitige Absorption von Stickoxydul begangene Fehler nur sehr unbedeutend sein. Weit grösser musste, wie ich oben gezeigt habe, dieser Fehler werden, sobald Stickoxyd durch Eisenvitriollösung zu absorbiren war. Es wurde daher, so oft es möglich schien, so gearbeitet, dass kein NO mehr übrig blieb und die Behandlung mit Eisenvitriol fortfallen konnte. Wo sie unvermeidlich war, wurde nur 1—2 ccm einer höchst concentrirten Lösung angewendet, je nach der möglicherweise vorhandenen Menge von NO, und in irgend zweifelhaften Fällen die Operation wiederholt. Das Stickoxydul wurde durch luftfreien absoluten Alkohol absorbirt, wie in der vorigen Mittheilung beschrieben. Schliesslich blieb noch Stickstoff, aber gemengt mit ein wenig Kohlenoxyd, wenn viel Sauerstoff durch Pyrogallolkalium absorbirt worden war; die hier gefundenen Gasmengen waren stets unbedeutend.

Die Darstellung und Aufbewahrung reiner Gase ist bekanntlich keine leichte Operation. Von den hier in Frage kommenden ist sie noch am leichtesten bei Schwefeldioxyd, welches durch gelindes Erwärmen einer Lösung von primärem Natriumsulfit mit Schwefelsäure dargestellt, getrocknet und in einem passend eingerichteten Quecksil-

bergasometer aufbewahrt wurde. Stickoxyd konnte nach keiner der bekannten Methoden absolut frei von Gasen erhalten werden, welche durch Eisenvitriollösung nicht absorbierbar waren; also wohl Stickstoff aus der Luft. Es wurde über Wasser in einem Glasgasometer aufbewahrt, aber stets nur einige Tage benutzt, da trotz möglicher Abhaltung von Luft aus dem Sperrwasser der Stickstoffgehalt des Gases allmählig zunahm, augenscheinlich durch hineindiffundierende Luft, deren Sauerstoff natürlich sofort verschwinden musste. Das Gas wurde vor dem Gebrauche meist durch einen besonderen Versuch untersucht und die 1—2 pCt. unabsorbierbaren Rückstandes als Stickstoff berechnet. Ebenso wenig gelang es, Sauerstoff in absoluter Reinheit darzustellen; auch hier wurden vor dem Versuche grössere Mengen durch Absorption mit Pyrogallkalium untersucht und der dabei zurückbleibende Gasrückstand (wohl Stickstoff und Kohlenoxyd) später in Rechnung gebracht; er betrug 2—5 pCt.

Dass im Folgenden alle Gasvolumina auf 0° und 760 mm Druck reducirt angegeben sind, mit Berücksichtigung der Dampftensionen der angewendeten Flüssigkeiten, ist selbstverständlich.

I. Trockenes Stickoxyd und Schwefeldioxyd wirken nicht auf einander, weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei 50°, noch bei 100°, wenn Feuchtigkeit und Luft durchaus ausgeschlossen sind. Da das Resultat vieler Versuche hierüber übereinstimmend ausfiel, so ist es unnöthig, sie einzeln zu beschreiben.

II. Stickoxyd, schweflige Säure und Wasser. a) 36.63 ccm Gas, enthaltend 32.1 pCt. NO und 69.9 pCt. SO<sub>2</sub>, mit 1 ccm Wasser bei 15° zusammengebracht, ergab sofort eine starke Reaktion. Nach 2 Stunden waren nur noch 50 pCt. der Gase übrig; nach 24 Stunden war die Reaktion beinahe, nach 48 Stunden völlig beendigt. Zehnstündiges Erwärmen auf 60° brachte nur noch eine ganz unbedeutende Contraction hervor. Alles Stickoxyd fand sich in Stickoxydul umgewandelt; Stickstoff war nicht gebildet worden.

b) 35.13 ccm Gas, diesmal einen Ueberschuss, nämlich 70.0 pCt. NO (incl. Verunreinigungen), neben 30.0 pCt. SO<sub>2</sub> enthaltend, wurden mit 1 ccm Wasser 3 Tage lang bei 16—18° stehen gelassen. Hierbei trat eine Contraction um 36 pCt. ein; durch dreitägiges Erhitzen, erst auf 45—50°, dann auf 60—65° nahm das Volum allmählig noch mehr ab, bis die Gesamtcontraction 54.03 pCt. betrug. Nach Absorption der noch vorhandenen schwefligen Säure und des Stickoxyds zeigte es sich, dass das Gas 23.3 pCt. N<sub>2</sub>O (auf das ursprüngliche Volum berechnet) enthielt. Ausserdem blieb ein nicht absorbirbarer Rückstand von 4.9 pCt., welcher nothwendigerweise wenigstens grossentheils, wenn nicht ganz, auf die diesmal nicht bestimmten Verunreinigungen der Gase kommt, so dass eine Bildung von Stickstoff, wenn überhaupt, nur spurenweise geschehen sein konnte. Augen-





scheinlich ging hier, also bei Ueberschuss von Stickoxyd, die Reduktion durch schweflige Säure viel langsamer als im vorigen Falle vor sich. Ein weiterer Versuch mit einem ganz ähnlichen Gasgemenge aber der doppelten Menge Wasser, ergab nach 48 Stunden 42.3 pCt. Contraction; in den darauf folgenden 7 Tagen erfolgten weitere Contractionen von nur 0.5–1 pCt. per Tag und nach 8 Tagen blieb das Volum constant, auch bei zweitägigem Erhitzen auf 45–50°. Das Resultat war also dasselbe wie vorher, d. h. eine sehr erhebliche Reduktion von Stickoxyd zu Oxydul.

III. Stickoxyd und schweflige Säure in Berührung mit verdünnter Schwefelsäure. Natürlich wird schon bei den vorigen Versuchen eine ganz verdünnte Schwefelsäure gebildet, aber zunächst hat man es nur mit Wasser zu thun, zumal da die Hauptreaktion augenscheinlich sofort eintritt. Nach Weber sollte aber, wenn Schwefelsäure von vornherein gegenwärtig ist, keine Reduktion von Stickoxyd zu Oxydul stattfinden. Es wurde absichtlich zunächst mit Schwefelsäure von 45° B. = 1.45 spezifisches Gewicht, also etwa der schwächsten in Bleikammern normal vorkommenden, gearbeitet.

a) 46.1 ccm Gas, enthaltend 71 pCt. NO und 2.9 pCt. SO<sub>2</sub>, wurden mit 2 ccm Schwefelsäure von 1.455 spezifischem Gewicht bei 14° zusammengebracht. Sofort trat, durch Auflösung von schwefliger Säure in der Schwefelsäure, starke Contraction ein. Nach 24 Stunden wurde zuerst, nach 48 Stunden wiederum gemessen, aber ohne eine Veränderung zu finden. Der Gasrückstand, erst mit einer Kalikugel behandelt, wurde von Eisenvitriollösung bis auf einen höchst geringen, schon aus der vorherigen Analyse der verwendeten Gase zu erklärenden Rückstand aufgenommen. Es war also bei dieser Temperatur in der That keine Reduktion von NO zu N<sub>2</sub>O eingetreten.

b) 36.95 ccm Gas (73.0 pCt. NO, 27.0 pCt. SO<sub>2</sub>) mit 2 ccm derselben Säure, erst 24 Stunden bei 13–14½°, dann 9 Stunden bei 55–60° digerirt. Verhalten genau wie im vorigen Falle; also auch bei der höheren Temperatur keine Reduktion des NO zu N<sub>2</sub>O.

c) 40.07 ccm Gas (25.0 pCt. NO, 75.0 pCt. SO<sub>2</sub>) mit 2 ccm derselben Säure 4 Tage bei 12–14½°, dann 12 Stunden bei 50–60° digerirt. Resultat wie vorher. Also auch bei grossem Ueberschuss von schwefliger Säure und bei höherer Temperatur keine Reduktion des NO.

Zur Controlle dieses wichtigen Resultates wurden später mit frisch bereiteten Gasen noch drei Versuche unter ganz gleichen Umständen wie der Versuch c) angestellt, welche sämmtlich genau das gleiche Resultat gaben.

Es muss allerdings hervorgehoben werden, dass Spuren von Stickoxydul oder Stickstoff der Beobachtung entgehen konnten; denn wie in der vorhergehenden Mittheilung erwiesen ist, besitzen wir noch gar kein Verfahren, um die Anwesenheit von Spuren von  $N_2O$  in complicirteren Gasgemengen zu ermitteln und auch von Stickstoff konnte 0.1—0.2 ccm sich unter Ablesungsfehlern und dergl. verstecken. Auf der anderen Seite gaben die Versuche in der That keinerlei Anlass zur Muthmassung, dass auch nur wenig  $N_2O$  oder Stickstoff gebildet worden sei; der Contrast gegenüber der massenhaften Bildung von  $N_2O$ , wenn statt Schwefelsäure Wasser angewendet wurde, ist ungemain stark.

d) Als Zwischenglied wurden noch einige Versuche mit Schwefelsäure von  $35^\circ B. = 1.32$  specifisches Gewicht gemacht, weil solche ausnahmsweise in der letzten Bleikammer vorkommen kann, wo freilich unter normalen Umständen zu wenig schweflige Säure mehr vorhanden ist, um eine merkliche Wirkung auf Stickoxyd ausüben zu können. Die Verhältnisse wurden sonst ähnlich wie in der letzten Versuchsreihe gewählt, also 2 ccm Säure auf ca. 40 ccm Gas, enthaltend einen grossen Ueberschuss von schwefliger Säure gegenüber  $NO$ .

Zwei Versuche ergaben bei  $14^\circ$  und dann bei  $60^\circ$ , dass höchstens Spuren von Stickoxydul sich gebildet haben konnten. Im Maximum würde dies in jenen Versuchen 0.2 ccm betragen können; aber dieser geringe Betrag könnte leicht durch Summirung der unvermeidlichen Ungenauigkeiten bei dem wiederholten Ueberfüllen der Gase aus dem Eudiometer in die Pipetten und zurück, Ablesungsfehler etc. erklärt werden. Genau ebenso verhält es sich mit dem Stickstoff, und es lässt sich daher nicht behaupten, dass selbst bei Gegenwart von  $35$ gradiger Schwefelsäure schon irgend welche Reduktion von Stickoxyd durch schweflige Säure constatirt worden wäre.

Alle bisherigen Versuche repräsentiren nun aber noch nicht die normalen Verhältnisse eines Schwefelsäurekammersystems, sondern nur das abnorme, wo kein Sauerstoff vorhanden ist, und wie es nur ganz local und temporär eintreten kann. Wenn Sauerstoff vorhanden ist, so wird zunächst das Stickoxyd in  $N_3O_3$  oder  $N_2O_4$  übergehen, und es ist deren Wirkung auf schweflige Säure, welche in Frage kommt. Ausserdem kann es sich fragen, ob ein weiterer Ueberschuss von Sauerstoff, wie er ja in jeder normal arbeitenden Bleikammer vorkommt, die Reaktion nicht ebenfalls beeinflusst. Es sind daher die Versuche Weber's mit wässrigen Lösungen von schwefliger und salpetriger Säure, als zu weit von den im Grossen herrschenden Versuchsbedingungen abweichend, nicht als endgiltig entscheidend für die Theorie des Bleikammerprocesses anzusehen; so müssen vielmehr Versuche unter solchen Bedingungen, welche

sich denen der Bleikammern mehr nähern, angestellt werden. Ich kann nicht behaupten, diesen Theil meiner Aufgabe, welchem sich grosse experimentelle und gasanalytische Schwierigkeiten entgegenstellten, ganz gelöst zu haben und gebe im Folgenden meine Resultate, wie sie sind, mit Vorbehalt der Wiederaufnahme dieser Untersuchung.

IV. Stickoxyd, schweflige Säure, Sauerstoff und Wasser. Bei allen Versuchen wurde etwa 24—25 Volumprocent Stickoxyd und so viel schweflige Säure angewendet, dass nach der Gleichung:



noch ein Ueberschuss von schwefliger Säure und Sauerstoff bleiben musste, von denen die erstere reducierend wirken konnte, wenn der letztere diese Tendenz nicht aufhob.

Auf 90 — 100 ccm Gasgemisch wurde je 2 ccm, einmal 4 ccm Wasser angewendet. Es wurde zuerst das NO im Eudiometer abgemessen, in die vorher mit dem Wasser (über Quecksilber) beschickte Pipette übergeführt, dann im Eudiometer erst SO<sub>2</sub> abgemessen, darauf zu dieser Sauerstoff zugelassen, wieder gemessen und das Gemenge von schwefliger Säure und Sauerstoff langsam in die Pipette hinübergedrückt, wo sofort starke Erwärmung und Bildung von rothen Dämpfen mit sehr bedeutender Volumcontraction eintrat; die rothen Dämpfe erblissen nach kurzer Zeit. Ganz dieselben Resultate erhielt man durch die Abänderung, dass zuerst ein Gemenge von schwefliger Säure und Sauerstoff hergestellt und in die Pipette eingelassen wurde, wo natürlich durch Absorption der schwefliger Säure durch das Wasser bedeutende Contraction eintrat, worauf dann allmählig NO zugelassen wurde. In allen Fällen zeigte sich eine deutliche, aber geringe Bildung von Stickoxydul. Auf ca. 25 pCt. NO wurde in den verschiedenen Versuchen 1.3 — 5.6 pCt. N<sub>2</sub>O gebildet. Ausserdem blieb stets ein Gasrückstand von 1.2 — 3 pCt., abgesehen von der aus der vorgängigen Analyse der Gase berechneten Menge Stickstoff. Ein Verbrennungsversuch mit Wasserstoff zeigte die Anwesenheit von Kohlenoxyd, wie sie nach der Anwendung von Pyrogallol zu vermuthen war. Ganz genaue Resultate kann man leider nicht erwarten, da die Fehlerquellen der analytischen Manipulationen mit der grösseren Complicirtheit der Gasgemenge zunehmen und schliesslich gar zu kleine Volumina zurückbleiben. Ich kann mich daher nur so ausdrücken, dass die, von vornherein in diesem Falle unwahrscheinliche Reduktion von Stickoxyd bis zu Stickstoff durch meine Versuche nicht constatirt werden konnte, dass aber auch das Gegentheil bis zu einem geringen Grade nicht ausgeschlossen ist. Für alle praktischen Zwecke ist es übrigens ganz gleichgiltig, ob das Stickoxyd nur bis zu Stickoxydul oder bis zu Stickstoff reducirt wird. Jedenfalls scheint nach diesen Versuchen auch bei

Ueberschuss von Sauerstoff eine Reduktion unterhalb NO einzutreten, wenn man bei Gegenwart von Wasser arbeitet, was für den Schwefelsäure-Kammerprocess sehr wichtig ist.

V. Stickstoff, schweflige Säure, Sauerstoff und Schwefelsäure von 1.32 specifischem Gewicht. Das Gasgemenge enthielt 18.9 pCt. NO, 34.4 pCt. SO<sub>2</sub>, 44.7 pCt. Sauerstoff, 2.6 pCt. Stickstoff. Es zeigte sich keine merkliche Menge von Stickoxydul und eine so geringe Menge von überschüssigem Stickstoff, dass ich gerade hier mit Sicherheit behaupten darf, es habe sich kein solcher in der Reaktion gebildet.

VI. Dieselben Gase und Schwefelsäure von 1.455 specifischem Gewicht. Die meisten Versuche misslangen durch Undichtheiten während der analytischen Operationen u. s. w., so dass schliesslich nur ein Versuch zu Ende geführt war, als die Arbeit aus äusseren Rücksichten zunächst abgebrochen werden musste. Hierbei war ganz sicher keine Stickstoffbildung eingetreten; dagegen zeigte das analytische Verfahren (Absorption durch absoluten Alkohol) eine geringe Menge Stickoxydul (1.6 pCt.). Ich möchte jedoch selbst die Bildung dieser geringen Menge N<sub>2</sub>O bezweifeln, da sie mit den Ergebnissen der Versuchsreihen III und V in so direktem Widerspruch steht, dass ein einzelner Versuch um so weniger für entscheidend gelten kann, als nothgedrungen eine so unvollkommene Bestimmungsmethode angewendet werden musste. Ich fühle mich verpflichtet, jenes eine Resultat nicht zu verschweigen; sollte jedoch bei zahlreicheren, weiteren Versuchen die Bildung von N<sub>2</sub>O nicht beobachtet werden, so wird man wohl jenes einzelne Resultat als durch einen Versuchsfehler gefälscht ansehen dürfen.

Zum Schlusse darf ich nicht unterlassen, des unermüdlichen und sehr werthvollen Beistandes, welchen mir Hr. H. Schäppi bei dieser Untersuchung geleistet hat, mit bestem Danke zu gedenken.

Zürich, technisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

#### 424. G. Lunge und Th. Steinkauler: Ueber die in den Sequoia-Nadeln enthaltenen Körper.

(Eingegangen am 24. September; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wir haben im XIII. Jahrgange dieser Berichte S. 1656 eine Mittheilung über obigen Gegenstand gemacht und einen von uns isolirten neuen Kohlenwasserstoff, das Sequojen, C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>, beschrieben. Wir erlauben uns nun, der Gesellschaft einige weitere Mittheilungen hierüber zu machen, müssen aber von vornherein den unvollständigen

Charakter unserer Untersuchung mit der sehr geringen Menge und schwierigen Beschaffung des Materials entschuldigen.

Was das Sequojen selbst betrifft, so müssen wir zunächst constatiren, dass demselben nicht, wie wir früher annahmen, der Geruch nach den Nadeln der Sequoja (welcher die HH. Fröbel & Co. in Zürich darauf geführt hatte, dass hier vielleicht ein neuer Körper vorliege, in Folge wovon sie uns das Untersuchungsmaterial zur Verfügung stellten) zukommt. Vielmehr rührt dieser Geruch von Spuren der öligen Körper, namentlich jedenfalls des unten zu beschreibenden Sequoja-Terpens her, welche trotz vielfachen Umkrystallisirens und constant bleibenden Schmelzpunktes dem Sequojen anhängen; denn eine mehrere Monate aufbewahrte Probe des letzteren hatte ihren Geruch vollkommen verloren. Ueber die Reaktionen des Sequojens wurde im weiteren Folgenden ermittelt.

Dasselbe ist unlöslich in Alkalien sowie in kalter concentrirter Schwefelsäure; beim Erwärmen löst es sich in letzterer unter Braunfärbung. Mit Pikrinsäure liefert es schöne rothe Nadeln. Rothe rauchende Salpetersäure erzeugt daraus eine gelbrothe Verbindung, welche aus Aether krystallisirt. Durch Behandlung mit einer sauren Lösung von übermangansaurem Kali entstehen daraus farblose spiessige Krystalle. Diese Versuche konnten nur mit äusserst wenig Substanz angestellt werden, weil das Hauptgewicht auf die Behandlung mit Chromsäure in Eisessiglösung gelegt wurde, um mit Sicherheit zu entscheiden, ob ein neues Diphenylenmethan vorliege. Es wurde daher hierzu mehr Substanz verwendet und absichtlich genau nach der von Barbier gegebenen Vorschrift verfahren. Barbier hat dabei Diphenylenketon,  $C_{13}H_8O$ , Schmelzpunkt  $84^\circ$  und Fluorencinon,  $C_{13}O_8O_2$ , Schmelzpunkt  $182^\circ$ , erhalten; Fittig und Schmitz (Annalen Bd. 193, S. 194) konnten bei genau gleicher Behandlung nur ersteren, aber nicht letzteren Körper erhalten. Unsere Substanz wurde in 3–4 Theilen Eisessig gelöst, mit dem doppelten Gewicht Chromsäure, gleichfalls in 3–4 Theilen Eisessig gelöst, versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Beendigung der dabei auftretenden Gasentwicklung wurde die Flüssigkeit in Wasser gegossen, wobei sich eine gelbe Masse in grossen Flocken ausschied, die nach dem Abfiltriren und Trocknen mit verschiedenen Lösungsmitteln behandelt wurde. In Alkohol, Aether und Chloroform war sie leicht löslich; etwas schwieriger in Schwefelkohlenstoff und in einer Mischung von Petroleumäther und Benzol; am schwersten, nur nach längerem Erhitzen, in Benzol allein. Aus der Lösung in letzterem schied sich beim Erkalten sofort eine gelbe krystallinische Masse aus, die nach dem Trocknen feine seidenglänzende Prismen darstellte. Aus der Mutterlauge hiervon schied sich bei völligem Verdunsten die weitaus grössere Menge des Reaktionsproduktes als klebrige, rothgelbe Masse

aus, die trotz mehrfacher Versuche nicht krystallinisch erhalten werden konnte, weshalb von einer Untersuchung derselben Abstand genommen werden musste.

Das oben erwähnte krystallinische Produkt wurde leider in so geringer Menge erhalten, dass nur eine Verbrennung gemacht werden konnte, und zwar nur mit ca. 0.1 g Substanz. Dass man darum nicht mit Sicherheit eine Formel ableiten kann, liegt auf der Hand; wohl aber genügt, da die Verbrennung normal verlief, das Resultat zur Entscheidung davon, dass weder Fluorencinon noch Diphenylketon vorliegen, dass aber das Sequojen keinesfalls mit dem Fluoren identisch ist.

	Gefunden	Berechnet für		
		$C_{13}H_{10}O_2$	$C_{13}H_8O_2$	$C_{13}H_8O$
C	76.55	78.7	79.5	86.66 pCt.
H	4.46	5.0	4.0	4.45 -

Am wahrscheinlichsten (aber allerdings nicht sicher) ist die erste Formel; völlig ausgeschlossen die letzte. Auch für die Formel  $C_{13}H_8O_2$  stimmt die Analyse durchaus nicht, und ebensowenig die Krystallform und der Schmelzpunkt, welcher um  $170^\circ$  liegt, aber nicht genau ermittelt werden konnte, weil die Substanz sich beim Schmelzen zum Theil unter Verkohlung zersetzt. In Alkalien war das Produkt unlöslich, also vermuthlich keine Säure.

Dass das Sequojen noch viel weniger als mit dem Fluoren etwa mit einem der Diphenylmethane von Carnelley (Journ. Chem. Soc. 37, 701) oder dem Benzhydrolen von Linnemann (Annal. 133, 1) identisch ist, geht aus einer Vergleichung der Eigenschaften mit voller Bestimmtheit hervor. Seine Individualität ist demnach als festgestellt zu erachten.

Dass neben dem Sequojen bei der Destillation erhaltene flüssige Produkt, ein rothbraunes Oel, wurde durch wiederholte fraktionirte Destillation in folgende drei Theile zerlegt.

1. Ein farbloses Oel, bei  $155^\circ$  siedend, vom specifischen Gewicht 0.8522 bei  $15^\circ$ , von angenehmem, terpentinartigem Geruch und brennendem Geschmack. Dieses bildete die grösste Menge des gesammten Destillationsproduktes aus den Nadeln der Sequoja. Die Analyse ergab:

	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_8$
	I.	II.	
C	86.09	87.90	88.20 pCt.
H	12.68	12.30	11.80 -

Die Dampfdichtebestimmung nach der Luftverdrängungsmethode von V. Meyer im Diphenylaminbade ergab, auf  $H = 1$  bezogen, 69.67, während  $C_{10}H_8$ : 68 verlangt. Es liegt also in der That ein Terpen vor, aber ein neues, welches sich von den bisher beschrie-

benen nicht nur durch seinen eigenthümlichen Geruch, sondern auch durch sein Verhalten im polarisirten Lichte unterscheidet. Nach Beobachtungen mit einem Wild'schen Polaristrobometer dreht eine Säule von 20 cm Länge die Polarisationssebene im Natronlichte bei  $15^\circ$  um  $40^\circ$  nach rechts, also  $[\alpha]_D = 23,8$ , was von allen anderen Terpenen (vergl. Landolt, Optisches Drehungsvermögen S. 222) abweicht. Das Sequoja-Terpen muss also als ein neues angesehen werden. Es verhält sich im übrigen ganz wie seine Isomeren und bildet auch mit trockenem Salzsäuregas weisse, kampherartige Nadeln, analog dem gewöhnlichen Terpentinöl.

2. Ein farbloses, bei längerem Aufbewahren etwas gelb werdendes Oel von stark aromatischem Geruch, an den des Pfeffermünzöls erinnernd, und von äusserst brennendem Geschmacke. Siedepunkt  $227-230^\circ$ ; spec. Gew. 1.0450. Es besitzt eine schwache positive Drehung, etwa  $+6^\circ$ , aber zu einer genauen Bestimmung derselben reichte das vorliegende Material nicht hin. Die Analyse ergab:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{18}H_{20}O_3$
C	76.284	76.313	76.05
H	6.804	7.213	7.04

Das Oel ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Eisessig; unlöslich in Natronlauge, ein wenig löslich beim Erwärmen mit Ammoniak; beim Erwärmen trübt sich diese Lösung milchig. Beim Erwärmen mit Benzoylchlorid zeigte sich keine Entwicklung von Salzsäure; mit ammoniakalischer Silberlösung erwärmt, entstand kein Silberspiegel, noch wurde überhaupt Silber reducirt. Metallisches Natrium bewirkte keine Gasentwicklung. Ein Oxydationsversuch mit Chromsäure in Eisessiglösung gab kein greifbares Resultat. Diese negativen Reaktionen liessen sich aus Mangel an Material nicht durch Versuche in etwas grösserem Maassstabe ergänzen, so dass ein Schluss auf den Charakter dieser Substanz nicht gezogen werden kann.

3. In ganz geringer Menge, so dass eine Untersuchung ausgeschlossen war, wurde ein schweres, gelbliches Oel von brenzlich-aromatischem Geruche erhalten, welches zwischen  $280-290^\circ$  siedete. Seine Löslichkeitsverhältnisse ähnlich denjenigen des vorigen Oeles.

Zürich, Technisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

## 425. A. Weber: Beiträge zur Kenntniss des Dioxynaphtalins.

(Eingegangen am 3. October; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie Ebert und Merz<sup>1)</sup> gefunden haben, entstehen beim Erhitzen von Naphtalin mit überschüssiger concentrirter Schwefelsäure zwei isomere Disulfosäuren; sie sind als  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtalindisulfosäure unterschieden worden. Die  $\alpha$ -Säure geht beim Schmelzen mit Aetzkali in ein gut charakterisirtes Dioxynaphtalin über.

Ich habe schon vor mehreren Jahren beobachtet, dass diese Dioxyverbindung farbige Condensationsprodukte liefern kann; sie schienen damals in tinctorieller Beziehung Beachtung zu verdienen, was indessen nach der Entdeckung des Xylidinroths nicht mehr der Fall war, wesshalb ich von der Fortsetzung der begonnenen Versuche abgestanden bin; doch dürften einige bei dem obigen Anlasse über die Darstellung sowie über die Eigenschaften des Dioxynaphtalins gewonnene Erfahrungen nicht ohne Interesse sein und will ich dieselben, da auch Armstrong<sup>2)</sup> mit der Untersuchung von Dioxynaphtalinen beschäftigt ist, nicht länger zurückhalten.

Die  $\alpha$ -Naphtalindisulfosäure habe ich bei genauer Befolgung der von Ebert und Merz gegebenen Vorschrift (l. c. s.), ohne irgend welche Ausnahme durchaus regelmässig erhalten; auch entsprach die Ausbeute den gemachten Mittheilungen.

Da übrigens das Calciumsalz der  $\alpha$ -Säure rasch, dasjenige der  $\beta$ -Säure ganz langsam sich löst, so bietet die Trennung dieser Säuren keine Schwierigkeiten. Das rohe  $\alpha$ -Calciumsalz schoss auch bei meinen Versuchen für gewöhnlich zuerst, wie angegeben wird, nur in körnigen Bildungen an, andere Male entstanden jedoch sofort lange dünne Nadeln. Letzteres scheint namentlich dann der Fall zu sein, wenn das angewandte Naphtalin sehr rein war und dessen Reaction mit der Schwefelsäure glatt verlaufen ist. Bekanntlich krystallisirt das reine  $\alpha$ -Calciumsalz stets in feinen, weissen Nadeln.

Ebert und Merz haben bei der Darstellung des Dioxynaphtalins die Kaliumverbindung der  $\alpha$ -Naphtalindisulfosäure und Aetzkali benutzt; wie sich jedoch zeigte, kann man statt dessen ohne Nachtheil das Natrium- oder Calciumsalz, sowie Aetznatron anwenden. Um über die günstigsten Verhältnisse bei der Darstellung des Dioxynaphtalins Aufschluss zu erhalten, habe ich einige Versuche vorgenommen.

Das Natrium- oder Calciumsalz der  $\alpha$ -Naphtalindisulfosäure wurde in einem ziemlich geräumigen Kolben in möglichst wenig Wasser

<sup>1)</sup> Diese Berichte IV, 609.

<sup>2)</sup> Chem. N. 43, 288, 24. (16.) Juli.



gelöst, dann mit der  $2\frac{1}{2}$ -fachen Menge an Aetznatron versetzt und im Oelbad erhitzt. Hierbei ist Vorsicht angezeigt, weil die Mischung, so lange noch Wasserdampf auftritt, stark schäumt und dabei auch leicht übersteigt. Die Temperatur des Oelbades wurde bei den ersten Versuchen auf  $250^{\circ}$  erhalten; es hat sich dann aber in der Folge gezeigt, dass man zur Beschleunigung der Umsetzung, ohne eine weitergehende Zersetzung befürchten zu müssen, auf  $290-300^{\circ}$  erhitzen darf. Bei Anwendung von kleinen Mengen des Calciumsalzes, einigen Gramm, war die Reaktion nach 2—3 Stunden vollständig, während bei grössern Mengen die Umsetzung in Folge der schlechten Wärmeleitung der Reaktionsmasse erheblich mehr Zeit erforderte. Als bei einem grössern Versuche mehrere Kilo  $\alpha$ -naphthalinsulfosaures Calcium mit Aetznatron im entsprechenden Verhältniss geschmolzen wurden, war nach 48 Stunden die Masse in der Mitte des Kessels nur höchst unvollständig verändert, wogegen die näher an der Kesselwand liegenden Theile eine sehr schöne Ausbeute an Dioxynaphtalin ergaben. Der ungleichmässigen Reaktion wird wohl durch eine passende Rührvorrichtung abgeholfen sein. Während des Schmelzens färbt sich die Masse meistens bräunlich und es ist dann das daraus abgeschiedene Produkt auch mehr oder weniger gefärbt. Wird dagegen während des Schmelzens die Luft durch eine Wasserstoffatmosphäre verdrängt, so bleibt die ganze Masse weiss, oder sie färbt sich doch nur schwach gelblich und liefert dann ohne weiteres reines Dioxynaphtalin.

Versetzt man die erhaltene Schmelze mit überschüssiger Salzsäure, so scheidet sich der grösste Theil des entstandenen Dioxynaphtalins aus, die noch gelöste Substanz lässt sich leicht mit Aether oder Essigäther ausziehen. Uebrigens wird speciell die ätherische Lösung an der Luft bald dunkel; sie hinterlässt dann beim Abdunsten durch harzige Einmischung stark verunreinigte Substanz, deren Reinigung bedeutende Schwierigkeiten bietet. Destillirt man dagegen den Aether gleich ab und krystallisirt den Rückstand sofort um, so kann eine solche Zersetzung in der Regel vermieden werden.

Beim Schmelzen nicht zu grosser Mengen der  $\alpha$ -Naphthalindisulfosäure mit Aetznatron unter Abschluss der Luft durch Wasserstoff, war die Ausbeute an Dioxyverbindung eine sehr günstige. Ich erhielt bis 95 pCt. des theoretischen Betrags.

In heissem Wasser löst sich das Dioxynaphtalin sehr leicht auf und schießt beim Erkalten meistens in feinen, weissen Nadelchen an, doch wurden auch in einigen Fällen rautenförmige Blättchen beobachtet. Aether und Alkohol lösen es sehr leicht, während Ligroin und Benzol verhältnissmässig nur wenig davon aufnehmen. Reines, namentlich aus Benzol umkrystallisirtes Dioxynaphtalin verändert sich an der Luft nicht, während etwas verunreinigtes Produkt mit der Zeit eine langsame Zersetzung erleidet.

Der Schmelzpunkt des Dioxynaphtalins von verschiedener Darstellung wurde zwischen 184—185° gefunden. Obwohl die Verbindung schon bei 170° anfängt zusammenzuschumpfen und dunkel zu werden, erfolgt das Schmelzen bei der oben erwähnten Temperatur dennoch auf einmal. — Uebrigens kann man dem Dunkelwerden durch rasches Erhitzen namentlich etwas grösserer Portionen nahezu, und wenn in einer Wasserstoffatmosphäre operirt wird, vollständig begegnen. Ich erhielt unter solchen Umständen ein schön weisses Sublimat, welches wiederum bei 184—185° schmolz. Nach den obigen Erfahrungen muss wohl die Luft auf das erhitzte Naphtol zersetzend einwirken.

Die alkalischen Lösungen des Dioxynaphtalins verschiedener Darstellung verhielten sich an der Luft nicht immer gleich, während die einen erst nach längerer Zeit sich färbten, trat die Färbung in andern Fällen aus noch nicht genauer bekannten Gründen weit rascher ein und ist wohl dieses verschiedene Verhalten auf spurweise Einmengungen zurückzuführen.

Wird Dioxynaphtalin mit concentrirter Schwefelsäure bis auf 120° erhitzt, so entsteht eine Sulfosäure, deren Calciumsalz in Wasser sehr leicht löslich ist, aber aus einer concentrirten Lösung nach längerem Stehen in feinen Nadelchen krystallisirt. Erhitzt man dagegen mit Schwefelsäure auf 160—180°, so entweicht Schwefeldioxyd und es hinterbleibt eine dunkle Masse, die je nach dem Grade der Einwirkung sich entweder schon in Wasser oder aber nur in Alkalien und zwar normal immer schön kirschroth löst. Das nur in Alkalien lösliche Produkt fällt auf Zusatz einer Säure aus seinen Lösungen in rothen Flocken aus. Seide und Wolle werden von diesem Körper roth ingirt.

Aehnlich gefärbte Körper entstehen auch beim Erhitzen des Dioxynaphtalins mit Chlorzink oder indem man ersteres mit concentrirter Salzsäure unter Verschluss während ein Paar Stunden bei 160—180° erhält. Die letztere Bildungsweise erinnert an die Bereitung des von Barth <sup>1)</sup> durch Erhitzen von Resorcin mit Salzsäure dargestellten, ebenfalls roth gefärbten Körpers, welchen er als einen Aether des Resorcins betrachtet. Es ist anzunehmen, dass man es hier mit einem analog zusammengesetzten Dioxynaphtalinderivat zu thun hat.

Der Hydroxylwasserstoff des Dioxynaphtalins lässt sich leicht durch Alkohol- und Säureradicale ersetzen und habe ich in dieser Weise den Methyl-, Acetyl- und Benzoyläther erhalten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 308.

Methyläther des Dioxynaphtalins,  $C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} \diagup OCH_3 \\ \diagdown OCH_3 \end{smallmatrix}$ .

Es wurden die theoretisch verlangten Mengen von Dioxynaphtalin, Jodmethyl und Kalihydrat mit Methylalkohol versetzt und dann einige Zeit in zugeschmolzenen Röhren bis über  $100^\circ$  erhitzt, wobei eine schmutzig grün bis braun gefärbte Masse entstand. Ich habe schliesslich den Methylalkohol abgedampft, dann den Rückstand mit Wasser destillirt; hierbei ging ein weisser Körper über, der zunächst fein suspendirt war und das Destillat bloß milchig trübte, sich jedoch nach kurzer Zeit krystallinisch absetzte. Er ist in Alkohol sowie in Eisessig leicht löslich und schießt aus diesen Lösungen in weissen Blättchen an, auch sublimirt er leicht. Sowohl die aus Alkohol umkrystallisirte wie auch die sublimirte Substanz schmolz bei  $134^\circ$ .

Ihre Analyse ergab die, für die Formel:  $C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} \diagup OCH_3 \\ \diagdown OCH_3 \end{smallmatrix}$  verlangten Werthe.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff . . .	76.37	76.59 pCt.
Wasserstoff . . .	6.49	6.38 -

Diacetyldioxynaphtalin:  $C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} \diagup OC_2H_3O \\ \diagdown OC_2H_3O \end{smallmatrix}$ .

Chloracetyl wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur auf das Dioxynaphtalin ein und bei gelinder Erwärmung wird die Chlorwasserstoffentwicklung sehr lebhaft. Das Reaktionsprodukt lässt sich durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol leicht in weissen, glänzenden Blättchen erhalten, welche bei  $129^\circ$  schmelzen. Ihre Analyse

bestätigte die erwartete Formel:  $C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} \diagup OC_2H_3O \\ \diagdown OC_2H_3O \end{smallmatrix}$ .

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff . . .	68.84	68.84 pCt.
Wasserstoff . . .	4.96	4.92 -

Dibenzoyldioxynaphtalin.

Wird Dioxynaphtalin mit Benzoylchlorid auf dem Wasserbade erwärmt, so tritt plötzlich eine sehr lebhafte Salzsäureentwicklung ein, zugleich verflüssigt sich die Masse, indessen nimmt sie bald darauf eine teigartige Beschaffenheit an. Entfernt man das überschüssige Benzoylchlorid durch verdünnte Sodalösung, so bleibt ein weisser Körper zurück, der sich leicht aus Alkohol in Blättchen ankrystallisiren lässt. Die mehrmals umkrystallisirte Substanz schmilzt bei  $138-139^\circ$  und ergab bei der Verbrennung Werthe, wie sie die Formel:  $C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} \diagup OC_7H_5O \\ \diagdown OC_7H_5O \end{smallmatrix}$  verlangt.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff . . .	77.92	78.26 pCt.
Wasserstoff . . .	4.39	4.12 -

Schliesslich sei noch erwähnt, dass bei Versuchen, aus der  $\beta$ -Naphthalindisulfosäure ein dem besprochenen Dioxynaphtalin correspondirendes Naphtol darzustellen, nur Spuren eines krystallinischen Körpers erhalten wurden.

Zürich, Universitätslaboratorium, 1. October 1881.

426. **K. Heumann: Die Ursachen des Nichtleuchtens der Bunsen'schen Flamme.**

(Eingegangen am 13. October.)

Im letzten Heft dieser Berichte (S. 1925) behandelte Herr R. Blochmann nochmals die Frage nach der entleuchtenden Wirkung der Luft im Bunsen'schen Brenner und zwar in einer mit meiner Anschauung nicht ganz übereinstimmenden Weise; doch scheinen die zwischen uns obwaltenden Differenzen weit eher in der Ausdrucksweise als in principiell verschiedener Auffassung der Prozesse zu beruhen. Indem ich mich begnüge, um die Diskussion nicht in die Länge zu ziehen, bezüglich meiner durchaus ablehnenden Kritik des sogenannten Wibel'schen Versuches und der daraus gezogenen Schlüsse nochmals auf das früher<sup>1)</sup> von mir Gesagte zu verweisen, muss ich auf den Hauptpunkt der Blochmann'schen Erörterungen — die bei der Entleuchtung mit Luft stattfindenden Vorgänge — kurz zurückkommen.

Als feststehend nehmen wir Beide an, dass der in reichlicher Menge in die Flamme eintretende Sauerstoff durch sofortige Oxydation des Kohlenstoffs entleuchtend wirkt, und ferner, dass durch Beimischung von Stickstoff zum Leuchtgas in Folge von Wärmebindung und Verdünnung der Flammengase ebenfalls Entleuchtung herbeigeführt wird. Den fast selbstverständlichen Schluss, bei gleichzeitiger Beimischung von Sauerstoff und Stickstoff (Luft) seien sowohl Oxydation, als auch Verdünnung und Wärmebindung gemeinschaftlich als Entleuchtungsursachen wirksam, weigert sich Hr. Blochmann anzuerkennen und will nur den eintretenden Sauerstoff als Ursache gelten lassen.

Wenn Hr. Blochmann die Flamme des Bunsen'schen Brenners bei geöffnetem und geschlossenem Luftschieber hinsichtlich ihres

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 1250. Ann. Chem. Pharm. 181, 129 ff.

Stickstoffgehaltes als identisch annimmt und es für selbstverständlich hält, dass in beiden Fällen der Stickstoff ganz die nämliche Wirkung ausübe, so berücksichtigt er nicht, dass bei der leuchtenden Flamme der Stickstoff erst allmählich während des Aufsteigens der glühenden Gase in die Flamme diffundirt, während bei geöffnetem Luftschieber unmittelbar über dem Brennerand bereits auf 1 Volum Gas circa 1.38 Volum Stickstoff mit einem Mal in die Flamme gelangen, und dass diese Stickstoffmenge schon an und für sich — ganz abgesehen vom Sauerstoff und den aus demselben entstehenden Verbrennungsprodukten — fast hinreicht das Leuchten der Flamme völlig zu verhindern (nach Stein sind 1.45 Volum Stickstoff hierzu nöthig). Ob weiterhin, wie Hr. Blochmann annimmt, an die blaue Flamme soviel weniger von aussen „herantritt,“ als dem Leuchtgas vorher schon beigemischt war, ist für den Effekt ganz gleichgültig, da das Gas bereits beim Verlassen des Brenners von vornherein die zur Entleuchtung nöthige Stickstoff- respektive Luftmenge enthält.

Wenn in die untere Oeffnung einer Bunsen'schen Lampe reiner Stickstoff eingeleitet wird, so tritt Entleuchtung ein in Folge von Wärmebindung und Verdünnung der brennenden Gase; ersetzen wir nun  $\frac{1}{2}$  Volum des Stickstoffs durch ebensoviel Sauerstoff, so wird letzterer seine oxydirende Wirkung geltend machen, die  $\frac{1}{2}$  Volum Stickstoff wirken aber doch nach wie vor verdünnend und wärmebindend auf die Flammengase und tragen folglich in erheblicher Weise zur Entleuchtung bei.

Will man selbst die noch nicht streng bewiesene Annahme des Hrn. Blochmann gelten lassen, dass eine genau entsprechende Menge Luft weniger an die Flamme „herantritt“ und in dieselbe diffundirt, sobald dem Leuchtgas Sauerstoff beigemischt wird, so bleibt dennoch die allein fast zur völligen Entleuchtung hinreichende Wirkung des von unten eingeführten Stickstoffs bestehen, und da es sich darum handelt die Entleuchtungsursachen d. h. die der Lichtentwicklung entgegenwirkenden Vorgänge zu ermitteln, so dürfen wir die Wirkung des Stickstoffs nicht unberücksichtigt lassen und müssen anerkennen, dass bei der Entleuchtung durch Luft beide Bestandtheile derselben thätig sind.

Zürich, October 1881.

**427. W. Müller-Erbach: Die nach dem Grundsatz der kleinsten Raumerfüllung abgeleitete chemische Verwandtschaft des Fluors zu den Metallen.**

(Eingegangen am 14. Oktober.)

Für die Verbindungen der Metalle mit Chlor, Brom, Jod<sup>1)</sup>, Schwefel und Sauerstoff habe ich nachgewiesen, dass bei grösserer Verwandtschaft der Bestandtheile eine stärkere Contraction bei der Bildung der Verbindung stattfindet; ich konnte ferner nachweisen, dass bei der Bildung und Umsetzung der bekannteren Sauerstoffsalze<sup>2)</sup> in gleicher Weise der grösseren Affinität die grössere Verdichtung der Bestandtheile entspricht, und ich konnte auch den Nachweis ausdehnen auf die Bildung und Umsetzung vieler Flüssigkeiten<sup>3)</sup>, so dass im Ganzen einige hundert Beispiele angeführt sind, in welchen durch den chemischen Process die Gesamtmasse der einwirkenden Stoffe auf einen kleineren Raum zusammengedrängt wird. Die Beispiele sind ohne weitere Auswahl zusammengestellt, soweit für die Komponenten die Affinität und das spezifische Gewicht ermittelt werden konnten. Die Affinität ist dabei als durch den Verlauf von Umsetzungen und innerhalb gewisser Grenzen durch Wärmetönungen bestimmt angesehen, und es sind nur bei den unter sich weniger abweichenden und nach ihrer relativen Grösse weniger gut gekannten Verwandtschaften vereinzelte Fälle gefunden, die als Ausnahmen, oder wohl richtiger als unentschieden erscheinen. Daher halte ich durch die zahlreichen Thatsachen, welche ganz verschiedenen Klassen von Verbindungen entnommen sind, die Annahme für hinreichend begründet, dass die chemischen Umsetzungen von festen und flüssigen Körpern zu Endprodukten desselben Aggregatzustandes sich allgemein nach einem Grundsatz, dem der kleinsten Raumerfüllung, vollziehen. Nach diesem Grundsatz sind nun nachstehend die Fluormetalle in eine Reihe geordnet, so dass sie nach Maassgabe der abnehmenden Contraction auf einander folgen. Weil das Volum des unverbundenen Fluors nicht bekannt ist, so habe ich mir, wie in früheren Fällen, dadurch geholfen, dass ich immer eine Gruppe von einem Fluormetall und einem zweiten unverbundenen Metall nach der Summe der Molekularvolumen mit denselben Elementen in anderer Gruppierung verglichen habe. Das geringere Gesamtvolum beweist dann die grössere Verdichtung des in der zugehörigen Gruppe vorhandenen Fluormetalls.

<sup>1)</sup> U. A.: Wiedem., Ann. 13, 522.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIV, 217.

<sup>3)</sup> Abhandlung naturw. Ver. Bremen VI, 337,

Elemente nach der ersten Form verbunden	Gesamtvolum	Beobachter der Dichte des Fluormetalls	Elemente nach der zweiten Form verbunden	Gesamtvolum	Beobachter der Dichte des Fluormetalls
RbFl + K	33.7 + 45.2 = 78.9	Clarke	KFl + Rb	24.7 + 56.1 = 80.8	Schröder
KFl + Na	24.7 + 23.7 = 48.4		NaFl + K	16.4 + 45.2 = 61.6	Clarke, Schröder
NaFl + Li	16.4 + 11.8 = 28.2		LiFl + Na	11.3 + 23.7 = 35.0	Clarke
2LiFl + Ba	15.0 + 11.8 = 26.8	Favre und Valson	BaFl <sub>2</sub> + 2Li	10.0 + 23.7 = 33.7	Schröder
	22.6 + 34 ? = 56.6	Ba nach Clarke		36.5 + 23.6 = 60.1	Schröder
	22.6 + 46 ? = 68.6	Ba nach Hermann			
2LiFl + Sr	20.0 + 33.9 = 53.9	Sr nach Matthiessen	SrFl <sub>2</sub> + 2Li	29.9 + 24.2 = 54.1	Schröder
	22.6 + 36.4 = 59.0	Sr nach Franz			
SrFl <sub>2</sub> + Ca	29.9 + 25.3 = 55.2		CaFl <sub>2</sub> + Sr	24.7 + 33.9 = 58.6	Schröder
CaFl <sub>2</sub> + Mg	24.7 + 13.7 = 38.4		MgFl <sub>2</sub> + Ca	25.1 + 25.3 = 50.4	Schröder
MgFl <sub>2</sub> + Pb	25.1 + 18.1 = 43.2		PbFl <sub>2</sub> + Mg	29.7 + 13.7 = 43.4	Schröder
PbFl <sub>2</sub> + 2Ag	29.7 + 20.6 = 50.3		2AgFl + Pb	43.4 + 18.1 = 61.5	Gore
Al <sub>2</sub> Fl <sub>6</sub> + 2As	54.5 + 26.6 = 81.1	Bödecker	2AsFl <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub>	97.8 + 22 = 119.8	Unverdorben.

Für Lithium und Baryum lässt sich keine bestimmte Entscheidung treffen, so lange das Volumgewicht des Baryums nicht genauer bekannt ist, auch für Lithium und Strontium erhält man nach den verschiedenen specifischen Gewichten der Gruppenglieder ein verschiedenes Resultat, und bei der Gruppe Magnesium-Blei ist der Unterschied der Gesamtvolumen so gering, dass er innerhalb der Grenzen der Versuchsabweichungen für die specifischen Gewichte liegt.

Von diesen noch nicht entschiedenen Fällen abgesehen, findet sich überall auf der linken Seite das kleinste Gesamtvolumen, so dass nach dem Grundsatz der kleinsten Raumerfüllung die Reihenfolge für die chemische Verwandtschaft des Fluors die folgende wird: Rb --- K --- Na --- (Li, Ba, Sr) --- Ca --- Mg --- Pb --- Ag und aus der zweiten Gruppe Al --- As. Dabei sind durch die Klammern diejenigen Metalle bezeichnet, für welche die gegenseitige Stellung unentschieden ist. Vergleicht man die gefundene Reihe mit den nach den chemischen Umsetzungen aufgestellten Affinitätskolonnen bei Gmelin<sup>1)</sup>, so stellt sich eine ausnahmslose Uebereinstimmung heraus, und es ergibt sich deshalb aus den Volumverhältnissen der Fluormetalle eine neue Bestätigung des Grundsatzes von der kleinsten Raumerfüllung. Dass aus der grossen Zahl verschiedenartiger Anordnungen, welche die acht Glieder der ersten Gruppe zulassen, gerade diejenige nach der Kontraktion gefunden wird, welche genau die Verwandtschaftsfolge wiedergibt, würde man doch nur sehr gezwungen als ein zufälliges Zusammentreffen bezeichnen dürfen, und stellt man die Glieder zu zwei zusammen, so ergeben sich schon 28 Kombinationen aus der ersten Klasse der Fluorverbindungen, in denen die grössere Verwandtschaft mit der grösseren Verdichtung zusammentrifft, ohne dass auch nur eine Abweichung vorkommt. Bei der grossen Differenz unter den Volumen der letzten Reihe ist es ganz unzulässig, dieselbe auf die Verschiedenheit des Aggregatzustandes von Fluoraluminium und Fluorarsen zurückzuführen, und daher bietet die Reihe trotz abweichender Konstitution der Verbindungen ein neues Beispiel für die Abhängigkeit der Kontraktion von der Affinität.

<sup>1)</sup> 5. Aufl. I, 135.



**428. W. Halberstadt: Dibrombenzoësäure aus Orthoparadinitrobenzoësäure.**

[Aus dem analytischen Laboratorium der technischen Hochschule in Aachen.]

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 15. Oktober.)

Durch Einwirkung von Brom auf Orthonitrobenzoësäure unter Druck erhielten Claus und Lade Dibrombenzoësäuren und Brombenzol; unter denselben Bedingungen gelang es mir darauf aus Paranitrobenzoësäure, Dibrombenzoësäure und Brombenzole zu erhalten.

Es schien nicht uninteressant zu ermitteln, wie sich Brom gegen Orthoparadinitrobenzoësäure (dargestellt nach den Angaben von Claus und Halberstadt durch Nitriren der Paranitrobenzoësäure unter Druck) auf die nämliche Weise im eingeschmolzenen Rohre verhält. Auch hier spalten sich die Nitrogruppen vollständig, die Carboxylgruppen aber nur zum Theil ab, es entsteht keine Nitrobrombenzoësäure, sondern es bildet sich ebenfalls Dibrombenzoësäure und Brombenzole.

Die so erhaltene Dibrombenzoësäure zeigt den Schmelzpunkt  $223^{\circ}$  (uncorr.). Dieselbe krystallisirt aus einem Gemisch von Wasser und Alkohol in feinen, nadelförmigen, farblosen Krystallen ohne Krystallwasser. In Aether und Alkohol ist die Säure leicht, in Wasser weniger leicht löslich.

Das Barytsalz derselben krystallisirt aus einem Gemisch von Wasser und Alkohol in weissen, zusammenhängenden, kleinen Krystallen mit  $4\frac{1}{2}$  Molekülen Wasser.

Die Barytbestimmung im Barytsalze hatte folgendes Ergebniss:  
0.2190 g des bei  $150^{\circ}$  getrockneten Salzes lieferte beim Zersetzen mit concentrirter Schwefelsäure  $0.0720 \text{ g BaSO}_4 = 0.0424 \text{ g Ba} = 19.36 \text{ pCt. Ba}$ .

	Berechnet	Gefunden
	$(\text{C}_7\text{H}_3\text{Br}_2\text{O}_2)_2 \text{Ba}$	
Ba	695    19.71	19.36 pCt.

Die Krystallwasserbestimmung:

0.2160 g des lufttrocknen Salzes ergaben auf  $150^{\circ}$  erhitzt einen Gewichtsverlust von  $0.0220 \text{ g H}_2\text{O} = 10.13 \text{ pCt. H}_2\text{O} = 4\frac{1}{2}$  Moleküle.

	Berechnet	Gefunden
	$(\text{C}_7\text{H}_3\text{Br}_2\text{O}_2)_2 \text{Ba} + 4\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	
	695	
	81	
$\text{H}_2\text{O}$	$\frac{81}{766} = 10.43 \text{ pCt.}$	10.13 pCt.

Aachen, den 14. October 1881.

**429. v. Rechenberg: Gehalt der thierischen und Pflanzenfette an freien Fettsäuren.**

[Landwirthschaftlich physiologisches Institut der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 15. Oktober.)

Von Fr. Hofmann <sup>1)</sup> wurde durch Untersuchungen von Menschenfett verschiedener Leichen festgestellt, dass frisches Fett schon freie Fettsäuren enthält, jedoch in sehr geringen Mengen. Er fand auf titrimetrischem Wege, dass je 100 g Menschenfett 0.004 g, 0.087 g und 0.001 g Kalihydrat neutralisirten. Aehnlich niedrige Werthe erhielt ich für Schweinefett und für Rindfett, nämlich

für Schweinefett 0.008 g Kalihydrat  
und für Rindfett 0.001 g Kalihydrat auf 100 g Fett.

Das Fett wurde aus frischem noch blutwarmen Fettgewebe bei 50° C. ausgelassen und nach Zusatz von starkem Alkohol mit Barytwasser titirt.

Aus diesen Untersuchungen folgt, dass das in den thierischen Fettgeweben enthaltene Fett ein Neutralfett ist, mit verschwindend kleinen Mengen freier Fettsäuren.

Für die Pflanzenfette liegen bis jetzt noch keine direkten Bestimmungen der freien Fettsäuren vor, dagegen haben J. König und v. d. Becke auf Grund von Glycerinbestimmungen geschlossen, dass die Pflanzenfette zum grossen Theile aus freien Fettsäuren bestehen. König, Kiesow und Aronheim <sup>2)</sup> fanden in einer Reihe von Pflanzenfetten nur 1.3 bis 6.5 pCt. Glycerin und v. d. Becke <sup>3)</sup> 4.6 bis 6.4 pCt. Glycerin, während zur Neutralisation der in Frage kommenden fetten Säuren 8 bis 10 pCt. Glycerin erforderlich sind.

Sollten diese Beobachtungen sich bestätigen, so müsste der Gehalt an freien Fettsäuren einen wesentlichen Unterschied zwischen den thierischen und Pflanzenfetten bilden. Jedoch können Glycerinbestimmungen bis jetzt nicht einen derartigen Anspruch auf Genauigkeit erheben, dass aus ihnen abgeleitete Schlüsse zweifellos feststehen.

Ich habe deshalb eine Reihe von Oelsamen untersucht, die ich vom hiesigen landwirthschaftlichen Institut erhielt, theils der Samensammlung, theils diesjährigen und vorjährigen Ernten der Versuchsfelder, theils direkt den Versuchsfeldern des Institutes vor der Erntezeit entnommen.

<sup>1)</sup> Beiträge zur Anatomie und Physiologie als Festgabe Carl Ludwig zum 15. Oktober 1874 gewidmet, S. 184.

<sup>2)</sup> Landwirthschaftliche Versuchsst. 1874, Bd. 17, S. 1.

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. analyt. Chem. Bd. 19, S. 291, 1880.

Die Samen wurden, etwa 30 g zu jeder Bestimmung, mit Bimssteinpulver fein verrieben und mit Petroleumäther kalt ausgezogen. Das Filtrat wurde in zwei dem Volumen nach bestimmte Theile geteilt, wovon in dem einen nach Zusatz einer genügenden Menge starken Alkohols die Säuremenge direkt acidimetrisch bestimmt wurde, während von dem anderen Theile nach Abdunsten des Petroleumäthers der Fettrest gewogen wurde, um dadurch den Fettgehalt der ersten Petroleumätherlösung zu erhalten.

Die Zahlen in nachfolgender Versuchstabelle drücken die Kalihydratmenge aus, welche 100 g Fett zu neutralisieren vermögen. Versuchsreihe 1 und 2 enthält die Bestimmungen von unreif geerntetem Samen. Die abgeschnittenen Pflanzen wurden 2—5 Tage zum Trocknen gelegt, bis die Samen eben enthüllt werden konnten, dann zur Hälfte sofort zur Untersuchung genommen, deren Resultate Reihe 1 angiebt, während die andere Hälfte, Reihe 2, in offener Schale aufbewahrt, 3—4 Wochen später zusammen mit den Samen der Reihe 3 untersucht wurde. Letztere waren im Zustande der Gelbreife von Seiten des landwirthschaftlichen Institutes geerntet und ausgedroschen, nachdem sie auf dem Felde die volle Reife erlangt hatten. Ausgenommen hiervon sind die beiden Mohnvarietäten, welche bis zur Todreife auf dem Felde standen. In Folge andauernd nasser Witterung hatte ein Theil von ihnen, und zwar vom weissen Mohn mehr als vom blauen, schon geringe Keime getrieben, dessen Entfernung mir nur unvollständig gelang.

Samen	diesjährig			vor-jährig	5 bis 7jäh-rig	über 10jäh-rig
	1	2	3			
Rübsen, <i>Brassica rapa</i> . . . . .	0.133	0.074	0.036	0.087	0.205	—
Raps, <i>Brassica napus</i> . . . . .	2.137	0.138	0.032	0.087	0.542	—
Leindotter, <i>Camelina sativa</i> . . . . .	2.070	—	0.324	0.313	0.676	—
Lein, <i>Linum usitatissimum</i> . . . . .	—	0.445	0.053	0.167	0.425	—
Oelrettig, <i>Raphanus sativus chin.</i> . . . .	—	—	0.142	—	—	2.58
Mohn, <i>Papaver somniferum</i> } blauer	—	—	(0.743)	0.557	—	2.06
	weisser	—	(0.913)	—	—	—

Vorstehende Daten lehren Folgendes:

Aus den Reihen 1 und 3 geht hervor, dass der unreife Samen bedeutend grössere Säuremengen enthält, als der reife und aus den Reihen 1 und 2, dass in unreif geerntetem Samen trotz Loslösung von der Pflanze noch chemische Aenderungen vor sich gehen, welche unter Abnahme des Gehaltes an flüchtigen und nicht flüchtigen Fettsäuren in einer weiteren Bildung von Neutralfetten bestehen. (Im Einklang mit einer Beobachtung von Schischkin, welcher im gleichen Falle eine Zunahme des Oelgehaltes constatiren konnte.)

Auf 100 g Fett enthielt

Raps (Reihe 1) nicht flüchtige Fettsäuren 2.044 g Kalihydrat  
entsprechend, flüchtige 0.093 g

Raps (Reihe 2) nicht flüchtige Fettsäuren 0.101 g Kalihydrat  
entsprechend, flüchtige 0.037 g

Raps (Reihe 3) nicht flüchtige Fettsäuren 0.029 g Kalihydrat  
entsprechend, flüchtige 0.003 g

Auch über die physiologische Stellung der freien Fettsäuren in den Samen geben uns die Beobachtungen genügenden Aufschluss. Wir sehen, wie mit dem Reifen der Samen der Säuregehalt mehr und mehr bis schliesslich zu einem Minimum abnimmt, um dann während des Keimungsprocesses von Neuem anzusteigen, folglich haben wir die freien Fettsäuren in den reifen Samen nicht als Reservestoffe gleich den Neutralfetten aufzufassen, wie aus den Bestimmungen von König und v. d. Becke hätte gefolgert werden müssen, sondern als letzten Rest der Uebergangsglieder zu den Neutralfetten. Ihre Menge ist jedenfalls für den reifen Samen ein und derselben Art variabel, je nach dem Zeitpunkte der Ernte und je nach den Witterungseinflüssen auf den nachreifenden Samen. Sehr wahrscheinlich ist sie auch abhängig von der Constitution der Neutralfette, so dass ausgedehntere Untersuchungen wohl geringe Unterschiede im Fettsäuregehalt für einzelne Samenarten finden werden.

In der Hauptsache haben meine Bestimmungen ergeben:

„Die Fette der Oelsamen ebenso von die in den thierischen Fettgeweben abgelagerten Fette sind Neutralfette und enthalten nur Spuren freier nicht flüchtiger und flüchtiger Fettsäuren, welche die Uebergangs- resp. Zersetzungsstufen der Neutralfette repräsentiren.“

Hinsichtlich der Einzelheiten der Untersuchungen verweise ich auf die zu gleicher Zeit im Journal f. prakt. Chemie erscheinende Abhandlung.

## Referate.

### Allgemeine und Physikalische Chemie.

**Recherches sur l'éther glycolique et sur les oxydes d'éthylène** von Berthelot (*Compt. rend.* 93, 118). Verfasser hat in seiner calorischen Bombe die Verbrennungswärme des Aethylenoxyds im Gaszustand bestimmt und auf constanten Druck reducirt = 308.4 Cal. gefunden. Diese Zahl ist um 32.8 Cal. grösser als die Verbrennungswärme des isomeren Aldehyds. Der Unterschied in der Constitution bedingt also einen bedeutend geringeren Energiegehalt in dem Aldehyd als in dem Aethylenoxyd, womit vermuthlich im Zusammenhang steht, dass bei manchen Reaktionen, so z. B. bei der Oxydation des Aethylens, Aldehyd entsteht, während man das isomere Aethylenoxyd erwarten sollte. Berthelot glaubt auch beobachtet zu haben, dass sich das Aethylenoxyd beim Erhitzen auf Rothgluth zuerst in Aldehyd verwandelt, ehe es sich, wie die letztere Verbindung, in  $\text{CH}_4$  und  $\text{CO}$  zerlegt. — Aus der Verbrennungswärme des Aethylenoxyds leitet Verfasser die Energiedifferenz für mehrere andere Vorgänge ab und stellt damit Vergleichen an. Dabei werden noch folgende neu bestimmte Daten benutzt:

Verdampfungswärme des Aethylenoxyds = 6.1 Cal.

Lösungswärme des Aethylenoxyds

bei 13° in 160 Theilen Wasser . . . = 1.5 -

Lösungswärme des Glycols

bei 19° in 90 Theilen Wasser . . . = 1.73 -

Horstmann.

**Sur l'éther chlorhydrique du glycol** von Berthelot (*Compt. rend.* 93, 185). Als Fortsetzung der vorstehend referirten Untersuchung hat Verfasser die Wärmeentwicklung bei der Bildung von Glycolchlorhydrin durch Addition von Aethylenoxyd und Chlorwasserstoff gemessen. Er fand ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$  gasförmig,  $\text{HCl}$  gasförmig) + 36.0 Cal. bei 21°. Die Bildung scheint auch in verdünnter, wässriger Lösung vor sich zu gehen, wengleich langsam. Bei einer Verdünnung von 2 Litern auf ein Molekulargewicht zeigte der Gang des Thermometers nach einer halben Stunde die Beendigung der Reaktion an und es waren dann 13.4 Cal. abgegeben; bei einer 10 mal grösseren Verdünnung 12.4 Cal. Diese Zahlen können auf Genauigkeit keinen grossen Anspruch machen.

Verfasser hat sie jedoch durch Zersetzung der Lösung mit Kalihydrat und durch Vergleich der Lösungswärmen der Verbindung und ihrer Bestandtheile mit der Bildungswärme des trockenen Chlorhydrins controlirt und bestätigt. — Essigsäure scheint in wässriger Lösung mit Aethylenoxyd sich nicht zu verbinden, da man keinerlei Wärmewirkung beobachtet. Ebenso zeigt das Thermometer keine Wechselwirkung zwischen Chlorwasserstoff und Glycol in verdünnter Lösung. Freilich berechnet sich die Wärmeentwicklung für die Bildung des Chlorhydrins unter diesen Umständen nur gleich  $-0.6$  Cal. — Unter den vom Verfasser berechneten Werthen mögen hervorgehoben werden:

Bildung des Chlorhydrins aus Aethylen und unterchloriger Säure ( $C_2H_4, HClO_{aq}$ )  $+ 66.9$  Cal.,

und Bildung des Glycols aus Aethylen und Wasserstoffsperoxyd ( $C_2H_4, H_2O_2_{aq}$ )  $+ 105.1$  Cal., in beiden Fällen sehr beträchtliche Wärmemengen.

Horstmann.

Ueber die Bildungswärme der Explosionsstoffe von Sarrau und Vieille (*Compt. rend.* 93, 213). Die Verfasser zeigen an, dass sie demnächst Einiges über den Gegenstand veröffentlichen werden. (S. weiter unten.)

Horstmann.

Ueber die Grenze des tropfbar flüssigen Zustandes von J. B. Hannay (*Proceed. Royal soc.* 31, 520). Die Versuche, welche der Verfasser mit Aethylalkohol, Methylalkohol, Schwefelkohlenstoff und Vierfachchlorkohlenstoff angestellt hat, ergaben übereinstimmend, dass jenseits der kritischen Temperatur tropfbar flüssiger Zustand nicht mehr existirt; denn die Beobachtungen zeigten, dass, sobald die Flüssigkeit unter irgend einem Drucke die kritische Temperatur erreicht hat, der Meniscus verschwindet und die Flüssigkeit in das überstehende Gas frei diffundirt. Bei Temperaturen über dem kritischen Punkte ist keine Eigenschaft des flüssigen Zustandes erkennbar. (Siehe dagegen Ramsay, *diese Berichte* XIV, 1101.) Die Ergebnisse dieser Versuche veranlassen den Verfasser, den dampfförmigen Zustand als besonderen, genau begrenzten Aggregatzustand anzusehen. Sonach existirt der gasförmige Zustand von den höchsten Temperaturen bis herab zum kritischen Punkte, und ist nur von Temperatur oder molekularer Geschwindigkeit bedingt; der dampfförmige Zustand wird nach oben begrenzt durch den kritischen Punkt, nach unten durch den absoluten Nullpunkt und ist bedingt durch die Länge der mittleren freien Bahn; denn durch Verkürzung dieser wird der Zustand geändert.

Schertel.

Ueber die Zusammendrückbarkeit der Kohlensäure und der Luft unter schwachem Druck und bei höherer Temperatur von E. H. Amagat (*Compt. rend.* 93, 306). Um der grossen Fehlerquelle,

welche die Quecksilberdämpfe bei der Bestimmung der Zusammen- drückbarkeit der Gase bei höherer Temperatur bilden, zu entgehen hat Verfasser in einem Apparat, in welchem nur das Gas erbitzt wurde, das Quecksilber aber Zimmertemperatur behielt, Luft und Kohlensäure bei 50°, 100°, 200° und 300° bis zu 8 Atmosphären comprimirt und gefunden, dass bei der Luft die Volumenänderung völlig dem Mariotte'schen Gesetze gemäss erfolgt, bei der Kohlen- säure jedoch schon innerhalb dieser Grenzen merkliche Abweichungen beobachtet werden. Die vom Verfasser gefundenen Zahlen sind folgende:

Anfänglicher Druck	Werth von $\frac{p v}{p' v'}$ ( $v = 2 v'$ )			
	bei 50°	100°	200°	300°
0.725	1.0037	1.0021	1.0009	1.0003
1.440	1.0075	1.0048	1.0025	1.0015
2.850	1.0145	1.0087	1.0040	1.0020

Pinner.

Ueber die Absorption von Gasen durch feste Körper von J. B. Hannay (*Chem. News* 44, 3). Bei einer Temperatur von 200° C. absorbirte Glas Sauerstoff und Kohlensäure, welche unter einem Drucke von 200 Atmosphären standen, in ansehnlichen Mengen. Erkaltete das Glas unter Druck, so blieben die Gase gebunden, wurde die Tem- peratur rasch bis zum Erweichen des Glases gesteigert, so wurde dieses durch die plötzliche Entbindung des Gases zu Schaum aufge- trieben; geschah das Erwärmen langsam und wurde die Temperatur auf 300° C. erhalten, so entwichen die Gase, ohne dass der Vorgang sichtbar wurde.

Schertel.

Ergebnisse einer neuen Berechnung der Atomgewichte von Frank Wigglesworth Clarke (*Philos. Magazin* 12, 101). Ver- fasser hat eine neue Berechnung der Atomgewichte aller hinreichend untersuchten Grundstoffe (66) durchgeführt, indem er alle Reihen gleichartiger Bestimmungen von den frühesten Arbeiten von Berzelius bis zur Gegenwart auf eine gemeinsame Grundlage stellte, den wahr- scheinlichen Irrthum jeder Versuchsreihe berechnete, die Resultate zu Mittelwerthen verband und daraus die Atomgewichte ableitete. Auf diese Weise suchte er Werthe zu gewinnen, welche das Mittel aller vertrauenswürdigen Bestimmungen darstellen. Vorliegende Mittheilung enthält nur die Resultate der Berechnungen, deren Methoden und Ausführung einer selbständigen Schrift vorbehalten bleiben. Am Schlusse spricht der Verfasser aus, dass die Erwägungen Mallet's (*diese Berichte* XIV, 706) auch ihn bestimmen, die Prout'sche Hy- pothese als höchst wahrscheinlich begründet anzusehen.

Schertel.

**Chemische Wirkung im magnetischen Felde** von Ira Remsen (*Amer. chem. Journ.* III, No. 3 Sonderabdruck). Wenn man ein flaches, eisernes Gefäss, welches durch Behandlung mit Kalilauge, Salzsäure und Wasser sorgfältig gereinigt ist, um die metallische Oberfläche blozulegen, auf die Pole eines Stahl- oder elektrischen Magneten stellt und mit Kupfersulfatlösung füllt, so scheidet sich das Kupfer rings um die Pole in Wülsten ab, während andere Wülste rechtwinklig zur Verbindungslinie der beiden Pole und in der Richtung der Linien auftreten, welche die äquipotentiellen Oberflächen bezeichnen.

Die Umrisse der Pole treten stets scharf begrenzt hervor, insofern an diesen Stellen ein mehr oder minder breiter Streifen des Eisens vom Kupfer frei geblieben ist.

Berührt nur ein Pol die Platte, so zeigt sich die Berührungsstelle von concentrischen Linien umgeben. — Die Fläche senkrecht über dem oder den Polen ist von einer sehr gleichmässigen Kupferschicht bedeckt. Die Erscheinungen treten nach  $\frac{1}{2}$ —2 Minuten ein.

Gabriel.

**Die Farben von Lösungen der Metalle der Eisen-Kupfergruppe und ihre Beziehungen zu einander** von Th. Bayley (*Chem. soc.* 1881, I, 362). Der Verfasser zieht aus seinen Beobachtungen folgende Schlüsse: Die Farbeffekte einer Nickellösung können durch Mischungen von Eisen- und Kupferlösung, nach verschiebenen Verhältnissen zusammengesetzt, hervorgerufen werden. Eine farblose, undurchsichtige Lösung, ähnlich der *diese Berichte* XIV, 247 beschriebenen Mischung von Eisen-, Kupfer- und Kobaltlösung, erhält man auch aus Nickel, Kupfer und Cobalt. Solche Lösungen lassen in genügender Dicke kein Licht durch; das durch weniger dicke Schichten gedrungene weisse Licht ist aus 2 complementären Strahlenbündeln zusammengesetzt, deren Mitten im Gelb und Indigo liegen. Unter gewissen Umständen bildet das Nickel gelbe, das Kupfer rothe, das Cobalt orangegelbe Lösungen.

Schotten.

**Untersuchungen über die Ueberchlorsäure** von Berthelot (*Compt. rend.* 98, 240). Ueber Darstellung und chemische Eigenschaften der Ueberchlorsäure macht Verfasser Angaben, die im Ganzen mit den älteren Beobachtungen übereinstimmen und sie ergänzen. Es gelang ihm, die wasserfreie Säure  $\text{ClO}_4\text{H}$  krystallisirt zu erhalten. Dieselbe schmilzt, wahrscheinlich noch nicht ganz rein, bei ca.  $15^\circ$ . Calorimetrisch wurde bestimmt: die Lösungswärmen (bei  $19^\circ$ ):

$(\text{ClO}_4\text{H}$  krystallinisch, aq) + 20.3;  $(\text{ClO}_4\text{H} + \text{H}_2\text{O}$  krystallinisch, aq) + 7.7;  $(\text{ClO}_4\text{H} + 2\text{H}_2\text{O}$  flüssig, aq) + 5.3 Cal. und die Neutralisationswärmen:

$(\text{ClO}_4\text{H}$  aq, NaOH aq) + 14.25;  $(\text{ClO}_4\text{H}$  aq,  $\frac{1}{2}$  BaOH aq) + 14.47;  
 $(\text{ClO}_4\text{H}$  aq,  $\text{NH}_3$  aq) + 12.90 Cal.



Ein Ueberschuss der Base bringt keine merkliche Wärmewirkung mehr hervor. Ferner ( $\text{ClO}_4\text{NH}_4$ , aq) — 6.36. Die Lösungswärme der anderen Salze ist schon früher bestimmt. — Bei der Diskussion dieser Zahlen hebt Berthelot besonders den sehr grossen Werth der Lösungswärme der wasserfreien Säure hervor, der beträchtlich grösser ist als in irgend einem analogen Falle. Die Wärmemenge wird grösstentheils bei der Bindung der ersten Moleküle  $\text{H}_2\text{O}$  entwickelt und Berthelot vermuthet, dass die Entstehung einer mehrbasischen Säure angedeutet sei, wie es bei der Ueberjodsäure wahrscheinlich gemacht ist. In den Neutralisationswärmern ist jedoch keine Bestätigung dieser Ansicht zu finden (vgl. J. Thomsen, *diese Berichte* VI, 2). — Der grosse Energieverlust bei der Vereinigung der Ueberchlorsäure mit Wasser steht ohne Zweifel in Zusammenhang mit dem grossen Unterschied in den Eigenschaften der wasserfreien Säure und deren Lösung. Berthelot weist darauf hin, dass die Säure in Lösung durch kein bekanntes Reduktionsmittel angegriffen wird, während sie sich wasserfrei äusserst leicht, sogar explosiv, von selbst zersetzt und stark oxydirend wirkt, wie im einzelnen besprochen wird. Es beträgt die Wärmeentwicklung bei der Zersetzung von  $\text{ClO}_4\text{H}$  (bei deren Berechnung die in einer anderen Arbeit bestimmte Bildungswärme des Kaliumperchlorates [siehe unten] benutzt ist):

wasserfrei	in verdünnter Lösung	wenn gebildet wird
+ 14.9 Cal.	— 4.9 Cal.	Chlor, Sauerstoff und Wasser
+ 2.9 -	0 -	Chlorwasserstoff und Sauerstoff.

Die Zersetzung von  $\text{KClO}_4$  in  $\text{KCl}$  und  $\text{O}_4$  würde Wärmeaufnahme (—7.5 Cal.) erfordern, während die Zersetzung der Chlorate unter Wärmeentwicklung vor sich geht. Die Umwandlung von  $\text{KClO}_4$  in Chlorat und Chlorkalium würde 15.7 Cal. entbinden. Alle diese Unterschiede stehen im Zusammenhang mit der grösseren Stabilität des Perchlorats gegenüber dem Chlorat. — Das Ammoniumperchlorat zersetzt sich beim Erhitzen in die Elemente und Wasser, wobei 38.3 Cal. frei werden.

Horstmann.

**Bildungswärme von Explosivstoffen** von Sarrau und Vieille (*Compt. rend.* 98, 269). Die Verfasser geben folgende Zahlenwerthe für die Wärmeentwicklung bei der Bildung aus den Elementen von einem Formelgewicht folgender Explosivstoffe:

Nitroglycerin $\text{C}_3\text{H}_5(\text{NO}_2)_3\text{O}_3$	= 227 g	94.0 Cal.
Nitromannit $\text{C}_6\text{H}_8(\text{NO}_2)_3\text{O}_6$	= 452 -	161.5 -
Schiessbaumwolle $\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{N}_{11}\text{O}_{42}$	= 1143 -	639.5 -
Kaliumpikrat $\text{C}_6\text{H}_2\text{K}(\text{NO}_2)_3\text{O}$	= 267 -	117.5 -
Ammoniumpikrat $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NH}_4)(\text{NO}_2)_3\text{O}$	= 246 -	80.1 -
Ammoniumnitrat $\text{NO}_3\text{NH}_4$	= 80 -	89.0 -

Horstmann.

**Oxycyanüre von Blei, Cadmium und Quecksilber** von Joannis (*Compt. rend.* 98, 271). Basische Cyanüre wurden dargestellt und auf ihre Bildungswärme untersucht. Horstmann.

**Die Verbrennungswärme des Heptans und Hexahydrotoluols** von W. Louguinine (*Compt. rend.* 98, 274). Der erste der verbrannten Kohlenwasserstoffe stammt aus amerikanischem, der zweite aus kaukasischem Petroleum. Beide sind für den Verfasser von Beilstein dargestellt, gereinigt und analysirt worden. Es fand sich für

Heptan $C_7H_{16}$	Sdpkt. 98.5—99.5	flüssig	1137.4 Cal.
Hexahydrotoluol $C_7H_{14}$	- 101—102	-	1095.0 -

Horstmann.

**Bildungswärme des Kaliumperchlorates** von Berthelot und Vieille (*Compt. rend.* 98, 289). Kaliumperchlorat wurde mit Kalium- oder Ammoniumpikrat gemischt und verbrannt. Da für letztere Verbindungen die Bildungswärme bekannt war (siehe oben), so ergab sich diejenige des Perchlorates, allerdings aus der Differenz sehr grosser Zahlen. Man fand im Mittel  $(KCl, O_4) + 7.5$ , welche Zahl in der oben referirten Arbeit über die Ueberchlorsäure bereits benutzt und diskutirt ist. Horstmann.

**Specifische Wärme und Verdünnungswärme der Ueberchlorsäure** von Berthelot (*Compt. rend.* 98, 291). Zahlenangaben über diesen Gegenstand. Horstmann.

**Ueber die Dampfspannung der Flüssigkeitsgemische** von D. Konowalow (*Ann. Phys. Ch.* N. F. 14, 34). Da die behandelte Frage für die Praxis des chemischen Laboratoriums von grösster Wichtigkeit ist, so möge auf die Resultate der Arbeit hingewiesen sein. Vorfasser hat für Mischungen mit wechselndem Procentgehalt der vier ersten homologen Alkohole und Fettsäuren mit Wasser bei mehreren Temperaturen die Dampfspannung gemessen und findet, dass nach dem Verhalten dieser Mischungen 3 Fälle unterschieden werden können. Die Dampfspannung der Mischung kann erstens bei jeder Zusammensetzung zwischen den Dampfspannungen der beiden Bestandtheile bei gleicher Temperatur liegen, indem sie sich dem arithmetischen Mittel mehr oder weniger nähert (Methyl- und Aethylalkohol, Essigsäure und Propionsäure). Bei der Destillation solcher Gemische muss sich die Zusammensetzung und der Siedepunkt fortwährend ändern, und das Endresultat wiederholter Destillation ist stets, dass die eine Flüssigkeit mit höherer Spannung in den Destillaten, die andere mit kleinerer Spannung in den Rückständen sich ansammelt. — Zweitens kann die Dampfspannung des Gemisches grösser sein, als die Spannung eines jeden Bestandtheils bei derselben Temperatur. Sie erreicht dann bei gewissen Mischungsverhältnissen ein Maximum und das ganze Verhalten wird dem

ähnlich, was man für nicht mischbare Flüssigkeiten beobachtet, wo für jedes Mischungsverhältniss die Spannung gleich ist der Summe der Spannungen der Bestandtheile. (Propylalkohol und Buttersäure. Der Butylalkohol ist nicht mehr in jedem Verhältniss mit Wasser mischbar.) Solche Gemische geben bei wiederholter Destillation ein Destillat, welches bei constanter Temperatur unverändert siedet und die Zusammensetzung des Gemisches mit grösster Spannung (niedrigstem Siedepunkt) besitzt. In dem Rückstand häuft sich je nach der Zusammensetzung der ursprünglichen Mischung der eine oder der andere der beiden Bestandtheile an. Bei einem Versuch mit Buttersäure z. B. begann bei einem Säuregehalt von 17 pCt. das Sieden bei  $99.8^{\circ}$ ; im Destillat waren anfangs 20 später 14 pCt. Säure enthalten und als die Siedetemperatur auf  $100^{\circ}$  gestiegen, bestand der Rückstand aus fast reinem Wasser, trotzdem die Buttersäure bei  $163^{\circ}$  siedet. Das unverändert siedende Destillat enthielt 25 pCt. Säure und destillirte bei  $99.5^{\circ}$  unter gewöhnlichem Druck. Bei einem Säuregehalt von 40 pCt stieg die Temperatur von  $99.6$  auf  $163^{\circ}$  und der Rückstand war reine Buttersäure. — Der dritte Fall zeigte sich allein bei der Ameisensäure. Die Spannung der Mischung geht hier unter die Spannung eines jeden Bestandtheiles herunter und erreicht bei einem gewissen Mischungsverhältniss ein Minimum. Die Mischung, welche dieses Spannkraftminimum zeigt, muss ebenfalls, wie bei dem Maximum, mit unveränderter Zusammensetzung bei constanter Temperatur überdestilliren (Ameisensäure und Wasser bei einem Säuregehalt von 77.5 pCt. bei  $107.1^{\circ}$  nach Roscoe's Versuchen). Bei der Destillation bleibt aber im Falle des Minimums der Spannkraft die constant siedende Mischung im Rückstand, während der eine oder der andere Bestandtheil, je nach der Zusammensetzung der ursprünglichen Mischung, in den ersten Destillaten sich anhäuft. — Die Zusammensetzung der Mischungen, für welche die Spannkraft ein Maximum oder ein Minimum hat, ändert sich mit der Temperatur, folglich auch die Zusammensetzung der constant siedenden Mischungen. Es wird dadurch von neuem bestätigt, dass dieselben nicht eigentliche chemische Verbindungen nach festen Molekulargewichtsverhältnissen sind.

Horstmann.

### Anorganische Chemie.

Darstellung von Sulfurylchlorid, ein Beitrag zur Lehre von der Katalyse, von H. Schulze (*Journ. pr. Chem.* 24, 168—183). Die weitere Untersuchung der auf S. 989 dieser Berichte mitgetheilten Reaktion zwischen Schwefligsäure und Chlor bei Gegenwart

von Camphor hat ergeben, dass durch abwechselndes Einleiten von Schwefligsäure und Chlor in 5 g Camphor die Gesamtmenge des entstehenden Gemisches von Camphor und Sulfurylchlorid bis 471.9 g gesteigert werden kann. Hierbei findet anfänglich eine Steigerung der Ausbeute an Sulfurylchlorid statt, bis dieselbe bei dem Verhältniss des letztern zum Camphor 55:1 ein Maximum erreicht, um von da ab wieder bis auf 0 zu sinken, was mit dem Verhältniss 100:1 eintritt. Dabei ist zu beachten, dass Sulfurylchlorid für sich nicht im Stande ist, die Verbindung von Schwefligsäure und Chlor zu vermitteln. Eine ähnliche Wirkung wie beim Japan- und Borneocamphor wurde auch bei der Essigsäure und Ameisensäure beobachtet. Diese werden jedoch zum Unterschied vom Camphor selber bei dem Process etwas angegriffen. — Die Wirkung des Camphors kennzeichnet sich ganz als unter den Begriff der katalytischen fallend, d. h. gestattet bisher keine Erklärung. Freilich vermag der Camphor, sowie die Essigsäure sehr viel Schwefligsäure zu lösen. (1 Gewichtstheil Camphor löst unter 725 mm Druck 0.880 Gewichtstheile, Eisessig bei 0° das 0.961 fache, Ameisensäure das 0.821 fache ihres Gewichts.) Jedoch die in dieser Lösung gegebene Möglichkeit, die Schwefligsäure im flüssigen Zustaud dem Chlor darzubieten, allein erklärt die Wirkung jener Substanzen nicht, da reine verflüssigte Schwefligsäure durch Chlor nicht angegriffen wird. Ebenso wenig vermögen andere gute Lösungsmittel der Schwefligsäure, z. B. Aceton, welches bei 0° das 2.07 fache seines Gewichts davon aufzunehmen vermag, sowie Sulfurylchlorid und Schwefelsäureanhydrid, worin sich Schwefligsäure in beträchtlicher Masse löst, die Bildung des Sulfurylchlorids zu vermitteln.

Um eine gute Ausbeute von Sulfurylchlorid zu erhalten, ist es zweckmässig, in den gekühlten Camphor so lange abwechselnd Schwefligsäure und Chlor einzuleiten, bis die doppelte Menge des Camphors an Sulfurylchlorid entstanden ist, um dann beide Gase gleichzeitig eintreten zu lassen. Bei hinreichend hoher Flüssigkeitssäule werden dieselben auch bei raschem Strome vollständig verschluckt. Der bei vorsichtiger Arbeit unverändert bleibende Camphor lässt sich durch Rectification bei möglichst niedriger Temperatur aus dem Produkt entfernen.

Mylles.

Ueber die Existenz eines neuen metallischen Elements, des Aktiniums, im Zink des Handels von T. L. Phipson (*Compt. rend.* 98, 387). Der Verfasser hat in mehreren Veröffentlichungen die Beobachtung mitgeteilt, dass ein Zinkweiss (Schwefelzink), welches durch Fällung einer Zinklösung mit Schwefelbarium und darauf folgende Erhitzung zum Glühen gewonnen wird, zuweilen die Eigenschaft besitzt, im direkten Sonnenlicht schwarz, im Dunkeln wieder weiss zu werden. Diese Erscheinung beruht auf einem im Licht stattfindenden Reduktionsprocess wie es scheint. Unter Glas und im

zerstreuten Tageslicht findet die Schwärzung nicht statt. Aus seinen zur Aufklärung dieser Erscheinung angestellten Versuchen schliesst der Verfasser, dass ein noch unbekanntes Element, welches er Aktinium zu nennen vorschlägt, die Ursache sei. Seine Beweisführung ist in den Originalen (*Chem. News* 43, 283, 44, 51, 73) nachzulesen.

Mylius.

Nach *Chem. News* 44, 138 ist es dem Entdecker jetzt auch gelungen, das Oxyd und Sulfid des neuen Metalls abzuscheiden. Er erhält das erstere aus dem erwähnten Zinkweiss, indem er einen Weg befolgt, welcher auch zur Abscheidung von Cadmium führen würde, da er die Löslichkeit des Oxydes in Säuren, die Löslichkeit des Hydrates in Ammoniak und die Unlöslichkeit in Natronlauge benutzt. Die bisher mitgetheilten Eigenschaften des Oxydes und Oxydhydrates sind ungefähr die der analogen Cadmiumverbindung, ebenso diejenigen des Sulfids. Letzteres, von dem 4 pCt. in der erwähnten Farbe vorkommen, schwärzt sich jedoch im direkten Sonnenlicht.

Mylius.

Ueber die Sulfide des Kupfers von Spencer Umfreville Pickering (*Chem. Soc.* 1881, I. 401). Kupfersulfid verschiedener Darstellung wurde unter Erwärmung einem Strome trockenen gereinigten Wasserstoffes ausgesetzt. Bei 200° C. begann die Entbindung von Schwefelwasserstoff; unter Steigerung der Temperatur bis auf 265 gelang es, das Kupfersulfid völlig in Kupfersulfür umzuwandeln. Ist dieser Punkt erreicht, so vermag weitere Temperaturerhöhung zunächst keine weitere Reduktion zu bewirken; erst bei etwa 600° beginnt eine Entbindung von Schwefelwasserstoff und das Sulfür wird nun vollständig in metallisches Kupfer übergeführt. Die Wirkung des Wasserstoffes ist eine sehr langsame: 0.1 g  $\text{Cu}_2\text{S}$  brauchte durchschnittlich 5 Stunden zur Vollendung der Reduktion. — Im Strome von Kohlensäure begann und vollendete sich die Reduktion des Sulfides zu Sulfür bei 130—150° unter Bildung von schwefliger Säure. Weitere Steigerung der Temperatur bis 200° war ohne Wirkung auf das Sulfür; erst bei ungefähr 230° erfolgte erneutes Auftreten von schwefliger Säure und die Reduktion zu metallischem Kupfer wurde vollendet durch längeres Erhitzen auf 300—350°. Wird Kupfersulfid in einem indifferenten Gase genügend hoch erhitzt, so giebt es Schwefel ab und wird allmählich zu Sulfür. — Das Kupfersulfid erfährt sonach unter dem Einflusse von drei verschiedenen Agentien eine Abspaltung des Schwefels. Diese Abspaltung vollzieht sich aber in zwei scharf getrennten Phasen bei weit verschiedenen Temperaturen. Verfasser glaubt hieraus schliessen zu müssen, dass ein Molekül Kupfersulfid zwei Atome Schwefel enthalte und dass demselben also die Formel  $\text{Cu}_2\text{S}_2$  zukomme.

Schertel.

Ueber das Decipium und das Samarium von Delafontaine (*Compt. rend.* 93, 63). Im Jahre 1878 hat Verfasser ein aus dem

Samarskit dargestelltes neues Metall beschrieben, das Decipium, dessen Sauerstoffverbindung, die Decipinerde, das Aequivalent von ca. 122 besass. Es hat sich aber herausgestellt, dass die Decipinerde ein Gemenge von wenigstens zwei Erden ist, die durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Sulfate in Glaubersalzlösung getrennt werden können. Die eine mit dem Aequivalent von circa 130 scheint kein Absorptionsspectrum zu geben und Verfasser behält für dieses Metall den Namen Decipium bei, die andere, welches ein viel kleineres Aequivalentgewicht besitzt (unter 117) und welche das vom Verfasser früher beschriebene Absorptionsspectrum liefert, ist das Oxyd des von Lecoq entdeckten Samarium. Die von Marignac im Samarskit aufgefundene Erde Y- $\beta$  hält Verfasser für Samariumoxyd, Y- $\alpha$  für ein Gemenge von Decipium- und Terbiumoxyd. Pinner.

Ueber die Zusammensetzung der hydroschwefligen Säure und ihres Natriumsalzes von A. Bernthsen (*Compt. rend.* 98, 74). Herr Bernthsen sucht nachzuweisen, dass trotz der Entgegnung von Schützenberger (*vergl. diese Berichte* XIV, 1199) seine Auffassung, dass hydroschwefligsaures Natron  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  und nicht  $\text{NaHSO}_2$  zusammengesetzt sei, die richtige sei. Darauf erwidert Herr Schützenberger in dem nächsten Heft der *Compt. rend.* (S. 151), dass nach dem Reduktionsvermögen der hydroschwefligen Säure die von ihm vertheidigte Formel der Säure  $= \text{H}_2\text{SO}_2$  und ihres Natriumsalzes  $= \text{NaHSO}_2$  die einzig mögliche sei. Pinner.

Einwirkung des Bleisuperoxyds auf die Alkalijodide von A. Ditte (*Compt. rend.* 98, 64). Bleisuperoxyd zersetzt eine selbst sehr verdünnte Lösung von Jodkalium unter Jodausscheidung und Bildung von Bleioxyjodid  $2(\text{PbJ}_2 \cdot \text{PbO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ , welches auch aus Bleioxyd und Jodkalium erhalten werden kann, wie Verfasser früher gezeigt hat. Allein diese einfache Umsetzung erfolgt nur, wenn man bei Luftabschluss das Bleisuperoxyd auf das Jodkalium wirken lässt. Lässt man dagegen die Mischung an der Luft stehen, so scheiden sich durch Kohlensäureanziehung schwach gelbliche Nadeln der Verbindung  $\text{PbJ}_2 \cdot \text{PbO} \cdot \text{K}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$  aus, welche beim Erhitzen wasserfrei werden, dann zu einer braunen Flüssigkeit schmelzen und beim Erkalten zu einer gelben Masse erstarren und durch verdünnte Säuren unter Kohlensäureentwicklung und Bildung von Jodblei zersetzt werden. Dieselben Krystalle erhält man augenblicklich, wenn man in das Gemisch einige Kohlensäureblasen einleitet oder zu demselben einige Tropfen Kaliumcarbonatlösung hinzufügt. Setzt man jedoch mehr Kaliumcarbonat hinzu, so scheidet sich ein anderes Salz  $2(\text{PbJ}_2 \cdot \text{PbO}) \cdot 3\text{K}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$  in schönen Krystallen aus. Leitet man in ein Gemenge von Bleisuperoxyd und überschüssigem Jodkalium Kohlensäure, so scheidet sich entweder das Bleikalium-

jodid,  $\text{PbJ}_2 \cdot 2\text{KJ} + 4\text{H}_2\text{O}$ , in schönen glänzenden Nadeln oder das durch Wasser zersetzbare Salz,  $\text{PbJ}_2 \cdot 2\text{KJ} \cdot \text{K}_2\text{CO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ , aus. Endlich entsteht auf Zusatz von Bleisuperoxyd zu einem Gemenge von Jodkalium und überschüssigem Kaliumbicarbonat neben Jod Bleikaliumcarbonat  $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{K}_2\text{CO}_3$  als Krystallpulver. In dieses Salz verwandeln sich auch die vorher erwähnten Verbindungen, wenn sie mit überschüssigem Alkalibicarbonat versetzt werden.

Pinner.

Beiträge zur Chemie der Chromammoniumverbindungen von Odin Christensen (*Journ. prakt. Chem.* (2) 24, 74). Diese Arbeit bildet die Fortsetzung des in diesen Berichten XIV, 251 auszugsweise mitgetheilten. — Xanthochromverbindungen: Zur Darstellung der Xanthosalze sind die Roseosalze die unumgänglichen Zwischenglieder. Xanthochromchlorid:  $(\text{NO}_2)_2, \text{Cr}_2, 10\text{NH}_3, \text{Cl}_4$ . 20 g Chloropurpureochromchlorid werden mit 300 ccm warmem Wasser, das etwa 20 Tropfen verdünnter Salpetersäure enthält, rasch zum Kochen gebracht und unter stetem Umrühren und zeitweiliger Zugabe einiger Tropfen verdünnter Salpetersäure so lange im Kochen erhalten, bis fast alles gelöst ist. Man lässt langsam erkalten, behandelt die kleine Menge ausgeschiedenen Purpureosalzes auf die bereits beschriebene Weise und filtrirt nach dem Abkühlen die vereinigten Lösungen, welche die charakteristische gelbrothe Farbe des Roseosalzes besitzen. Zu diesen werden in einem Becherglase 40—50 g reines salpetrigsaures Natron und 25 ccm verdünnte (12 pCt.) Salzsäure gegeben; nach kurzem Umrühren mit dem Glasstabe scheidet sich ein gelbes krystallinisches Salz aus, welches man — wegen fortdauernder Gasentwicklung nur unvollkommen — absetzen lässt, decantirt und rasch auf das Filter bringt, um die zersetzende Einwirkung der freien Säure in der Mutterlauge zu beschränken. Der Niederschlag wird auf dem Filter zuerst mit kaltem Wasser, bis das Filtrat durch Natriumdithionat fast vollständig gefällt wird, dann mit Weingeist gewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, oder zur völligen Reinigung auf dem Filter mit kaltem Wasser gelöst, in ziemlich starke Salmiaklösung filtrirt und das gefällte reine Xanthochromchlorid mit Wasser und Weingeist gewaschen. Das reine Salz ist ein gelbes, unter dem Mikroskope in Oktaedern, häufig auch in prismatischen Formen erscheinendes Pulver, in Wasser leichter als Roseosalz, schwerer als Purpureosalz löslich. Im diffusen Lichte oder beim Kochen wird die Lösung unter Abscheidung von Chromoxydhydrat rasch zersetzt; schwache Säuren treiben in der Kälte allmählich, beim Erwärmen sofort salpetrige Säure aus; durch Kochen mit verdünnter Salzsäure wird Xanthochromchlorid im Chloropurpureochromchlorid verwandelt. Natronlauge löst das Xanthochlorid mit gelber Farbe. Die bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich beständige, vielleicht



Xanthochromhydrat enthaltende, Lösung wird beim Erwärmen allmählich unter Entbindung von Ammoniak und Ausscheidung von Chromoxyhydrat zersetzt. In concentrirter Ammoniaklösung (specifisches Gewicht 0.91) löst sich das Xanthochlorid bei gelindem Erwärmen ohne Farbenänderung; die rasch abgekühlte Lösung scheidet unverändertes Chlorid aus; durch kurzes Kochen wird die Lösung roth. Das trockne Salz verträgt Erwärmen bis 100°. Kieselfluorwasserstoff fällt das Salz nicht, sondern zersetzt es; Ferro- und Ferridcyankalium erzeugen keine Niederschläge. — Die meisten Xanthochromsalze werden dargestellt, indem man das Xanthochlorid auf dem Filter durch kaltes Wasser in eine gesättigte Lösung überführt und in eine starke Lösung des entsprechenden Kali- oder Ammoniaksalzes einfiltrirt, den entweder sofort oder nach kurzem Umrühren abgeschiedenen Niederschlag auf ein Filter bringt und erst mit kaltem Wasser, dann mit Weingeist aussüsst.

Xanthochrombromid,  $(\text{NO}_2)_2, \text{Cr}_2 10\text{NH}_3, \text{Br}_4$ , ein gelbes krystallinisches, dem Chloride nach Ansehen und chemischen Eigenschaften sehr ähnliches Pulver. — Xanthochromjodid,  $(\text{NO}_2)_2, \text{Cr}_2 10\text{NH}_3, \text{J}_4$ , rothes krystallinisches Pulver, unter dem Mikroskope schöne Oktaëder; in Wasser ziemlich schwer löslich. — Xanthochromnitrat,  $(\text{NO}_2)_2, \text{Cr}_2 10\text{NH}_3, (\text{NO}_3)_4$ , entweder durch Einfiltriren der Xanthochloridlösung in ziemlich concentrirte Kalinitratlösung (nicht Ammoniumnitrat) dargestellt oder auf direktem Wege, indem man die nach oben beschriebener Methode aus Chloropurpleochromchlorid bereitete Lösung von Roseochromchlorid mit dem halben bis gleichen Volumen verdünnter Salpetersäure und reinem salpetrigsaurem Natron in kleinen Stücken versetzt, so dass rubige Gasentwicklung eintritt, von dem ausgeschiedenen Nitrate nach einigen Minuten die Flüssigkeit abgiesst und durch Waschen mit Wasser das beigemengte leichter lösliche Roseosalz entfernt. Wenn das Filtrat durch überschüssiges Natriumdithionat vollkommen gefällt wird, wird der Niederschlag in Wasser gelöst und in concentrirte Ammoniumnitratlösung filtrirt, wodurch reines Nitrat sich ausscheidet. Das Xanthochromnitrat bildet ein schönes, gelbes, unter dem Mikroskope scharf entwickelte Oktaëder zeigendes Pulver, welches zur Lösung etwa 150 Theile Wasser bedarf. Besonders schön wird es erhalten, wenn es unter mässigem Erwärmen in concentrirtem Ammoniak gelöst und durch rasches Erkalten zum Ausscheiden gebracht wird. — Xanthochromsulfat,  $(\text{NO}_2)_2, \text{Cr}_2 10\text{NH}_3, (\text{SO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , wird erhalten, indem man äquivalente Mengen Xanthochlorid und Silbersulfat mit wenig Wasser im Porcellanmörser zusammenreibt; die Reaction ist nach kurzer Frist vollendet. Man filtrirt vom Chlorsilber ab, fällt das Filtrat mit Weingeist und wäscht den Niederschlag auf dem Filter mit Weingeist aus. Die Operation muss mit Ausschluss



des Lichtes vollzogen werden. Auch durch genaues Neutralisiren des Xanthochromhydrates oder des Carbonates mit Schwefelsäure und Füllen mit Weingeist wird das Xanthosulfat gewonnen. Es ist ein gelbes, krystallinisches Pulver, in Wasser und in Ammoniumsulfat löslich. Bei  $100^{\circ}$  verliert es das Krystallwasser und erfährt zugleich weiter gehende Zersetzung. — Xanthochromdithionat,  $(\text{NO}_2)_2, \text{Cr}_2 10\text{NH}_3, (\text{S}_2\text{O}_6)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , gelbes, krystallisches Salz in meist unvollkommen entwickelten Prismen erscheinend, in kaltem Wasser unlöslich. — Xanthochromchromat,  $(\text{NO}_2)_2, \text{Cr}_2 10\text{NH}_3, (\text{CrO}_4)_2$ , gelbes, krystallisches, in Wasser schwer lösliches Pulver, beim Erhitzen über der Lampe wie Schiesspulver verpuffend. — Xanthochrombichromat,  $(\text{NO}_2)_2, \text{Cr}_2 10\text{NH}_3, (\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$ , gelbes, glänzendes, blättriges, dem krystallisirten Jodblei ähnliches, in Wasser schwer lösliches Salz, beim Erhitzen verpuffend. — Xanthochromplatinchlorid,  $(\text{NO}_2)_2, \text{Cr}_2 10\text{NH}_3 \cdot \text{Cl}_4 \cdot (\text{PtCl}_4)_2$ ; durch Fällung von Chlorid oder Nitrat mit Wasserstoffplatinchlorid als gelber, unter dem Mikroskope lange gezahnte Prismen zeigender Niederschlag gewonnen. In reinem Wasser unlöslich, wird es von Salzsäure haltendem beim Erwärmen leicht, unter Bildung eines neuen Doppelsalzes, gelöst. Bei raschem Erhitzen im Tiegel zersetzt es sich unter schwacher Feuererscheinung. — Xanthochromquecksilberchlorid,  $(\text{NO}_2)_2, \text{Cr}_2 10\text{NH}_3 \cdot \text{Cl}_4 \cdot 4\text{HgCl}_2$ , wird durch Fällen des Chlorids oder Nitrates mit überschüssigem Natriumquecksilberchlorid erhalten und bildet gelbrothe nadelförmige Krystalle, die beim Stehen mit Wasser zersetzt werden. — Xanthochromcarbonat,  $(\text{NO}_2)_2, \text{Cr}_2 10\text{NH}_3 \cdot (\text{CO}_3)_2$ . Wird Xanthochlorid mit überschüssigem kohlen-saurem Silberoxyd und wenig Wasser einige Minuten unter starkem Umrühren behandelt und die Mischung filtrirt, so erhält man ein chlorfreies Filtrat, welches bei Zusatz von Weingeist einen gelben Niederschlag giebt, der mit Weingeist gewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet wird. Der Niederschlag ist in Wasser leicht löslich; die Lösung fällt Metallsalze unter Bildung des entsprechenden Metallcarbonates und des Xanthosalzes der im Metallsalze enthaltenen Säure. Beim Trocknen, manchmal schon auf dem Filter erfährt das Carbonat leicht Zersetzung; beim Erhitzen verpufft es. — Xanthochromhydrat wird durch Zusammenreiben von Xanthochromchlorid mit frisch gefälltem Silberoxyd dargestellt. Das Filtrat ist alkalisch und fällt Metalloxyde; da das Xanthochlorid in Chlorkalium und Chlorammonium unlöslich ist, so macht das Xanthochromhydrat aus diesen Salzen Kalihydrat oder Ammoniak frei.

Verfasser spricht sich am Schlusse seiner Abhandlung dahin aus, dass die Xanthochromverbindungen als Nitropurpureosalze zu betrachten seien, in welchen die salpetrige Säure denselben Platz einnimmt, wie die am stärksten gebundenen Chloratome in den Chloropurpureo-

salzen. Dafür spreche die Beständigkeit bei 100° C., die Löslichkeit in concentrirtem Ammoniakwasser ohne Zersetzung zu erleiden, das Verhalten gegen Wasserstoffplatinchlorid. Wenn auch die Xanthochromverbindungen gegen verdünnte Säuren unbeständiger sind als die entsprechenden Kobaltverbindungen, so sei das durch die bekannte starke Affinität der salpetrigen Säure zum Kobalt genugsam erklärt.

Schertel.

Ueber Doppelverbindungen des Chromoxalates von F. W. Clarke (*American Chem. Journ.* 3, 197). Durch Mischen concentrirter Lösungen von Chlorbarium und Kaliumchromoxalat wurden dunkelgrüne, seidenglänzende, aus heissem Wasser leicht umkrystallisirbare Nadeln des Salzes  $\text{Cr}_2\text{Ba}_3\text{C}_{12}\text{O}_{24} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  erhalten. Die beiden von Rees-Reece dargestellten Bariumchromoxalate enthalten 12 und 18 Atome Krystallwasser (*Compt. rend.* 21, 1116). Bei dem Versuche das entsprechende Strontiumchromoxalat zu gewinnen, bekam Verfasser nur Mischungen der Salze mit 12 und 6 Atomen Wasser. Aus den vereinigten Mutterlaugen dieser Strontiumsalze erhielt er durch Concentriren eine dunkelgrüne fast schwarze Krystallkruste eines neuen Salzes  $\text{Cr}_2\text{Sr}_2\text{K}_2\text{C}_{12}\text{O}_{24}$  mit 11 oder 12 Atomen Krystallwasser. Durch Auflösen äquivalenter Mengen von Bariumchromoxalat und Kalisalz in heissem Wasser wurden blaugrüne Nadeln des Salzes,  $\text{Cr}_2\text{Ba}_2\text{K}_2\text{C}_{12}\text{O}_{24}$ , mit 5 oder 6 Atomen Krystallwasser gewonnen. Verfasser betrachtet diese Verbindungen als Salze einer schwachen Säure,  $\text{H}_6\text{Cr}_2\text{C}_{12}\text{O}_{24}$ .

Schertel.

Ueber das Molekulargewicht des Fluorwasserstoffs von J. W. Mallet (*Americ. Chem. Journ.* 3, 189). Gore (*Philos. Trans.* 1869, diese Berichte II, 62) hat ermittelt, dass dem Fluorwasserstoffe bei nahezu 100° C. die Molekularformel  $\text{HF}$  zukomme. Verfasser bestimmte die Dampfdichte der wasserfreien Säure bei einer dem Siedepunkte (19.5° C.) näherliegenden Temperatur, bei 25° C., und bediente sich dabei einer aus reinem Kryolith mit Schwefelsäuremonohydrat entwickelten Säure, mit welcher eine mehr als 4 L fassende, mit einer dünnen Paraffinschicht sorgfältig ausgekleidete und mit paraffingetränktem Korke verschlossene Flasche gefüllt wurde. Ebenso waren die Zuleitungsröhren gegen den Angriff der Säure geschützt. Der erste Versuch ergab das Gewicht eines Liters Fluorwasserstoffgas bei 0° und 760 mm Druck im Vacuum = 1.885 g, woraus sich das spec. Gew. (Wasserstoff = 1) zu 21.06 und das Molekulargewicht zu 42.12 berechnet. Die Prüfung des Gases auf Reinheit ergab, dass demselben etwas Phosphorpentafluorid beigemengt war, von dem zum Trocknen eingeschalteten Phosphorsäureanhydrid stammend. Beim zweiten Versuche wurde dieses fortgelassen und das Gewicht von 1 L Dampf = 1.759 g, das spec. Gew. auf Wasserstoff bezogen = 19.66, das Molekulargewicht = 39.32 gefunden. Die Säure war in beiden

Fällen frei von Silicium, Blei, Schwefelsäure und schwefliger Säure und nachdem das Paraffin durch Lösen entfernt war, erschien auch das Glasgefäß unangegriffen. Verfasser hält sonach für erwiesen, dass dem Moleküle Fluorwasserstoff bei 30° C. die Formel  $H_2F_2$  zukomme und dass das Fluor nicht nur als einatomiges, sondern auch als dreiatomiges Element auftrete in dem mit zwei freien Affinitäten ausgerüstetem Doppelatome  $-F=F-$ . Am Schlusse giebt der Verfasser die Formeln einiger Fluordoppelsalze und Verbindungen von Fluoriden mit Sauerstoffsalzen, welche unter Annahme solcher Doppelatome construiert sind.

Schertel.

Ueber die Ausdehnung des festen Natriums durch Wärme von G. de Lucchi (*Gazz. chim.* XI, 256, Ref.). Der Ausdehnungscoefficient des Natriums wurde bei 0° 0.00014178, bei 80° 0.00036360 gefunden.

Myllus.

Proprietà termiche notevoli di alcuni ioduri doppi di M. Belloti e R. Romanese (*Gazz. chim.* 1881, 256 Ref. aus *Atti del Reale Istituto Veneto* 1879—1880). Von dem gelben Niederschlage, welcher durch Jodkaliumquecksilberjodidlösung in Silbernitrat hervorgerufen wird, ist bekannt, dass er, unter Wasser erwärmt, roth wird und von dem rothen Niederschlag, welcher beim Eingiessen einer Lösung von Schwefligsäure und Kupfersulfat in eine warme Lösung von Quecksilberjodid und Jodkalium entsteht, dass er bei 70° chokoladebraun wird. Beim Erkalten nehmen beide Niederschläge ihre ursprüngliche Farbe wieder an. Nach Willm und Caventou hat der erste Niederschlag die Zusammensetzung  $HgJ_2 \cdot (AgJ)_2$  oder  $HgJ_2 \cdot (AgJ)_3$ , der zweite  $HgJ_2 \cdot Cu_2J_2$ , und die Farbenänderung ist durch eine „Veränderung der Struktur“ bedingt. Es wurden nun die Verbindungen  $HgJ_2 \cdot (AgJ)_2$  und  $HgJ_2 \cdot (AgJ)_3$  durch Mischen ihrer Bestandtheile nach Verhältniss der Molekulargewichte dargestellt. Sie zeigten die erwähnte Farbenänderung ebenfalls. Durch Studium der Ausdehnungscoefficienten, der specifischen Wärme, der Umbildungstemperatur dieser Verbindungen sowohl als der analogen aus Quecksilberjodid und Kupferjodür haben die Verfasser nach dem Referate der *Gazz. chim.* nachgewiesen, dass jener Farbwechsel durch eine „Modifikation der Struktur, analog der Schmelzung und dem Erstarren“ verursacht wird.

Myllus.

Ueber die Kobaltamine von Porumbaru (*Compt. rend.* 93, 342). Erhitzt man das saure Pyrophosphat des Roseokobaltamins  $(P_2O_5)_2 \cdot Co_2O_3 \cdot (NH_3)_{10} \cdot H_2O + 26H_2O$  oder das neutrale Salz  $(P_2O_5)_3 \cdot [Co_2O_3 \cdot (NH_3)_{10}]_2 + 11H_2O$  mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 175°, so spaltet sich Ammoniak ab, und man erhält ein blaues, in rechtwinkligen Platten krystallisirendes Phosphat  $P_2O_5 \cdot Co_2O_3 \cdot (NH_3)_4$ , welches mit Salzsäure Kobaltchlorid und

Luteokobaltchlorid giebt, so dass das Salz eine Verbindung von Kobaltphosphat und Luteokobaltphosphat sein und für dasselbe die erwähnte Formel verdreifacht werden muss. Erhitzt man aber die Rosekobaltpyrophosphate auf  $225^{\circ}$ , so erhält man violette Krystalle von der Zusammensetzung  $P_2O_5 \cdot (CoO)_2 \cdot (NH_4)_2O + 2H_2O$ . Es ist demnach durch das Ammoniak unter Bildung von Stickstoff eine Reduktion des Kobaltoxyds zu Oxydul eingetreten. Das violette Salz löst sich in kalter Salzsäure und wird daraus durch Ammoniak gefällt, durch überschüssiges Ammoniak aber wieder gelöst und absorbiert alsdann Sauerstoff aus der Luft. Auf Zusatz von Alkohol zu der Lösung fällt ein braunes, durch Wasser unter Sauerstoffentwicklung sich zersetzendes Pulver nieder, welches  $P_2O_5 \cdot Co_2O_4 \cdot (NH_3)_{10}$  zusammengesetzt ist, durch Wasser in  $P_2O_5 \cdot Co_2O_3 \cdot (NH_3)_{10}$  und beim Erhitzen mit Wasser in ein blaues Doppelsalz von Kobaltphosphat und Rosekobaltphosphat  $(P_2O_5)_2 \cdot Co_2O_3 \cdot (NH_3)_6$  übergeht. — Das Pyrophosphat des Luteokobaltamins verhält sich wie das Roseosalz. Das von Braun in den *Ann.* 125, 189 beschriebene Salz  $3(Co_2O_3 \cdot 12NH_3) + 5P_2O_5 + 40H_2O$  hat Verfasser nochmals der Analyse unterworfen und seine Zusammensetzung  $= 2P_2O_5 \cdot Co_2O_3 \cdot 12NH_3 \cdot H_2O + 6H_2O$  gefunden.

Pinner.

Ueber die Löslichkeit des Silbers bei Gegenwart von Alkalijodüren von A. Ditte (*Compt. rend.* 98, 415). Das Silber wird beim Liegen an der Luft durch den Sauerstoff nicht angegriffen, weil die Wärmetönung bei der Oxydation des Silbers sehr gering ist (3.5 Cal.). Wenn aber zugleich Jodkalium zugegen ist, so muss, weil nach der Gleichung

$$\frac{1}{2}Ag_2O \text{ (fest)} + KJ \text{ (gelöst)} = KHO \text{ (gelöst)} + AgJ \text{ (fest)} + 18.4 \text{ Cal.}$$

die Umsetzung des Silberoxyds zu Jodsilber unter kräftiger Wärmeentwicklung stattfindet, die Oxydation des Silbers durch den Luft-sauerstoff erfolgen. In der That bedeckt sich ein Silberblatt, das man in verdünnte Jodkaliumlösung legt, allmählich mit Jodsilberkrystallen und geht schliesslich vollständig in Jodsilber über. In concentrirter Jodkaliumlösung löst sich Silber nach und nach auf und auf Zusatz von Wasser entsteht alsdann ein reichlicher Niederschlag von Jodsilber. Dieselben Erscheinungen treten bei Anwendung von Jodnatrium ein. Auch wenn man Silber in geschmolzenes Jodkalium bringt, löst es sich auf. Wie Silber verhält sich Quecksilber, dagegen wird Gold unter den besprochenen Bedingungen nicht angegriffen.

Pinner.

Ueber das Vorkommen der Borsäure in den Salzseen und den natürlichen Salzwässern von Dieulafait (*Compt. rend.* 98, 224). Verfasser bringt neue Thatsachen zur Stütze der von ihm in den *Ann. de Chim. et de Phys.* (t. 12) entwickelten Theorien über die Entstehung der Borsäure bei und gelangt zu dem Schluss, dass die

in den Sedimentschichten vorkommende Borsäure, welche stets mit Salzen vereint sich findet, desselben Ursprungs ist wie diese, d. h. durch freiwillige Verdunstung früherer Meere bei gewöhnlicher Temperatur entstanden ist. Pinner.

Ueber die Einwirkung des Sauerstoffs auf Quecksilber bei gewöhnlicher Temperatur von E. A magat (*Compt. rend.* 98, 308). Verfasser wiederholt seine bereits früher gemachte Beobachtung, dass entgegen der jetzt geltenden Meinung, Quecksilber und Sauerstoff, beide in völlig reinem und trockenem Zustande, bei gewöhnlicher Temperatur ohne jegliche Wirkung auf einander sind. Pinner.

Ein Beitrag zur Kenntniss der in der Wackenroder'schen Lösung enthaltenen Polythionsäuren von Th. Curtius [*Journ. pr. Chem.* (2) 24, 225]. — Während Takamatsu und Smith (*diese Berichte* XIII, 1976; *Ann. Chem.* 207, 68) durch Neutralisation der Wackenroder'schen Lösung mit ätzenden und kohlen-sauren Alkalien niemals tetrathionsaure Salze, sondern nur Produkte völligen Zerfalles des Pentathionsäuremoleküles erhalten konnten, fand der Verfasser, dass durch Neutralisation der noch ungeklärten Wackenroder'schen Flüssigkeit mit frisch gefälltem kohlen-saurem Baryt die Pentathionsäure quantitativ in Tetrathionsäure übergehe nach der Gleichung:  $H_2S_5O_6 + BaCO_3 = BaS_4O_6 + S + H_2O + CO_2$ . Die analytischen Belege hierfür werden gegeben. War die klare Wackenroder'sche Lösung mit Baryumcarbonat gesättigt worden, so löst sich der ausgeschiedene Schwefel beim Stehen oder Kochen nicht wieder, während nach Takamatsu und Smith nach Neutralisation mit Alkalien Wiederauflösung des Schwefels eintrat. Beim Stehen in gewöhnlicher Temperatur trübt sich die Lösung des Baryumtetrathionates, wird sauer und klärt sich nach Ausscheidung reichlicher Mengen von Baryumsalz und Schwefel. Filtrirt man von dem Bodensatz ab, so wiederholen sich Trübung und Ausscheidungen mehrere Male, bis zuletzt die Basis aus der Lösung verschwunden ist. Während die erste Ausscheidung aus unterschwefligsaurem Baryt mit nur wenig schwefelsaurem Baryt und Schwefel besteht, nehmen diese beiden letzteren Bestandtheile in den folgenden Ausscheidungen an Menge zu, bis (nach 8 Monaten) die letzte nur noch aus Baryumsulfat und Schwefel bestand und die Lösung nur freie schweflige Säure enthielt. Die Spaltung des Baryumtetrathionates geschieht unter Aufnahme der Elemente des Wassers:  $BaS_4O_6 + H_2O = BaS_2O_3 + H_2S_2O_3 + O$ . Das Sauerstoffatom wirkt oxydirend auf das aus der unterschwefligen Säure sich abspaltende Schwefeldioxyd. Die Umwandlung der Tetrathionsäure in unterschweflige Säure tritt sofort ein, wenn die Lösung des reinen Baryumtetrathionates mit starkem Alkohol versetzt wird; grosse Mengen eines flockigen Niederschlages von unterschwefligsaurem

Baryt werden dadurch ausgeschieden. — Weil die mit Baryumcarbonat gesättigte Wackenroder'sche Lösung weder concentrirt werden kann, noch auf Zusatz von Alkohol tetrathionsaures Salz ausscheidet, so vermuthet Verfasser, dass die beiden Tetrathionsäuren nicht identisch sind. Zur Darstellung des Zinksalzes wurde ein Teil der Wackenroder'schen Lösung mit Zinkcarbonat neutralisirt, mit dem gleichen Volum freier Säure versetzt und die filtrirte saure Lösung erst bei gelinder Temperatur auf dem Wasserbade dann im Vacuum eingengt. Es krystallisirt ein weisses nicht zerfliessliches Salz, welches ohne Rückstand in Wasser löslich ist. Kocht man dagegen etwas von der unvollständig gesättigten Ziinklösung im Probirrohre stark ein, so tritt ein Moment ein, in welchem der übrig bleibende klare, schwach gelbliche Tropfen mit explosionsartiger Heftigkeit in Schwefel, Schwefelzinksalze, schweflige Säure und Schwefelwasserstoff sich zerlegt. — Auf gleiche Weise wurde das gut krystallisirende Didymsalz und Mangansalz dargestellt. Die Salze lassen sich ohne Zersetzung aufbewahren, zerfallen aber beim Erwärmen bereits unter 100° unter Abspaltung von Schwefel und Entwicklung von schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff; sie sind also nicht identisch mit den von V. Lewes (*diese Berichte* XIV, 990) dargestellten Salzen. — Die weitere Untersuchung behält sich der Verfasser vor. Schertel.

Ueber die hydroschweflige Säure von August Bernthsen (*Compt. rend.* 93, 412) ist eine im Auszug nicht wiederzugebende Antwort an Hrn. Schützenberger, betreffend die Zusammensetzung der hydroschwefligen Säure. (Siehe weiter oben.) Pinner.

Notiz über eine neue Reihe von Phosphaten und Arseniaten von E. Filhol und Senderens (*Compt. rend.* 93, 388). Nach den Versuchen von Berthelot und Louguinine entstehen neutrale Salzlösungen, wenn zu einem Aequivalent Phosphorsäure oder Arsensäure 1.5 Aequivalente NaHO zugesetzt werden. Es ist Verfassern geglückt, ein so zusammengesetztes Natriumphosphat  $\text{Na}_3\text{H}_2(\text{PO}_4)_2 + \text{aq}$  in krystallisirtem Zustande zu erhalten. Dasselbe ist sehr leicht löslich, sogar etwas zerfliesslich. Auch das entsprechende arsensaure Salz kann krystallisirt erhalten werden. Pinner.

Untersuchungen über die wasserfreien Chloride des Galliums von Lecoq de Boisbaudran (*Compt. rend.* 93, 294 u. 329). Gallium wird leicht und unter beträchtlicher Wärmeentwicklung von Chlor angegriffen und zwar entsteht bei Anwendung eines langsamen Chlorstroms und überschüssigen Metalls Galliumchlorür, bei Anwendung überschüssigen Chlors Galliumperchlorid, beide in weissen, nadelförmigen Krystallen anschiessend. Das Perchlorid ist weit leichter schmelzbar und leichter flüchtig als das Chlorür. Letzteres,  $\text{GaCl}_2$  zusammengesetzt, verflüssigt sich schnell unter geringer Gasentwicke-

lung an feuchter Luft und verwandelt sich in einen farblosen, klaren, dicken Syrup, der in schwach salpetersaures Wasser gegossen zunächst untersinkt und unter fortdauernder Gasentwicklung (Wasserstoff) sich allmählich löst. Setzt man Wasser zum Galliumchlorür, so findet heftige Einwirkung statt, die Masse bräunt sich und unter starker Gasentwicklung entstehen braune Flocken, die allmählich weiss werden und sich dann fast völlig lösen. Aus dieser Lösung fällt Ammoniak weisses Galliumoxyd. Die Flocken lösen sich schnell und unter kräftiger Gasentwicklung in verdünnten Mineralsäuren und die frisch bereitete salzsaure Lösung besitzt energisches Reduktionsvermögen. Der entwickelte Wasserstoff riecht ähnlich wie Schwefelwasserstoff und bräunt etwas Blei-, Kupfer- und Silberpapier, enthält jedoch keine Spur von Schwefelwasserstoff. Demnach bildet sich bei der Einwirkung von Wasser auf das Galliumchlorür zunächst das so leicht oxydable Galliumoxydul, welches Wasser zersetzt und Wasserstoff, der etwas Galliumwasserstoff zu enthalten scheint, entwickelt. Das Galliumchlorür schmilzt bei ca.  $164^{\circ}$  und kocht gegen  $535^{\circ}$ . Es zeigt in hohem Maasse die Erscheinung der Ueberschmelzung. Das gewöhnlich in weissen, schönen Krystallen erscheinende Chlorür besitzt, namentlich nach langem Erhitzen mit überschüssigem Galliummetall graue Farbe, liefert alsdann beim Schmelzen eine farblose Flüssigkeit, die beim Erkalten zuerst mit weissen Krystallen sich erfüllt, aber gegen Ende der Erstarrung grau wird, so dass in dem grauen Chlorür eine isomere Modification vorzuliegen scheint.

Das Galliumchlorid,  $\text{Ga}_2\text{Cl}_6$ , schmilzt bei  $75.5^{\circ}$  und kocht bei  $215\text{--}220^{\circ}$ , zeigt ebenfalls, wenn auch in geringerem Grade als das Chlorür, die Erscheinung der Ueberschmelzung und absorbiert in geschmolzenem Zustande schnell und reichlich Gase, die es im Augenblick des Erstarrens in kleinen Bläschen entweichen lässt. Seine Dampfdichte wurde bei  $273^{\circ} = 11.9$  gefunden (berechnet für  $\text{Ga}_2\text{Cl}_6 = 12.2$ ); in höherer Temperatur zersetzt es sich. Sein specifisches Gewicht ist bei  $80^{\circ}$  2.36. An der Luft raucht es stark und verflüssigt sich schnell unter merklicher Wärmeentwicklung zum dicken Syrup; in schlecht verschlossenem Gefäss aufbewahrt wird es allmählich gallertartig. Pinner.

Ueber Eisencarbonat enthaltende Wasser von J. Ville (*Compt. rend.* 93, 443). Nach den Versuchen des Verfassers löst sich metallisches Eisen in mit Kohlensäure gesättigtem Wasser nur sehr allmählich auf, so dass erst nach etwa 10 Tagen die Lösung gesättigt ist. Die Löslichkeit des Eisens nimmt ab mit steigender Temperatur des Wassers. In einem Liter lösen sich bei  $24^{\circ}$  0.098 g  $\text{FeCO}_3$ , bei  $20^{\circ}$  1.142 g, bei  $19^{\circ}$  1.185 g, bei  $15^{\circ}$  1.390 g. In einer solchen mit Eisencarbonat gesättigten Lösung fällen Alkalicarbonate augenblicklich unter Uebergang in Bicarbonate das Eisen als grünlich weissen,



nach und nach ockerfarben werdenden Niederschlag; desgleichen fällen die Carbonate der Erdalkalien, nur langsamer, das Eisen, während die Bicarbonate der Alkalien und alkalischen Erden ohne Wirkung sind. Die Chloride und Sulfate endlich machen die eisenhaltigen Wässer an der Luft haltbarer. Verfasser ist deshalb der Meinung, dass in den Stahlquellen der Gehalt an Eisen im umgekehrten Verhältniss steht zur Menge der in den Quellen enthaltenen Alkalicarbonate.

Pinner.

### Organische Chemie.

Ueber die Einwirkung von Natriumalkoholaten auf Fumarsäureäther von T. Purdie (*Chem. societ.* 1881, I, 344). Wie F. Loyde (*Ann. Chem.* 192, 80) gezeigt hat, geht die Fumarsäure beim Erhitzen mit Natronlauge in Aepfelsäure über. Analog dieser Reaktion werden Fumarsäureäther durch Natriumalkoholate in Alkyläpfelsäureäther übergeführt. Die durch Verseifen der Aether gewonnenen Säuren werden durch Jodwasserstoffsäure in Bernsteinsäure verwandelt. Die Aethyläpfelsäure bildet einen in Wasser und Aether löslichen Syrup, der allmählich zu rhombischen Krystallen erstarrt. Die Isobutyläpfelsäure, aus Natriumisobutylat und dem gegen 270° siedenden Fumarsäureisobutyläther dargestellt, erstarrt in vacuo zu einer krystallinischen, aber leicht zerfliesslichen und dunkelgefärbten Masse.

Schotten.

Ueber die Zerlegung des  $\beta$ -Aethylacetbernsteinsäureäthers durch Alkali von L. T. Thorne (*Chem. societ.* 1881, I, 336). Der nach den Angaben von Conrad und Limpach (*Ann. Chem.* 192, 153) dargestellte Aether zerfällt mit concentrirter Kalilauge in Aethylbernsteinsäure, Essigsäure und Alkohol; mit verdünnter in  $\alpha$ -Aethyl- $\beta$ -acetpropionsäure, Kohlensäure und Alkohol. Die durch häufiges Umkrystallisiren ihres Kalksalzes gereinigte Aethylbernsteinsäure, Schmelzp. 98°, ist identisch mit der von Huggenburger (*Ann. Chem.* 192, 146) aus  $\alpha$ -Aethylacetsuccinat gewonnenen Säure. Die  $\alpha$ -Aethyl- $\beta$ -acetpropionsäure ist ein farbloses, an der Luft dunkel werdendes Liquidum, welches bei 250—252° kocht; sie ist mit Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar. Längere Zeit einer Temperatur von ca. 230° ausgesetzt geht sie unter Abgabe von 1 Molekül Wasser in ein in Wasser unlösliches, bei 219° siedendes Liquidum über. Mit Alkohol und einigen Tropfen Schwefelsäure bildet sie den in Wasser unlöslichen, bei 224—226° siedenden Aethyläther. Durch verdünnte Salpetersäure wird sie unter Kohlensäureabspaltung zu der oben beschriebenen Aethylbernsteinsäure oxydirt.

Schotten.



**Umwandlung der Asparaginsäure in Fumarsäure** von G. Körner und A. Menozzi (*Gazz. chim.* XI, 258—259, Referat). In der Hoffnung, ein Analogon des Betaïns nach der Reaktion von Griess zu erhalten, welcher diese Base durch Einwirkung von Jodmethyl und alkoholischem Kali auf Amidoessigsäure gewann, behandelten die Verfasser in ähnlicher Weise die Asparaginsäure. Der Erfolg war jedoch nicht der vorausgesetzte, vielmehr wurde statt der erwarteten Base Fumarsäure erhalten. Weitere Verfolgung der Reaktion, die allgemeinerer Anwendung fähig scheint, wird von den Verfassern vorbehalten.

Mylius.

**Beiträge zur Kenntniss der Trigensäure** von J. Herzig (*Monatsh. für Chem.* 2, 398—409). Um die Constitution der von Liebig und Wöhler durch Einwirkung der Cyansäure auf Aldehyd gewonnenen Trigensäure,  $C_4H_7N_3O_2$ , aufzuhellen, hat Verfasser diese Säure einer Anzahl von Reaktionen unterworfen. Beim Erhitzen mit Barytwasser auf  $150-160^\circ$  zerfällt die Trigensäure wesentlich in Kohlensäure und Ammoniak, während zugleich der Geruch nach Pyridinbasen auftritt. Bei der trockenen Destillation liefert sie Kohlensäure, Ammoniak und Collidin. Mit Jodmethyl und Methylalkohol auf  $120$  bis  $130^\circ$  erhitzt, zerfällt sie unter Bildung von Kohlensäure, Ammoniak und Methylamin (dieselbe Zersetzung erleiden, wie Verfasser durch besondere Versuche festgestellt hat, Harnstoff und Biuret); ebenso zersetzt sie sich beim Erhitzen mit Salzsäure auf  $150^\circ$  unter Bildung von Ammoniak. Unterbromigsaures Natron wirkt kaum auf die Säure ein. Durch Salpetersäure wird sie in heftiger Weise unter Entstehung von Cyanursäure oder deren Zersetzungsprodukten ( $CO_2$ ,  $NH_3$ ) oxydirt. Da die Trigensäure als Aethylidenbiuret aufgefasst wird, so ist Verfasser geneigt, ihr auf Grund seiner Versuche die Constitution  $NH\cdots CO\cdots NH\cdots CO\cdots NH$  zuzuschreiben.



Pinner.

**Ueber Glycerin-xanthogenate** von W. F. Loebisch und A. Looss (*Monatsh. für Chem.* 2, 372—381). Durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf alkoholfreies Glycerinnatrium entsteht glycerin-xanthogensaures Natrium,  $C_3H_5(OH_2) \cdot OCS_2Na$ . Nach Letts Angaben (*diese Berichte* V, 159) dargestelltes und durch Erhitzen auf  $180^\circ$  im Wasserstoffstrom vom Alkohol völlig befreites Natrium-glycerat wird mit der 10—15fachen Menge Schwefelkohlenstoff zunächst mehrere Stunden bei  $45^\circ$  digerirt, nach dem Erkalten zerrieben und in geschlossenen Gefässen 24—48 Stunden auf  $50$  bis  $60^\circ$  erhitzt. Hierbei setzt sich das Natriumglycerin-xanthogenat am Boden der Gefässe als tief orangegelbe, fest haftende harzige Schicht an, die an der Luft mit grosser Begierde Feuchtigkeit anzieht, zerfließt und sich zersetzt. Unter Schwefelkohlenstoff schmilzt es schon

bei ca. 30°, für sich erhitzt erweicht es zunächst und bläht sich bei 65° unter Entwicklung sehr übelriechender Dämpfe, die Bleipapier schwärzen, auf. In wenig Wasser löst es sich klar auf, die Lösung zersetzt sich jedoch bald unter Trübung. Durch Essigsäure wird es unter Schwefelabscheidung und Schwefelwasserstoffentwicklung zerlegt. Die wässrige Lösung des Salzes giebt mit Bleizucker einen purpurrothen, bald braunroth werdenden, mit Silbernitrat einen schwarzbraunen, mit Sublimat einen hellgelben Niederschlag. Innerhalb 24 Stunden werden diese Niederschläge schwarz. Mit Kupfervitriol giebt das Natriumsalz einen braunen, amorphen, in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien unlöslichen, durch längeres Waschen mit Alkohol sich zersetzenden Niederschlag von Cuproglycerinanthogenat,  $C_4H_7S_2O_3Cu$ . Digerirt man das Krystallalkohol enthaltende Natriumglycerat mit Schwefelkohlenstoff, so erhält man die Verbindung  $C_3H_5(OH)_2 \cdot O \cdot CS_2Na + C_2H_6O$  als hellgelbe, zähflüssige Substanz, die schon beim Trocknen allmählich unter Entwicklung übelriechender Dämpfe sich zersetzt.

Pinner.

Notiz über cyanursaures Biuret von J. Herzig (*Monatsh. für Chem.* 2, 410—415). Bei der Darstellung von Biuret entsteht als Nebenprodukt eine als erste Fraktion in Nadeln krystallisirende Substanz, die als cyanursaures Biuret erkannt wurde.

Pinner.

Untersuchungen über die tertiären Monamine; III. Einwirkung des Triäthylamins auf die secundären und tertiären Alkylhaloide von E. Reboul (*Compt. rend.* 98, 69). In Fortsetzung seiner in diesen Berichten XIV, 1714 besprochenen Untersuchungen hat Hr. Reboul Triäthylamin auf Isopropyljodid einwirken lassen. Beide wirken in trockenem Zustande auch bei 100° nur sehr langsam auf einander ein und es entstehen Triäthylaminjodhydrat und Propylen. Bei Gegenwart von absolutem Alkohol vollendet sich bei 100° die Reaktion schneller, aber man erhält neben Triäthylaminjodhydrat wenig Propylen, dagegen bei 47—48° siedenden Isopropyläthyläther. Das tertiäre Butylbromid,  $(CH_3)_3 \cdot CBr$  (dargestellt aus Trimethylcarbinol und Phosphorpentabromid, Sdp. 73—74°), reagirt schnell auf Triäthylamin und man erhält, wenn beide in trockenem Zustande mit einander auf 100° erhitzt werden, Triäthylaminbromhydrat und Pseudobutylen; wenn sie dagegen zusammen mit absolutem Alkohol erhitzt werden, ausserdem noch bei 68—69° siedenden Trimethylcarbinoläthyläther,  $(CH_3)_3 \cdot C(OC_2H_5)$ .

Pinner.

Ueber die trockene Destillation des bernsteinsauren Kalks von A. Funaro (*Gazz. chim.* 1881, 274—277). Bei Wiederholung der Versuche von D'Arcet, welcher durch trockne Destillation von bernsteinsaurem Kalk ein Succinon erhielt, gewann Funaro ein Gemisch, in welchem er Aceton, Heptyliden,  $C_7H_{12}$ , vom Siedepunkt

115—125°, Phenole, zwischen 180 und 200° siedend (darunter Kresol) und Ketone der aromatischen Reihe (zwischen 215 und 225° siedend wahrscheinlich Phenylisobutylketon) nachweisen konnte. Ein Succinon aber konnte nicht erhalten werden.

Mylius.

**Ueber die Einwirkung des Aluminiumchlorids auf Naphtalin und Chloräthyl** von C. Marchetti (*Gazz. chim.* 1881, 265—267). Durch die Reaktion zwischen Aluminiumchlorid, Naphtalin und Chloräthyl erhält man ein Produkt, welches zwischen 200 und 260° siedet, während es sich zu zersetzen scheint. Durch Fraktioniren desselben bei 5—6 mm Druck wurde ein unter diesen Umständen zwischen 114—116° siedender, flüssiger Kohlenwasserstoff gewonnen, welcher zwischen Aethylnaphtalin und Diäthylaphtalin liegende Zahlen lieferte.

Mylius.

**Synthese verschiedener organischer Säuren durch Elektrolyse von Wasser und verschiedenen sauren und alkalischen Lösungen mit Kohlelektroden** von A. Bartoli und G. Papasogli (aus *Nuovo cimento* nach *Gazz. chim.* 1881, 236). Die Autoren fanden, dass wenn man zur Elektrolyse von Flüssigkeiten Graphit, Retortenkohle oder Holzkohle als Elektroden anwendet, die positive Elektrode allgemach zerfällt, während sich weniger Gas als die theoretische Menge entwickelt. Wasser nimmt hierbei braune Färbung und saure Reaktion an. In dem durch Zerfall der Kohle entstandenen schwarzen Pulver wurde Mellithsäure und Hydromellithsäure gefunden. Auch durch Elektrolyse verdünnter Natronlauge entsteht unter den gleichen Umständen Mellithsäure und Hydromellithsäure\*).

Donato Tommasi (*Gazz. chim.* XI, 242) bemerkt hierzu, dass er bei der Elektrolyse von Eisenchlorid unter Anwendung von Kohle als positive Elektrode ebenfalls beobachtet habe, dass dieselbe stark angegriffen wurde, dass sich Chlor entwickelte und ein schwarzes Pulver abschied.

Mylius.

**Nebenprodukte bei der Herstellung von Dibenzyl mittels der Chloraluminium-Methode** von R. D. Silva (*Bull. soc. chim.* 36, 24—26). Unter Beihülfe von Léon Roux bereitete der Verfasser eine grössere Menge Rohmaterials nach Maassgabe seiner früheren Vorschriften (vgl. *diese Berichte* XII, 2270). Die Masse wurde durch Fraktionirung in 3 Theile zerlegt:

1) 80—280°, aus Benzol, sehr wenig Aethylbenzol und einer gegen 280° siedenden Substanz bestehend: ob letztere identisch oder isomer mit Dibenzyl, bleibt dahingestellt.

\*) Die Bildung von Mellithsäure aus Kohle durch einen Oxydationsprocess ist nichts Neues. F. Schulze hat diese Säure im Jahre 1871 schon (*diese Berichte* IV, 802 u. 806) unter den Produkten der Oxydation von Kohle durch Permanganat nachgewiesen.

D. Ref.

2) 280—285°, die Hauptmenge, ist Dibenzyl.

3) 285—360° und darüber; besteht aus mehreren Substanzen, von denen zwei flüssig, eine krystallisirbar. Die eine Flüssigkeit kocht gegen 340° und ist vielleicht Triphenyläthan. Verfasser reservirt sich das genauere Studium der erwähnten Nebenprodukte. Gabriel.

Ueber einige Benzyläther von Del Zanna, G. und J. Guareschi (*Gazz. chim.* 1881, 255 Ref.). Folgende Verbindungen wurden durch Reaction zwischen dem Bromür des Kohlenwasserstoffs und den Silbersalzen erhalten:

Benzylbernsteinsäureäther krystallisirt in weissen, fettig anzufühlenden Blättchen, schmilzt bei 41.5—42.5°, löst sich in Chloroform, Benzol und Wasser, aus dem er in Nadeln krystallisirt. — Adipinsäurebenzyläther ist eine angenehm riechende, beim Erhitzen zerfallende Flüssigkeit, welche schwerer als Wasser ist. — Hippursäure-Benzyläther bildet feine, weisse Nadeln von Moschusgeruch 85.5—86° Schmelzpunkt und 289.9° Siedepunkt (uncorr.). Mylius.

Ueber einige neue aromatische Kohlenwasserstoffe v. Guido Goldschmiedt (*Monatsh. für Chem.* 2, 432—447). In Benutzung der Zincke'schen Reaction hat Verfasser Zinkstaub auf ein Gemenge von Benzylchlorid mit Diphenyl, mit Fluoren, mit Phenanthren und mit Stilben einwirken lassen. Auf eine Mischung von 4 Theilen Benzylchlorid und 5 Theilen Diphenyl wirkt Zinkstaub bei 100° heftig ein, wobei die Masse sich tiefdunkelblau, dann violett, schliesslich roth färbt. Man erwärmt nach Aufhören der heftigen Reaction, so lange sich Salzsäure entwickelt, giesst die warme Flüssigkeit vom überschüssigen Zink ab, destillirt bis 310° das unveränderte Benzylchlorid und Diphenyl und dann nach Entfernung des Thermometers die Hälfte des Rückstandes ab. Aus dem Destillat scheiden sich allmählich kleine Blättchen von Parabenzyldiphenyl ab, während der abgesaugte flüssige Theil im Vacuum destillirt wieder Krystalle sich abscheiden lässt, so dass nach mehrfach wiederholter Destillation der von den Krystallen getrennten Flüssigkeit schliesslich fast die gesammte Masse in fester Form erhalten werden kann. Die späteren Krystallisationen bilden aber glasglänzende, durchsichtige Nadeln, leicht unterscheidbar von den Blättchen der Paraverbindung, und sind Isobenzyldiphenyl, wahrscheinlich die Orthoverbindung. Das Parabenzyldiphenyl,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_{12}H_9$ , durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, ist ziemlich leicht in Alkohol, sehr leicht in Aether und Benzol, leicht in heissem Eisessig löslich, schmilzt bei 85°, giebt mit Brom und Salpetersäure harzige Produkte, ist in kalter Schwefelsäure unlöslich, färbt heisse Schwefelsäure intensiv blauroth und verbindet sich nicht mit Pikrinsäure. Bei der Oxydation durch eisessigsäure Chromsäurelösung bei gewöhnlicher Temperatur geht es in Phenyl-

benzophenon,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5$ , über, welches in weissen, atlasglänzenden Schuppen krystallisirt, bei  $104^\circ$  schmilzt und leicht in Alkohol, sehr leicht in Benzol und Chloroform und mit bernsteingelber Farbe in kalter Schwefelsäure löslich ist. Durch Chromsäuremischung wird das Keton zu *p*-Benzoylbenzoësäure,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ , oxydirt.

Das Isobenzoyldiphenyl ist leichter löslich als die Paraverbindung und wird am besten in der Weise umkrystallisirt, dass man seine alkoholische Lösung bei  $60^\circ$  mit Wasser bis zur Trübung verdünnt und dann erkalten lässt. Es bildet meist feine Nadeln, zuweilen gut ausgebildete, monosymmetrische Prismen mit den Flächen (110) (100) (001), schmilzt bei  $54^\circ$ , erstarrt nach dem Erkalten nicht wieder und wird bei der nur schwierig erfolgenden Oxydation mit Chromsäuregemisch vollständig verbrannt. Auf ein Gemisch von Benzylchlorid und Fluoren (Diphenylenmethan  $C_{12}H_{10}$ ) wirkt Zinkstaub erst oberhalb  $100^\circ$  unter Salzsäureentwicklung ein. Die zunächst über  $360^\circ$  übergehenden Antheile der destillirten Masse erstarren grösstentheils und liefern nach dem Umkrystallisiren der abgesaugten Krystalle weisse, bei  $102^\circ$  schmelzende Blättchen von Benzoyldiphenylenmethan,  $C_{20}H_{16}$ .

Das Benzylphenanthren,  $C_{21}H_{16}$ , aus Benzylchlorid und Phenanthren dargestellt, krystallisirt aus Benzol in glänzenden Nadeln, schmilzt bei  $155-156^\circ$  und liefert bei der Oxydation nur Benzoësäure und Phenanthrenchinon. Aus Benzylchlorid und Stilben endlich wurde von krystallisirbaren Substanzen nur Anthracen erhalten.

Pinner.

Ueber Hydrochinon- und Orcinäther von P. Weselsky und R. Benedikt (*Monatsh. für Chem.* 2, 369). In Fortsetzung ihrer Untersuchungen über die Resorcinfarbstoffe etc. haben die Verfasser auch das Weselsky'sche Reagens, welches, wie in einer Fussnote angegeben ist, meist mit Vortheil durch rothe, rauchende Salpetersäure ersetzt werden kann, auf Hydrochinonmonomethyl- und -äthyläther einwirken lassen. Man erhält aus jedem Aether drei Körper, von denen nur die zwei in Aether löslichen untersucht wurden. Dieselben sind flüchtiger Mononitro- und nicht flüchtiger Dinitroäther. Der Mononitrohydrochinonmonomethyläther,  $C_6H_3NO_2 \cdot OCH_3 \cdot OH$ , bildet bei  $83^\circ$  schmelzende, orangegelbe Nadeln, der Dinitroäther,  $C_6H_2(NO_2)_2OCH_3 \cdot OH$ , bei  $102^\circ$  schmelzende, trübgrünliche, flache Nadeln. Der Mononitrohydrochinonäthyläther,  $C_6H_3NO_2 \cdot OC_2H_5 \cdot OH$ , bildet bei  $83^\circ$  schmelzende, hochgelbe Nadeln und liefert bei der Reduktion ein Amidoprodukt, dessen Chlorhydrat in grossen, compacten Krystallen anschießt. Der Dinitroäther,  $C_6H_2(NO_2)_2 \cdot OC_2H_5 \cdot OH$ , bildet bräunlich gelbe, bei  $71^\circ$  schmelzende Nadeln.

Orcin liefert bei gleicher Behandlung seiner Monoäther flüchtige und nicht flüchtige Mononitroderivate und in geringer Menge einen ätherlöslichen Farbstoff, der aus Weingeist in mikroskopischen ziegelrothen Nadeln krystallisirt, in Kalilauge unlöslich ist und in concentrirter Schwefelsäure mit schön blauvioletter Farbe sich löst. Der flüchtige Nitroorcinnonäthyläther bildet gelbe, bei 54° schmelzende Nadeln; der nicht flüchtige Aether,  $C_7H_5NO_2 \cdot OC_2H_5 \cdot OH$ , gelbe, bei 103° schmelzende Nadeln.

Pinner.

Ueber einige Derivate der  $\alpha$ -Dioxybenzoësäure von J. Zehnter (*Monatsh. für Chem.* 2, 468—483). Die nach der Methode von Senhofer und Brunner durch Erhitzen von Resorcin mit Ammoniumcarbonat erhaltene  $\alpha$ -Dioxybenzoësäure (vgl. *diese Berichte* XIII, 930) geht beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure auf 100° in eine Sulfosäure über. Die mit Wasser verdünnte Lösung wird einige Male mit Aether ausgeschüttelt, der eine geringe Menge einer schwefelhaltigen, in feinen Nadeln krystallisirenden und bei 175—180° schmelzenden Substanz aufnimmt, dann die wässrige Säurelösung mit Bleicarbonat neutralisirt, aus dem Bleisalz durch Schwefelwasserstoff die Säure in Freiheit gesetzt und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol und Wasser gereinigt. Diese Sulfosäure,  $C_7H_5O_4 \cdot SO_3H + 2H_2O$ , krystallisirt in hygroskopischen Nadeln, beginnt schon bei 100° sich zu zersetzen, giebt mit Eisenchlorid eine blutrothe Färbung, mit Bleiacetat und Bleisubacetat einen weissen Niederschlag, mit Chlorkalk eine hellrothe, nach langem Stehen dunkelgelb werdende Lösung. Beim Liegen an der Luft färbt sie sich gelb. In Wasser und heissem Alkohol ist sie leicht löslich. Das Baryumsalz,  $C_7H_4SO_7Ba + 2H_2O$ , bildet verwitternde, büschelförmig gruppirte Prismen und ist schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich. Das saure Salz,  $(C_7H_3SO_7)_2Ba + 3H_2O$ , ist ein Krystallpulver, das bei 100° kein Krystallwasser verliert und bei 110° sich zersetzt. Das Kaliumsalz,  $C_7H_4SO_7K_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$ , bildet farblose, leicht lösliche Prismen, das Bleisalz,  $C_7H_4SO_7Pb + 2H_2O$ , kurze, vierseitige, schwer lösliche Prismen, das basische Kupfersalz,  $(C_7H_3SO_7)_2Cu_3 + 15H_2O$ , durch anhaltendes Digeriren der Säure mit Kupfercarbonat erhalten, grüne Krystallkrusten, die bei 100° 10  $H_2O$  verlieren und deren Lösung durch Ammoniak gelb, dann braun, dann roth, schliesslich violett wird. Das Silbersalz,  $C_7H_4SO_7Ag_2 + 2H_2O$ , bildet leicht lösliche, glänzende, wenig lichtempfindliche Nadelbüschel, das Ammoniumsalz sehr leicht lösliche, feine Nadeln. Versuche, die Sulfosäure durch Schmelzen mit Kalium- oder Natriumhydrat in eine Trioxybenzoësäure überzuführen, ergaben negative Resultate. Setzt man Bromwasser zur wässrigen Lösung der  $\alpha$ -Dioxybenzoësäure, so findet nach Zusatz von 3 Molekülen Brom eine sich allmählich vermehrende Ausscheidung von Tri-

bromresorcin statt. Dagegen erhält man auf Zusatz von Brom (3 Molekülen) zu einer ätherischen Lösung der Säure in fast der berechneten Menge Dibromdioxybenzoësäure,  $C_7H_4Br_2O_4 + H_2O$ , die nach Verdunstung des Aethers durch Digestion mit Benzol von etwas Tribromresorcin befreit aus Wasser in farblosen, glänzenden Nadeln krystallisirt. Sie ist schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether löslich, schmilzt unter Entwicklung von Kohlensäure bei  $214^\circ$  und giebt mit Eisenchlorid Violettfärbung, mit Bleiacetat und Silbernitrat weisse Niederschläge. Das Kaliumsalz,  $C_7H_3Br_2O_4K_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$ , bildet sehr leicht lösliche Nadeln, die bei  $100^\circ$   $2H_2O$  verlieren, bei höherer Temperatur sehr heftig verpuffen und mit Eisenchlorid blutrothe Färbung geben. Das Kalksalz,  $(C_7H_3Br_2O_4)_2Ca + 8\frac{1}{2}H_2O$ , bildet leicht lösliche Krusten, die im Vacuum  $6\frac{1}{2}H_2O$  verlieren; das basische Bleisalz,  $C_7H_2Br_2O_4Pb$ , entsteht auf Zusatz von Bleiacetat zur heissen Lösung der Säure als weisser krystallinischer Niederschlag, das Silbersalz,  $C_7H_3Br_2O_4Ag$ , ist ein aus feinen Nadeln bestehender Niederschlag; das basische Kupfersalz,  $C_7H_2Br_2O_4Cu + H_2O$ , fällt auf Zusatz von Kupfervitriol zur Lösung des Ammoniumsalzes als grüner, flockiger Niederschlag. Das Ammoniumsalz bildet lange Nadelbüschel. Kocht man die Dibromdioxybenzoësäure mehrere Stunden mit 30 Theilen Wasser, so entweicht Kohlensäure und man erhält ein Dibromresorcin,  $C_6H_4Br_2O_2$ , welches in langen, farblosen Nadeln krystallisirt, bei  $83-85^\circ$  schmilzt, mit Eisenchlorid eine schwach violette Färbung giebt, die bald verschwindet und einem rothbraunen Niederschlag Platz macht, mit Chlorkalklösung vorübergehende Gelbfärbung und mit Bleiacetat und Bleisubacetat weisse Niederschläge giebt. Dieses Dibromresorcin ist vielleicht verschieden von dem von Hofmann (*diese Berichte* VIII, 64) beschriebenen Dibromresorcin. Setzt man zur ätherischen Dioxybenzoësäurelösung nur 1 Molekül Brom, so erhält man Monobromdioxybenzoësäure,  $C_7H_5BrO_4 + H_2O$ , die aus Wasser in feinen Prismen krystallisirt, schwer in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich ist, bei  $184^\circ$  unter Zersetzung schmilzt, mit Eisenchlorid Violettfärbung giebt und mit Bleiacetat und Bleisubacetat weisse Niederschläge hervorbringt. Bei  $100^\circ$  wird sie wasserfrei. Das Kaliumsalz,  $C_7H_4BrO_4K + 1\frac{1}{2}H_2O$ , bildet leicht lösliche, concentrisch gruppirte Nadeln, das Baryumsalz,  $(C_7H_4BrO_4)_2 + Ba + 7\frac{1}{2}H_2O$ , ziemlich leicht lösliche, glänzende Krystalle, die bei  $100^\circ$   $5\frac{1}{2}H_2O$ , den Rest erst oberhalb  $150^\circ$  und unter Zersetzung verlieren, das Kupfersalz,  $(C_7H_4BrO_4)_2Cu + 4\frac{1}{2}H_2O$ , grüne, tafelförmige, bei  $100^\circ$  wasserfrei werdende Krystalle. Das Bleisalz,  $(C_7H_4BrO_4)_2Pb + 3H_2O$ , ist ein in der Kälte fast unlöslicher Niederschlag, das Silbersalz,  $C_7H_4BrO_4Ag + H_2O$ , fällt als sehr lichtempfindlicher Niederschlag.

Pinner.



**Ueber direkte Einführung von Carboxylgruppen in Phenole und aromatische Säuren** von C. Senhofer und F. Sarley (*Monatshefte f. Chem.* 2, 448—457). Verhalten von Hydrochinon gegen doppeltkohlensaures Kali. In Fortsetzung ihrer Untersuchungen über die Synthese von Oxysäuren (vergl. diese Berichte XIII, 930) haben Verfasser das Hydrochinon mit Ammoniumcarbonat erhitzt und gefunden, dass hierbei kaum Spuren einer Dioxybenzoesäure entstehen. Besseres Resultat erzielt man dagegen beim Erhitzen von Hydrochinon mit 4 Theilen Kaliumbicarbonat und 4 Theilen Wasser unter Zusatz von etwas schwefligsaurem Kali zur Vermeidung der Oxydation des Hydrochinons. Man erhält so 20—30 pCt. vom angewendeten Hydrochinon an Säure, die sich als Oxysalicylsäure (Schmelzp. 197°) erwies. Ihr Kupfersalz,  $(C_7H_5O_4)_2Cu + 4\frac{1}{2}H_2O$ , scheidet sich in langen Nadeln aus, die bei 100°  $4H_2O$  verlieren, ihr Bleisalz,  $(C_7H_5O_4)_2Pb + 2H_2O$ , krystallisirt in feinen Nadeln, die erst bei 150° wasserfrei werden, ihr Natronsalz,  $C_7H_5O_4Na + 5\frac{1}{2}H_2O$ , in grossen flachen Prismen, die an der Luft  $2H_2O$ , bei 100° noch  $3H_2O$  verlieren, ihr Calciumsalz ( $7H_2O$ ) in sehr leicht verwitternden, leicht löslichen Nadeln, ihr Kaliumsalz,  $C_7H_5O_4K + H_2O$ , in grossen, leicht in Wasser, kaum in Alkohol löslichen Prismen. Erhitzt man die Oxysalicylsäure mit 5 Theilen Schwefelsäure und 1 Theil Phosphorsäureanhydrid auf 130°, so erhält man eine Sulfosäure, deren neutrales Barytsalz, einmal ausgeschieden, sehr schwer löslich ist und auf Zusatz von Salzsäure sich in das saure Salz  $(C_7H_5O_4SO_3)_2Ba + 8\frac{1}{2}H_2O$ , welches bei 130° noch  $1H_2O$  zurückhält, verwandelt. Das neutrale Salz,  $C_7H_4SO_7Ba + 2H_2O$ , bildet mikroskopische, vierseitige Blättchen und verliert bei 130°  $1\frac{1}{2}H_2O$ . Das Bleisalz,  $C_7H_4SO_7Pb + 2H_2O$ , ist ein schwer lösliches Krystallpulver, das bei 130°  $1H_2O$  verliert; das Kaliumsalz,  $C_7H_4SO_7K_2 + H_2O$ , krystallisirt in vierseitigen kleinen Prismen. Pinner.

**Ueber direkte Einführung von Carboxylgruppen in Phenole und aromatische Säuren** von C. Brunner (*Monatshefte f. Chem.* 2, 458—467). Einwirkung von doppeltkohlensaurem Kali auf Tolhydrochinon. Genau nach der oben beschriebenen Methode von Senhofer und Sarley hat Verfasser durch Erhitzen von 40 g Tolhydrochinon mit 130 g Kaliumbicarbonat, 110 g Wasser und 40 ccm einer concentrirten Lösung von Kaliumsulfid in einem Terpentinölbade Homooxysalicylsäure,  $C_8H_5O_4$ , dargestellt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Schwefelsäure angesäuert, mit Aether ausgeschüttelt, aus der ätherischen Lösung mit Ammoniumcarbonat die Säure entfernt, die alkalische Flüssigkeit wieder angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Ausbeute 40—45 pCt. vom angewendeten Tolhydrochinon. Die Säure krystallisirt aus Alkohol wasserfrei, aus heissem Wasser theils wasserfrei, theils mit  $\frac{1}{2}H_2O$ , ist erst in 1366 Theilen Wasser



von  $8.2^{\circ}$ , leichter in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich, giebt mit Eisenchlorid erst lasurblaue, dann grüne Färbung, reducirt alkalische Kupferlösung und neutrale Silberlösung und giebt mit Bleiacetat einen allmählich sich ausscheidenden krystallinischen, mit Bleisubacetat einen im Ueberschuss des Fällungsmittels löslichen Niederschlag. Sie beginnt schon bei  $185^{\circ}$  Kohlensäure zu entwickeln und schmilzt unter Zerfall in Kohlensäure und Toluhydrochinon bei  $206\text{--}210^{\circ}$ . Das Baryumsalz,  $(C_8H_7O_4)_2Ba + 2H_2O$ , bildet feine Nadeln, die erst bei  $130^{\circ}$   $1H_2O$  verlieren; auch das Kalksalz,  $(C_8H_7O_4)_2Ca + 2H_2O$ , beginnt erst oberhalb  $100^{\circ}$  langsam und unter Zersetzung Wasser abzugeben. Das Bleisalz,  $(C_8H_7O_4)_2Pb + 2H_2O$ , feine Nadeln, wird bei  $140^{\circ}$  wasserfrei, das Kaliumsalz,  $C_8H_7O_4K$ , auf Zusatz alkoholischer Kalilauge zur ätherischen Säurelösung erhalten, ist in Wasser sehr leicht löslich, nicht zerfliesslich, bräunt sich an der Luft schnell und schmilzt unter Zersetzung bei  $210\text{--}215^{\circ}$ . Das Natriumsalz ist eine strahlig krystallinische Masse. Der Aethyläther,  $C_8H_7O_4 \cdot C_2H_5$ , durch 20stündiges Kochen der alkoholischen Säurelösung mit einigen Tropfen Schwefelsäure dargestellt, krystallisirt aus heissem Wasser in weichen, verfilzten Nadeln, die kaum in kaltem, schwer in warmem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Benzol sich lösen und bei  $97\text{--}98^{\circ}$  schmelzen. Die Homooxysalicylsäure giebt mit Oxydationsmitteln, wie Ferricyankalium u. s. w., keine fassbaren Produkte. Beim 4—5stündigen Erwärmen mit 4 Theilen Schwefelsäure auf  $120\text{--}130^{\circ}$  wird sie zu einem Dimethyltetraoxyanthrachinon,  $C_{16}H_{12}O_6$ , condensirt, welches nach dem Fällen der Reaktionsmasse mit Wasser und Ausziehen der getrockneten rothen Flocken mit Aceton, so lange dieses roth gefärbt wird, zurückbleibt. Das Chinon ist sehr schwer in Wasser, Weingeist und Aether, etwas mehr in heissem Aceton und Eisessig löslich und löst sich in Kalilauge in der Kälte mit grüner, in der Wärme mit blauer Farbe. Im Kohlensäurestrom erhitzt, sublimirt es in rothen, oberhalb  $300^{\circ}$  schmelzenden Nadeln. Es färbt Wolle und Seide blass violett. Bei der Destillation über Zinkstaub liefert es in geringer Menge einen bei  $242^{\circ}$  schmelzenden Kohlenwasserstoff, wahrscheinlich Dimethylanthracen. Neben dem Chinon entsteht bei der Condensation der Homooxysalicylsäure mit Schwefelsäure eine zweite, noch nicht näher untersuchte Substanz, die in gelbgrünen Nadeln sublimirt und in Kalilauge mit gelbrother Farbe sich löst. Pinner.

Ueber Cyancampher von A. Haller (*Compt. rend.* 98, 72). Es werden einige weitere Reaktionen des früher beschriebenen Cyancamphers mitgetheilt. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf  $100^{\circ}$  wird der Cyancampher in Kohlensäure, Ammoniak und Campher zerlegt. Seine weingeistige Lösung zersetzt sich beim Stehen unter Gelbfärbung und unter Abspaltung von Blausäure zu der von Ber-

thelot beschriebenen Camphinsäure,  $C_{10}H_{16}O_2$ . (Nach Kachler soll jedoch diese Camphinsäure lediglich ein Gemenge von Campholsäure,  $C_{10}H_{18}O_2$ , und harzigen Produkten sein. P.) Bei der Oxydation liefert der Cyancampher unter Entwicklung von Blausäure Camphersäure,  $C_{10}H_{16}O_4$ .  
Pinner.

Untersuchungen über Conchinamin von A. C. Oudemans (*Monit. scientif.* 1881, 767—774). Durch ein Verfahren, dessen Einzelheiten sich nicht für einen Auszug eignen, hat der Verfasser das von Hesse entdeckte Conchinamin gewonnen, um seine Eigenschaften mit Hesse's Angaben (*diese Berichte X*, 2157) zu vergleichen. Er fand die Zusammensetzung ebenfalls  $C_{19}H_{24}N_2O_2$ , die Krystallform dem triklinischen System angehörend. Alkohol von 91 pCt. löst bei  $19^\circ$  13.5 pCt., Alkohol von 41 pCt. nur 0.38 pCt. Conchinamin. Aether löst bei  $15^\circ$  13.5 pCt. (nur 2.06 pCt. Chinamin), Benzol bei  $18^\circ$  24.4 pCt., Schwefelkohlenstoff bei  $18^\circ$  6.05 pCt. Der Schmelzpunkt wurde ebenfalls bei  $123^\circ$  gefunden. Goldsalz gegenüber verhält sich das Conchinamin wie das Chinamin. Durch Platinchlorid werden, wenn Säure zugegen ist, nur concentrirte Lösungen niedergeschlagen, während neutrale Lösungen durch säurefreies Platinchlorid auch in grösserer Verdünnung gelb gefällt werden. — Von Salzen des Conchinamins wurden folgende untersucht: Das Sulfat,  $2(C_{19}H_{24}N_2O_2)H_2SO_4$ , und das Chlorhydrat,  $C_{19}H_{24}N_2O_2 \cdot HCl$ , sind sehr leicht löslich und kaum krystallisirt zu erhalten. Das Bromhydrat bildet wasserfreie, monokline Krystalle; das Jodhydrat wasserfreie Blättchen, löslich in 106 Theilen Wasser von  $16^\circ$ ; das Nitrat krystallisirt wasserfrei im rhombischen System und löst sich in 76 Theilen Wasser von  $15^\circ$  und 8.1 Theilen von  $100^\circ$ ; das Chlorat bildet wasserfreie Nadeln, die sich in 104 Theilen Wasser von  $16^\circ$  lösen; von dem Perchlorat, ebenfalls wasserfreien Nadeln, bedarf 1 Theil bei  $15^\circ$  396 Theile Wasser zur Lösung. Das Chlorplatinat,  $2(C_{19}H_{24}N_2O_2 \cdot HCl)PtCl_4 + 3H_2O$ , ein gelber Niederschlag, ist im trockenen Zustande haltbar, wird aber im feuchten Zustande an der Luft roth. Das Formiat, monokline, wasserfreie Krystalle, ist in 10.77 Theilen Wasser von  $15^\circ$ , das Acetat, tetragonale Krystalle der Combination  $\infty P.P.$ , in 10.11 Theilen von  $13.5^\circ$  löslich. Das Oxalat,  $(C_{19}H_{24}N_2O_2)_2 \cdot C_2H_2O_4 + 3H_2O$ , rhombische Krystalle, bildet folgende Combinationen:  $P.O.P.$ ,  $\infty \bar{P} \infty$ ,  $\infty \check{P} \infty$  und  $P.\check{P} \infty .\bar{P} \infty .O.P.$  Seine Löslichkeit beträgt 1 : 82.33 in Wasser bei  $17^\circ$ . Wenn man dieses Salz auf  $115^\circ$  erhitzt, so schmilzt es und verliert 9.7 pCt. seines Gewichts. Aus der Lösung des Rückstandes wird dann durch Alkali eine Base gefällt, welche vom Conchinamin verschieden ist, vielmehr mit Hesse's Apochinamin identisch zu sein scheint. — Das weinsaure Salz des Conchinamins ist sehr leicht löslich.  
Mylius.

Ueber den Methyläther des Morphins theilt O. Hesse (*Pharm. Journ. trans.* 1881, No. 582) mit, dass er mittels Morphin-  
kalium denselben schon vor langer Zeit dargestellt habe. Er sei je-  
doch kein Codeïn (vergl. Grimaux, *diese Berichte* XIV, 1413), sondern  
ein Isomeres desselben, da er sich in folgenden Punkten von Codeïn  
unterscheide:

Salzsaures  $\beta$ -Methylmorphin.

Krystallwasser,  $2\text{H}_2\text{O}$ , entweicht  
bei  $100^\circ$ .

Lange, seidenartige Nadeln.

Löslichkeit in Wasser bei  $18^\circ$   
1 : 10,8.

Die Lösung wird durch Alkali  
anfangs milchig getrübt, worauf  
sich ein öliger oder wenigstens  
amorph bleibender Niederschlag  
ausscheidet.

Salzsaures Codeïn.

Vom Krystallwasser,  $2\text{H}_2\text{O}$ ,  
entweicht bei  $100^\circ$  nur  $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ,  
der Rest erst bei  $120^\circ$ .

Kurze, weisse Prismen.

Löslichkeit bei  $18^\circ$  1 : 23,8.

Aus der durch Alkali milchig  
getrühten Lösung scheiden sich  
sofort Krystalle von Codeïn aus.

Ein neuerdings nach Grimaux's Angaben, nicht wie das obige  
mit Morphin-  
kalium, sondern mit Morphin-  
natrium dargestelltes salz-  
saures Methylmorphin konnte durch fraktionirte Krystallisation in das  
oben beschriebene Salz und ein dem salzsauren Codeïn näher stehendes,  
schwerer lösliches gespalten werden, welches sich nur durch gerin-  
geres Rotationsvermögen  $[\alpha]_D = -104,8^\circ$  vom salzsauren Codeïn  
unterschied, dessen Rotationsvermögen  $-108,1^\circ$  ist. Diesen Unter-  
schied hält Hesse für ausreichend, um beide Körper als verschieden  
anzusehen. Er nennt daher das, was Grimaux als künstliches Codeïn  
bezeichnet,  $\alpha$ -Methylmorphin.

Mylius.

Ueber die Morphinäther von E. Grimaux (*Compt. rend.* 98,  
67). Wie früher (vergl. *diese Berichte* XIV, 1413) bereits angegeben  
ist, hat Hr. Grimaux nachgewiesen, dass das Codeïn der Methyl-  
äther des Morphins ist und dass man leicht aus Morphin, Natrium-  
hydrat und Alkyljodiden andere Aether des Morphins gewinnen kann.  
So sind jetzt mit Jodpropyl, Jodallyl, Epichlorhydrin und Aethylen-  
bromid die entsprechenden Aether dargestellt, jedoch nur der Aethylen-  
äther, der als Dicodethin bezeichnet wird, näher untersucht worden.  
Derselbe wird zunächst beim Fällen mit Kalilauge als harzige Masse  
niedergeschlagen, kann jedoch durch Lösen in kochendem 50 procentigen  
Alkohol krystallisirt erhalten werden. Er bildet leichte, weisse, kleine  
Nadeln, ist leicht in Alkohol, nicht in Aether löslich, zersetzt sich  
unter Schwärzung und ohne zu schmelzen oberhalb  $200^\circ$ , färbt sich  
nicht mit Schwefelsäure, wird aber wie Codeïn selbst auf Zusatz von  
eisenchloridhaltiger Schwefelsäure bei  $20^\circ$  blau gefärbt. (Diese Blau-

färbungen scheinen alle Morphinäther zu zeigen.) Seine Zusammensetzung ist  $C_{36}H_{40}N_2O_6 = (C_{17}H_{18}NO_3)_2C_2H_4$ . Das Chlorhydrat bildet kleine, farblose, harte, leicht in Wasser lösliche Prismen. Beim Erhitzen von Morphin mit Natronlauge und dem von Henry beschriebenen Acetochlorhydrin,  $CH_2Cl.O C_2H_3O$ , erhält man eine Base,  $C_{17}H_{18}NO_3.CH_2OC_2H_3O$ , Acetyloxycodein, welche weder durch fixe Alkalien, noch durch Ammoniak aus saurer Lösung gefällt, dagegen durch Soda als gummiartige Masse niedergeschlagen wird. Dieselbe zersetzt sich schon beim Kochen mit Wasser in Morphin, Formaldehyd und Essigsäure, und löst sich in kalter Schwefelsäure unter Purpurfärbung auf.

Pinner.

Beiträge zur Chemie der Bastfasern von E. T. Bevan und C. F. Cross (*Chem. News* 44, 64—65). Die Verfasser haben früher (*diese Berichte* XIII, 1998) die Ueberzeugung gewonnen, dass der, der aromatischen Gruppe angehörige Bestandtheil der Bastfasern den Gerbstoffen nahe steht. Diese Ansicht finden sie dadurch bestätigt, dass sie durch Schmelzen desselben mit Kalihydrat Protocatechusäure und Phloroglucin erhalten haben. Als sie Jute mit Schwefelsäure bei  $80-90^\circ$  behandelten, erhielten sie durch Fällung mit Wasser eine schwarze Masse, welche durch Chlor in eine ähnliche chlorchinonartige Substanz verwandelt wurde, wie früher beschrieben. Baumwolle lieferte, mit Schwefelsäure bei  $80^\circ$  und nach dem Ausfällen mit Wasser mit einer kalten Mischung von Kaliumchlorat und Salzsäure behandelt ähnliche Körper, von der Zusammensetzung  $(C_{20}H_{16}Cl_4O_{10})$ . Das Lignin scheint demnach der Cellulose sehr nahe zu stehen.

Mylus.

Darstellung von reinem Naphtalin von G. Lunge (*Chem. News* 44, 65). S. diese Berichte XIV, 1755.

Untersuchungen über den Inosit von Tanret und Villiers (*Ann. Chim. Phys.* (5) XXIII, 389). (Vergl. *diese Berichte* XII, 287). Aus den im August gesammelten Blättern der *Juglans regia* erhielten die Verfasser auf trockne Blätter berechnet 0.3 pCt. ganz reinen Inosit, der in Zusammensetzung und Krystallform mit dem aus andern Quellen stammenden übereinstimmte. Am Inosit überhaupt machten sie folgende Beobachtungen. Sein Volumgewicht ist im krystallisirten Zustande bei  $15^\circ$  1.524, im wasserfreien 1.752. Seine Löslichkeit (von Vohl sowie von Cloetta zu hoch angegeben) beträgt 1:10 bei  $12^\circ$ , auf krystallisirte Substanz berechnet. — Wenn Inosit in Salpetersäure gelöst und zur Trockne gedampft wird, so erhält man keine Oxalsäure oder Schleimsäure, sondern, vorausgesetzt dass man zuletzt im Wasserbade unter Rühren trocknet, einen Rückstand, der beim Auflösen in Wasser Kohlensäure, Stickstoff und Untersalpetersäure entbindet, auch wenn er zuvor mit Alkohol gewaschen

war. Dieser Rückstand, eine starke Säure, liefert gefärbte Salze und ist die Ursache der Scheerer'schen Reaction auf Inosit (Abdampfen der Salpersäurelösung, Befeuchten des Rückstandes mit Chlorcalcium und erneutes Abdampfen, wodurch eine rothe Färbung entsteht).

Mylius.

Ueber die behauptete Identität von Paitin und Aspidospermin. P. N. Arata (*Gazz. chim.* XI, 246—248, Auszug) spricht sich dagegen aus, dass Paitin und Aspidospermin (nach Wolfberg) dasselbe sein sollen, indem er die zwischen beiden bestehenden Unterschiede hervorhebt, soweit dieselben aus den bisherigen Veröffentlichungen hervorgehen. Auf neue Versuche stützt er sich dabei nicht.

Mylius.

Chemische Untersuchung der *Persea Lingue* und des darin enthaltenen Tannins von P. N. Arata (*Gazz. chim.* XI, 245 aus *Annal. Soc. cient. Argentin.* X, 193). Die Rinde der *Persea Lingue* enthält 24.63 pCt. Tannin. Letzteres besitzt als Pulver eine röthlich weisse Farbe, welche an der Luft immer dunkler roth wird, hat bei 10° das Volumgewicht 1.352 und ist der Formel  $C_{17}H_{17}O_9$  entsprechend zusammengesetzt. Bei der trockenen Destillation liefert es Brenzkatechin, mit Salpetersäure oxydirt Pikrinsäure und Oxalsäure, mit Kalilauge gekocht (oder geschmolzen?) Phloroglucin und wahrscheinlich Protokatechusäure. — Im Allgemeinen ähnelt dieser Gerbstoff denen aus *Quebracho*, *Catechu*, *Gambir* und *Kino*, daher versucht wurde ein Catechin aus demselben zu gewinnen. Dies gelang jedoch nicht, vielmehr wurde nur ein amorpher Körper erhalten, welcher Aehnlichkeit mit dem Gerbstoff selbst besass.

Mylius.

Ueber das in der *Castanea vesca* enthaltene Tannin von S. De Luca (*Gazz. chim.* 1881, 257. Referat). In allen Theilen des Baumes, ausgenommen die Samen, fand sich das Tannin verbreitet.

Mylius.

Ueber die Berberonsäure und deren Zersetzungsprodukte von Hugo Fürth (*Monatsh. für Chem.* 2, 416—431). Die von Weidel durch Oxydation des Berberins mit Salpetersäure erhaltene und Berberonsäure genannte Pyridintricarbonsäure,  $C_5H_5NO_6 + H_2O$ , ist vom Verfasser eingehender studirt worden. Dieselbe giebt mit Eisenvitriol eine bluthrothe Färbung, mit Kupferacetat in sehr concentrirter oder in kochender Lösung einen bläulich grünen Niederschlag, mit Silbernitrat und Bleizucker weisse Niederschläge. Sie wird bei 215° roth, schmilzt bei 243° und giebt, wie die anderen Pyridincarbonsäuren, mit Salzsäure eine schon bei 100° sich zersetzende Verbindung. Von ihren drei Kaliumsalzen krystallisirt das neutrale Salz aus 50 procentigem Alkohol in grossen, harten, glänzenden, sehr zerfliesslichen Prismen, die leicht in Wasser, gar nicht in

absolutem Alkohol sich lösen und  $C_8H_2NO_6K_3 + 4\frac{1}{2}H_2O$  zusammengesetzt sind. Das secundäre Salz,  $C_8H_3NO_6K_2 + 3H_2O$ , krystallisiert aus Wasser in glänzenden rhombischen Tafeln und ist wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich. Es verliert an der Luft  $1H_2O$ , die beiden anderen bei  $150^\circ$ . Das primäre Salz,  $C_8H_4NO_6K + 1\frac{1}{2}H_2O$ , bildet harte, gelbliche, glänzende Nadeln, ist wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser, nicht in Alkohol löslich und wird bei  $160^\circ$  wasserfrei. Im Wasserstoffstrom auf  $215^\circ$  erhitzt, zersetzt sich die Berberonsäure in Kohlensäure und sublimirende Nicotinsäure,  $C_6H_5NO_2$ , über ihren Schmelzpunkt erhitzt in Kohlensäure und Isonicotinsäure ( $\gamma$ -Pyridincarbonsäure). Das secundäre Kaliumsalz zersetzt sich beim Erhitzen auf  $235^\circ$  unter Entweichen von Kohlensäure und Nicotinsäure in neutrales, berberonsaures Kalium. Dagegen liefert das primäre Kaliumsalz beim Erhitzen auf  $275^\circ$  Kohlensäure und isonicotinsaures Kalium. Endlich gelang es dem Verfasser bei Anwendung der vor kurzem von Hoogewerff und van Dorp beschriebenen Reaktion (*diese Berichte* XIV, 974) durch Erhitzen der Berberonsäure mit Eisessig auf  $140^\circ$  eine neue Pyridindicarbonsäure,  $C_7H_5NO_4$ , zu gewinnen, die in feinen, weissen, glanzlosen Nadeln krystallisiert, bei  $263^\circ$  schmilzt, wenig in kaltem, sehr leicht in heissem Wasser, gar nicht in kaltem, sehr schwer in heissem Alkohol sich löst und mit Eisenvitriol keine Reaction, mit Silbernitrat einen weissen, flockigen, lichtbeständigen, mit Bleiacetat einen weissen, im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslichen, mit Kupferacetat in kochender Lösung einen hellgrünblauen, beim Erkalten der Flüssigkeit sich wieder lösenden Niederschlag giebt. Ihr saures Kaliumsalz,  $C_7H_4NO_4K + H_2O$ , krystallisiert aus 50procentigem Alkohol in glanzlosen, zu Krusten vereinigten Nadeln, die sehr leicht in Wasser, kaum in Alkohol löslich sind. Falls die von Böttinger in *diesen Berichten* XIV, S. 67 beschriebene Pyridindicarbonsäure sich nicht als identisch mit einer der früher dargestellten isomeren Säuren erweist, so ist die aus der Berberonsäure entstehende Dicarbonsäure die sechste, also die letzte der theoretisch vorhergesehenen Isomeren.

Pinner.

Beiträge zur Chemie der Laubmose von Ed. Treffner (*Pharm. Zeit. f. Russl.* 1881, 470—478 und 485—494). Zehn Mose aus verschiedenen Gattungen enthielten in lufttrockener Masse 1.9—6.39 pCt. Asche (sandfrei), 0.6—2.16 pCt. Fett, 0.65—2.81 pCt. Wachs und Chlorophyll, 0.35—0.7 pCt. Harz, 0.085—1.85 pCt. gerbstoffartige Substanz, 0.05—1.81 organische Säuren, 1.17—8.19 Glycose, 0.07 bis 3.01 Saccharose, 0.011—0.153 Ammoniak, 0.078—0.384 Salpetersäure, 0.71—4.5 wasserlösliche Eiweisskörper, 0.181—4.04 alkaliunlösliches Eiweiss, 3.54—5.3 alkaliunlösliche Eiweisskörper, 0.51 bis 2.41 Pararabin, 10.88—22.73 Cellulose und ausserdem 28.7—49

durch Chlorwasser zerstörbare unlösliche Substanz. Letztere erwies sich als von Lignin verschieden. — Die Eiweisssubstanzen verhalten sich von denen der höheren Pflanzen insofern abweichend, als sie sehr schwer, die in Natronlauge unlöslichen gar nicht, durch Magensaft peptonisirt werden.

Mylius.

Untersuchung von *Fucus amylaceus* von H. Greenish (*Pharm. Zeitschr. f. Russl.* 1881, 501—507). In dem Zeylon-Agar-Agar wurde chemisch und mikroskopisch Amylum nachgewiesen, dessen Anwesenheit mehrfach bestritten worden ist. Die aus ihm durch Auskochen erhaltene Gallerte, durch Waschen mit kaltem Wasser von Stärke befreit, enthielt nach Abzug von 4.43 pCt. Asche 45.55 pCt. Kohlenstoff und 5.99 pCt. Wasserstoff, etwa der Formel  $4(C_6H_{10}O_5) - H_2O$  entsprechend. Sie löst sich in Kupferoxydammoniak, wird aber durch Schwefelsäure nicht in Stärke verwandelt, ist linksdrehend, liefert mit Säuren gekocht einen Zucker vom specifischen Drehungsvermögen  $[\alpha]_D = +80.6^\circ$ , der nicht gährungsfähig ist, Schleimsäure liefert und demnach Arabinose zu sein scheint. Zwischen der Gallerte und der Arabinose liegt ein Zwischenprodukt, welches einige Eigenschaften des Dextrins, aber nur ein specifisches Drehungsvermögen  $[\alpha]_D = +33.1^\circ$  besitzt. Durch Salzsäure konnte aus der mit Wasser ausgekochten Alge ein Kohlehydrat gewonnen werden, welches sich vom Pararabin dadurch unterschied, dass es durch Kochen mit Säuren in gährungsfähigen Zucker überging. Endlich wurde noch Holzgummi (Thomson) und Cellulose aufgefunden.

Mylius.

Ueber den giftigen Bestandtheil der Samen von *Lupinus albus* von G. Campani (*Gazz. chim.* XI, 237—240). Aus den Samen der weissen Lupine erhielt der Verfasser ein Alkaloïd, welches unter einem Druck von 6—8 cm bei 161—178° kaum flüchtig war, ein in Wasser und Alkohol lösliches Sulfat lieferte und auf Frösche nach Albertoni und Luciani, welche damit eingehende Versuche anstellten, giftig wirkte.

Ciro Bettelli (*Gazz. chim.* XI, 240) erhielt aus demselben Samen das Lupinin, indem er den durch Kochen erhaltenen wässrigen Auszug im concentrirten Zustande mit Kalk behandelte, das Filtrat eindampfte, mit Alkohol auszog, wiederum eindampfte und den Rückstand mit Aether erschöpfte. Das in letzteren übergegangene noch amorphe, wasserlösliche Alkaloïd von basischer Reaction auf Pflanzenfarben wird durch Tannin, Platinechlorid, Quecksilberchlorid gefällt, fällt und reducirt Goldlösung und Silbernitrat, krystallisirt aus Benzin (50—90°) in Nadeln und lässt sich aus seiner alkalischen Lösung in Wasser durch Aether, Benzol und Chloroform ausschütteln. Das sehr bittere Alkaloïd erwies sich giftig für Frösche, aber dem Menschen bei ziemlich hoher Dosis unschädlich.

Mylius.



**Giftige Alkaloïde und Amyloïdkörper aus faulendem Eiweiss** von F. Selmi (*Gazz. chim.* 1881, 254. Referat). Während der Fäulniss bei Abschluss der Luft sublimirte eine Substanz ähnlich der, welche bei Luftzutritt entsteht.

Aether entzog dem sauren Fäulnissprodukt eine in Wasser unlösliche, unangenehm aber nicht kadaverartig riechende Masse, welche sich bei geringer Wärme bräunt.

Alkohol schlägt neben Eiweisskörpern eine glykogenartige Substanz nieder. Glykosebildung wurde nicht beobachtet.

Bleiessig schlug eine Säure von essigartigem Geruch nieder, nach deren Ausfallen Kohlensäure die Bleiverbindung einer zweiten Säure fällte und Schwefelsäure einen dritten Bleiniederschlag hervorbrachte, welcher das Sulfat eines sehr giftigen akonitinartig wirkenden Alkaloïds enthielt.

Absoluter Alkohol fällte aus der entbleiten Flüssigkeit dasselbe Alkaloïdsulfat neben Ammonsulfat. Zugefügter Aether fällte von denselben Substanzen eine weitere Menge, sowie das Sulfat eines zweiten Alkaloïds. Ausser Ammoniak konnten keine flüchtigen Basen unmittelbar erhalten werden. Der durch Aether bewirkte Niederschlag von Sulfaten, in Wasser gelöst und allgemach mit Alkohol versetzt, theilte sich in 2 Schichten, deren untere aus der gelbbraunen Lösung des Sulfats eines Alkaloïds bestand, welches nach Verflüchtigung von beigemengtem Ammoniak Coniingeruch besass, der durch Oxydationsmittel verstärkt wurde. Nach der Oxydation der Lösung der Sulfate durch Schwefelsäure und Bichromat und dem Uebersättigen mit Natronlauge konnte die coniinartig riechende Base mit Aether ausgeschüttelt werden.

Myllus.

**Deux faits relatifs au décilène (essence de térébenthine)** de M. E. J. Maumené *Compt. rend.* 98, 77). Zum Verständniss der sehr kurz gefassten Abhandlung sind Specialkenntnisse erforderlich, welche den Referenten nicht zu Gebote stehen. Es muss daher auf das Original verwiesen werden.

Myllus.

**Ueber Benzarsinsäuren und deren Derivate** von W. La Coste (*Ann. Chem.* 208, 1—36). Die durch Oxydation der Tolyarsinsäuren mittelst Kaliumpermanganat erhaltenen Benzarsinsäuren, von denen die freie Monobenzarsinsäure,  $C_6H_4 \cdot CO_2H \cdot AsO_3H_2$ , nebst ihrem Kalium- und Silbersalz (in *diesen Berichten* XIII, 2176) bereits vom Verfasser beschrieben worden ist, werden ausführlicher beschrieben.

Das Calciumsalz der Benzarsinsäure,  $C_6H_4 \cdot \begin{matrix} CO_2 \\ \diagdown \\ AsO_3 \\ \diagup \\ H \end{matrix} \cdot Ca + H_2O$ , ist ein schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslicher Niederschlag; der Methyläther,  $C_6H_4 \cdot AsO_3H_2 \cdot CO_2CH_3$ , aus dem Silbersalz mittelst Jodmethyl dargestellt, bildet leicht in Alkohol, kaum



in Aether lösliche, unschmelzbare Krystallkrusten. Beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure geht die Benzarsinsäure in das Jodür,  $C_6H_4 \cdot CO_2H \cdot AsJ_2$ , über, welches aus Chloroform in gelben, bei  $153^\circ$  schmelzenden Nadeln krystallisirt, durch frischgefälltes Chlorsilber in harzartiges Chlorür, durch kochendes Wasser in benzarsenige Säure,  $C_6H_4 \cdot CO_2H \cdot As(OH)_2$ , übergeführt wird. Die benzarsenige Säure krystallisirt aus Wasser in feinen, farblosen Nadeln, schmilzt nicht beim Erhitzen und geht bei  $145-160^\circ$  in das Anhydrid,  $C_6H_4 \cdot CO_2H \cdot AsO$ , über. Ihr Calciumsalz,  $(C_7H_6AsO_4)_2Ca$ , bildet perlmutterglänzende Blättchen, ihr Silbersalz (bei  $80^\circ$  getrocknet,  $C_6H_4 \cdot AsO \cdot CO_2Ag$ , zusammengesetzt) ist ein weisser Niederschlag. Das Benzarsenchlorür,  $C_6H_4 \cdot CO_2H \cdot AsCl_2$ , entsteht ausser aus dem Jodür mittelst Chlorsilber auch aus der Benzarsinsäure direkt, wenn man dieselbe in Phosphorchlorür einträgt, worin sie sich unter Zischen löst, das überschüssige Phosphorchlorür aus dem Wasserbad abdestillirt, den Rückstand in Benzol aufnimmt und das entstandene Phosphoroxychlorid durch tropfenweisen Wasserzusatz zersetzt. Die von der wässrigen Flüssigkeit getrennte Benzollösung liefert beim Eindampfen das Benzarsenchlorür in farblosen, bei  $157-158^\circ$  schmelzenden Nadeln. — Das als Ausgangsmaterial zur Darstellung der Dibenzarsinsäure dienende *p*-Ditolylarsenchlorür,  $(C_7H_7)_2AsCl$ , wurde durch Kochen von Quecksilberditolyl mit stark überschüssigem Tolyarsenchlorür dargestellt, wobei es neben Tritolylarsin entsteht. Es ist ein bei circa  $240^\circ$  siedendes Oel, zersetzt sich aber bei wiederholter Destillation in die Mono- und Tritolylarsinverbindung. Durch Kochen mit Natriumcarbonat wird es nicht verändert, dagegen durch längeres Kochen mit weingeistiger Kalilauge in das Oxyd,  $[(C_7H_7)_2As]_2O$ , übergeführt, welches aus Aether in feinen, farblosen Nadeln krystallisirt, bei  $98^\circ$  schmilzt und bei höherer Temperatur in Tritolylarsin übergeht. Durch Chlor wird das Ditolylarsinchlorür in das Trichlorid,  $(C_7H_7)_2AsCl_3$ , verwandelt, welches seinerseits durch Wasser leicht in die Ditolylarsinsäure,  $(C_7H_7)_2 \cdot AsO_2H$ , umgesetzt wird. Die Ditolylarsinsäure ist sehr schwer in Wasser, leicht in Alkohol löslich und krystallisirt daraus in kleinen, bei  $167^\circ$  schmelzenden Körnern. Das Silbersalz,  $C_7H_7AsO_2Ag$ , ist ein weisser Niederschlag. Durch Erwärmen der Ditolylarsinsäure mit concentrirter Kaliumpermanganatlösung auf  $50-60^\circ$  erhält man die Dibenzarsinsäure,  $(C_6H_4 \cdot CO_2H)_2AsO_2H$ , welche, aus dem Filtrat mittelst Salzsäure abgeschieden, feine, glänzende, unschmelzbare Blättchen bildet, kaum im Wasser, schwer in Alkohol sich löst und schlecht krystallisirende Salze liefert. Ihr Methyläther,  $(C_6H_4 \cdot CO_2CH_3)_2AsO_2H$ , aus dem Silbersalz und Jodmethyl dargestellt, bildet schwach gelbgefärbte Krusten. Durch Erhitzen der Säure mit

Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor erhält man das nur undeutlich krystallisierende Dibenzarsenjodür,  $(C_6H_4CO_2H)_2AsJ$ , welches oberhalb  $280^\circ$  schmilzt, in Alkohol, Aether, Chloroform sich leicht löst und durch kochendes Wasser, besser durch Sodalösung, zu dibenzarseniger Säure,  $(C_6H_4CO_2H)_2AsOH$ , zersetzt wird. Letztere ist eine undeutlich krystallinische, schwer in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol lösliche Substanz, deren Calciumsalz  $(C_6H_4CO_2)_2Ca \cdot AsOH + 2H_2O$  zusammengesetzt ist. — Das Tritolylarsin,  $(C_7H_7)_3As$ , durch Erhitzen von Tolyarsenoxyd dargestellt, schmilzt bei  $145^\circ$ . Es nimmt nur sehr träge Chlor auf, ohne sich völlig in das Dichlorid,  $(C_7H_7)_3AsCl_2$ , zu verwandeln. Dieses Dichlorid löst sich eigentümlicher Weise fast ohne Zersetzung in kochendem Wasser auf und scheidet sich beim Verdunsten der Lösung als gelbliches, sehr langsam erstarrendes Oel ab. Durch alkoholische Kalilauge wird es in das nicht krystallisierende Tritolylarsinoxyd übergeführt. Die Tribenzarsinsäure,  $(C_6H_4 \cdot CO_2H)_3As(OH)_2$ , lässt sich am besten direkt aus dem Tritolylarsin mittelst alkalischer Permanganatlösung darstellen. Dieselbe ist etwas in Wasser löslich, geht beim Erhitzen zunächst in ihr Oxyd über, um dann bei beginnender Zersetzung zu schmelzen. Das Kaliumsalz,  $(C_6H_4CO_2K)_3 \cdot AsO$ , bildet leicht lösliche Krusten, das entsprechend zusammengesetzte Kalksalz enthält 1—2 Moleküle  $H_2O$ . Die Reduktion der Säure mittelst Jodwasserstoffsäure erfolgt schwierig, die so zu erhaltende tribenzarsenige Säure oder Arsentribenzoësäure,  $As(C_6H_4CO_2H)_3$ , krystallisirt aus Aether in kleinen farblosen Nadeln, ihr Natriumsalz,  $As(C_6H_4CO_2Na)_3 + 2H_2O$ , in kurzen Nadeln. Ihr Silbersalz,  $As(C_6H_4CO_2Ag)_3$ , ist ein gallertartiger Niederschlag. — Verfasser hat auch, aber mit negativem Erfolg, die Kakodylsäure,  $(CH_3)_2AsO_2H$ , und die Aethylarsinsäure,  $C_2H_5AsO_3H_2$ , in gleicher Weise zu oxydiren versucht. Die Kakodylsäure wird von Kaliumpermanganat kaum angegriffen, die Aethylarsinsäure zum Theil zu Arsensäure und Essigsäure zerlegt, zum Theil völlig verbrannt. Zur Gewinnung der Aethylarsinsäure wurde zunächst Aethylarsenchlorür,  $C_2H_5AsCl_2$ , durch die bei gewöhnlicher Temperatur erfolgende Einwirkung von Arsenchlorür auf Quecksilberdiäthyl dargestellt. Das Aethylarsenchlorür ist eine bei  $156^\circ$  siedende Flüssigkeit von schwachem obstartigem Geruch, greift Augen und Nase heftig an und bringt auf der Haut schmerzhaft Brandblasen hervor. Sein Dampf erzeugt Athemnoth, Ohnmacht und langdauernde Lähmung und Gefühllosigkeit der Extremitäten. Mit verdünnter Salpetersäure erhitzt, liefert es die Aethylarsinsäure, welche kleine, farblose Krystalle bildet. Pinner.

Ueber die Einwirkung von Metallen auf den  $\alpha$ -Brompropionsäureäthyläther von E. Scherks (*Monatsh. für Chem.* 2, 541

bis 546). Erhitzt man  $\alpha$ -Brompropionsäureäther mit Zinkstaub auf  $120^\circ$ , so tritt heftige Reaktion ein, es entweicht Kohlenoxyd und es destilliren neben unangegriffener Substanz Bromäthyl und Propionsäureäther über, während im Rückstand neben Bromzink nur in äusserst geringer Menge das Zinksalz anscheinend der Dimethylbernsteinsäure sich findet. Molekulares Silber wirkt ähnlich wie Zinkstaub, nur entsteht kein Kohlenoxyd.

Pinner.

**Untersuchungen über die ungesättigten Säuren** von Rudolph Fittig. Fünfter Theil. (*Ann. Chem.* 208, 37–121.) Als Fortsetzung seiner ausgedehnten Untersuchungen über die ungesättigten Säuren veröffentlicht Hr. Fittig meist unter den Namen seiner Schüler und Mitarbeiter sechs weitere Abhandlungen.

1. Ueber die Brenzterebinsäure von Carl Geisler (S. 37 bis 55). Zunächst wird eine Methode zur bequemeren Reindarstellung der Terebinsäure gegeben. Man oxydirt in der von Mielck (*Ann.* 180, 45) vorgeschriebenen Weise Terpentinöl mit verdünnter Salpetersäure, dampft die Masse auf dem Wasserbad zur Syrupconsistenz ein, füllt den schwarzen Rückstand noch heiss in einen geräumigen Kolben und oxydirt ihn zuerst mit gewöhnlicher concentrirter Salpetersäure, nachher unter zeitweiligem Zusatz von rauchender Salpetersäure weiter, bis eine herausgenommene Probe keine Oxalsäurereaktion mehr giebt. Darauf verdünnt man mit ziemlich viel Wasser, filtrirt von der ausgeschiedenen Terephtalsäure, dampft ein und entzieht der schnell auskrystallisirenden Terebinsäure eine geringe Beimengung einer stickstoffhaltigen Säure durch einmaliges Schütteln mit Aether. Die Ausbeute beträgt 50 g Terebinsäure aus 1200 g Terpentinöl. — Um die Terebinsäure in Brenzterebinsäure überzuführen, ohne zu grosse Mengen von Lacton entstehen zu lassen, wird die Säure möglichst rasch destillirt, das Destillat mit Wasser übergossen und mit Barythydrat bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt, mit Kohlenensäure gesättigt und durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether vom Lacton befreit. Die wässrige Flüssigkeit wird darauf eingedampft, das sich ausscheidende teraconsaure Baryum (s. unten) entfernt, der Rückstand nach Verdünnung mit Wasser mit Schwefelsäure zersetzt und nun die Brenzterebinsäure durch Destillation im Dampfstrom übergetrieben. Das Destillat wird mit Calciumcarbonat neutralisirt, das Kalksalz krystallisiren gelassen und schliesslich daraus die Säure mit mässig starker Salzsäure in Freiheit gesetzt. Die reine Brenzterebinsäure ist ein farbloses, eigenthümlich riechendes Oel, erstarrt nicht bei  $-15^\circ$  und ist schwer löslich in Wasser, auf dem sie aufschwimmt. Ihr Calciumsalz,  $(C_6H_9O_2)_2Ca + 3H_2O$ , krystallisirt in glänzenden Prismen und verliert bei  $100^\circ$   $2\frac{1}{2}H_2O$ , den Rest bei  $120^\circ$ . Das Silbersalz,  $C_6H_9O_2Ag$ , ist ein weisses, in heissem

Wasser unter Schwärzung sich lösender Niederschlag. Bei der Destillation geht die Brenzterebinsäure theilweise, vollständig beim längeren Kochen am Rückflusskühler in das isomere Lacton  $C_6H_{10}O_2$  über. Auch durch Bromwasserstoffsäure, sowohl gasförmige wie wässrige, wird sie in das Lacton  $C_6H_{10}O_2$  übergeführt. Mit Brom vereinigt sie sich in heftiger Reaktion zu Dibromisocapronsäure,  $C_6H_{10}Br_2O_2$ , welche aus Schwefelkohlenstoff in grossen, farblosen Krystallen anschießt, bei  $99-100^\circ$  schmilzt und schon durch kochendes Wasser, leichter durch Sodalösung zu einem neuen Lacton, Terelacton,  $C_6H_8O_2$ , zersetzt wird. Um das Terelacton darzustellen, setzt man zu der mit 5—6 Theilen Wasser übergossenen Dibromcapronsäure  $1\frac{1}{2}$  Moleküle  $Na_2CO_3$ , erwärmt nach beendeter Kohlensäureentwicklung 1 Stunde am Rückflusskühler im Wasserbade, säuert mit Salzsäure an, macht die Flüssigkeit nach dem Erkalten wieder alkalisch und schüttelt sie mit Aether aus. Das Terelacton siedet bei  $210^\circ$ , erstarrt in niedriger Temperatur und schmilzt dann bei  $10-12^\circ$ , löst sich erst in  $\frac{1}{2}$  Volumen Wasser und geht beim Kochen mit Barytwasser in das amorphe Barytsalz der Oxysäure,  $C_6H_{10}O_3$ , über. — Bei der trockenen Destillation der Terebinsäure entsteht neben der Brenzterebinsäure und dem Lacton  $C_6H_{10}O_2$ , auch eine mit der Terebinsäure isomere, aber zweibasische Säure, die Teraconsäure,  $C_7H_{10}O_4$ , die durch ihr, beim Kochen seiner Lösung sich abscheidendes Baryumsalz leicht isolirt werden kann. Dieselbe Säure entsteht leichter durch Einwirkung von Natrium (oder Natriumäthylat) auf Terebinsäureäther. Sie krystallisirt in grossen asymmetrischen Krystallen, schmilzt unter Wasserabspaltung und Uebergang in ihr Anhydrid bei  $161-163^\circ$  und wird durch rauchende Bromwasserstoffsäure wieder in Terebinsäure zurückverwandelt. Die Lösung ihres Ammoniumsalzes bleibt auf Zusatz von Chlorbaryum klar, aber beim Erwärmen scheidet sich das in kaltem, wie in heissem Wasser sehr wenig lösliche Baryumsalz,  $C_7H_8O_4Ba$ , in glänzenden Krystallen ab. Das Calciumsalz,  $C_7H_8O_4Ca$ , scheidet sich schon nach längerem Stehen der mit Chlorcalcium versetzten Lösung des Ammoniumsalzes in der Kälte als sandiges, sehr wenig lösliches Pulver ab.

2. Weitere Mittheilungen über das Lacton der Isocapronsäure von Jul. Bredt (S. 55—66). Das schon früher beschriebene bei  $207^\circ$  siedende Lacton löst sich bei  $0^\circ$  in 2 Volumen Wasser auf; schon bei gelindem Erwärmen trübt sich diese Lösung, wird bei  $30-40^\circ$  undurchsichtig wie Milch, klärt sich aber bei weiterem Erwärmen allmählich wieder, um bei  $80^\circ$  vollkommen klar zu sein. Selbst nach längerem Kochen mit Baryumcarbonat geht das Lacton nur zum kleineren Theil (ca.  $\frac{1}{4}$ ) in das Salz der Oxyisocapronsäure,  $C_6H_{12}O_3$ , über. Diese Säure selbst ist in niedriger Temperatur existenzfähig, zerfällt aber schon im Exsiccator allmählich in Wasser



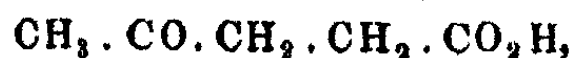
men rauchender Bromwasserstoffsäure, so findet klare Lösung statt; bald scheidet sich aber auf der Oberfläche ein Oel ab, das Anfangs an Volumen zunimmt, nach mehreren Stunden aber wieder abnimmt und dann ganz verschwindet. Hierbei geht die Teracrylsäure glatt in das mit ihr isomere Lacton,  $C_7H_{12}O_2$ , über. Durch Neutralisation der mit Wasser verdünnten Lösung und Ausschütteln mit Aether gewonnen, ist das Heptolacton ein klares, bei  $0^\circ$  erstarrendes, bei  $11^\circ$  schmelzendes, bei  $220^\circ$  siedendes Oel, das sich erst in 12 Volumen Wasser löst und in dieser Lösung die Eigenthümlichkeit der anderen Lactone zeigt. Beim Kochen mit Barytwasser liefert es amorphes oxyheptylsaures Baryum,  $(C_7H_{13}O_3)_2Ba$ , aus welchem das Silbersalz,  $C_7H_{13}O_3Ag$ , als weisser, lichtbeständiger, in heissem Wasser schwer löslicher und daraus in harten Prismen krystallisirender Niederschlag gewonnen werden kann. Ein Bromadditionsprodukt der Teracrylsäure war nicht in reinem Zustande zu erhalten.

5. Ueber die Allylessigsäure und das Valerolacton von Alfred Messerschmidt (S. 92—104) (vergl. *diese Berichte* XIII, 955). Mittelt der Acetessigäthersynthese wurde Allylessigsäure dargestellt und diese durch rauchende Bromwasserstoffsäure in Bromvaleriansäure,  $C_5H_9BrO_2$ , welche wie ein Reduktionsversuch mit Natriumamalgam zeigte, von der Normalvaleriansäure sich ableitet, übergeführt. Die Bromvaleriansäure, eine farblose, bei  $-15^\circ$  nicht erstarrende Flüssigkeit, geht bei mehrstündigem Kochen mit Wasser am Rückflusskühler in das Valerolacton,  $C_5H_8O_2$ , über, welches bei  $206-207^\circ$  siedet, bei  $-18^\circ$  nicht erstarrt, bei der Oxydation mit Salpetersäure wesentlich Bernsteinsäure liefert und durch Kochen mit Barytwasser in oxyvaleriansaures Baryum,  $(C_5H_9O_3)_2Ba$ , mit Calciumcarbonat in oxyvaleriansaures Calcium, beides amorphe Salze, übergeführt werden kann. Mit Brom vereinigt sich die Allylessigsäure zu Dibromvaleriansäure,  $C_5H_8Br_2O_2$ , welche in farblosen, bei  $57-58^\circ$  schmelzenden Blättchen krystallisirt, bei der Behandlung mit Natriumamalgam in Allylessigsäure sich zurückverwandelt und beim Kochen mit Wasser zunächst in Bromvalerolacton,  $C_5H_7BrO_2$ , dann anscheinend in ein bromfreies Lacton sich verwandelt. Das Bromvalerolacton, eine schwach gelbliche, bei  $-15^\circ$  nicht erstarrende Flüssigkeit, giebt beim Kochen mit Barytwasser amorphes dioxyvaleriansaures Baryum,  $(C_5H_9O_4)_2Ba$ .

6. Ueber eine einfache Darstellungsweise und die Constitution des Valerolactons von Ludw. Wolff (S. 104—110). Um Gewissheit darüber zu erlangen, dass die Constitution des Valerolactons  $CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2$  ist, hat Verfasser mit Erfolg dieses

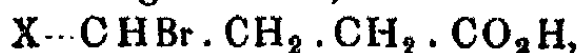


Lacton durch Reduktion der Lävulinsäure,



die sowohl aus Zucker wie mittelst der Acetessigäthersynthese dargestellt wurde, zu gewinnen versucht. Man trägt in eine gut gekühlte 2procentige Lösung von Lävulinsäure nach und nach überschüssiges Natriumamalgam ein, säuert nach dem Aufhören der Wasserstoffentwicklung die vom Quecksilber abgegossene Flüssigkeit mit Schwefelsäure an, kocht einige Minuten am Rückflusskühler, macht mit Alkalicarbonat alkalisch und schüttelt mit Aether aus. Man erhält so das Valerolacton in fast berechneter Menge. Lässt man dagegen auf mit Schwefelsäure stets sauer gehaltene Lävulinsäurelösung Natriumamalgam einwirken, so geht die Reduktion weiter und man erhält lediglich Normalvaleriansäure, deren Darstellung nach dieser Methode die bequemste zu sein scheint.

7. Ueber die Constitution der Lactone und ihre Bildung aus den Additionsprodukten der ungesättigten Säuren von Rud. Fittig (S. 111—121). In dieser rein theoretischen Abhandlung wird als ziemlich erwiesen angenommen, dass die Bromwasserstoffadditionsprodukte der ungesättigten Säuren, in denen das Brom zur Carboxylgruppe in der  $\beta$ -Stellung sich befindet, also  $\text{X} \cdots \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \text{H}$ , durch Wasser und Basen unter Kohlen säureabspaltung zu ungesättigten Kohlenwasserstoffen zersetzt werden, während diejenigen Additionsprodukte, bei denen das Brom zur Carboxylgruppe die  $\gamma$ -Stellung einnimmt, also



unter denselben Bedingungen Lactone liefern.

Pinner.

Einwirkung der Schwefelsäure auf Bromamylen von G. Bouchardat (*Compt. rend.* 98, 316). Schüttelt man bei  $115^\circ$  siedendes Bromamylen mit dem gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure, so tritt Wärmeentwicklung ein und nach 24 Stunden lagert sich unterhalb der Schwefelsäure eine tiefbraune schwere Flüssigkeit ab, die durch Destillation im verdünnten Raum gereinigt, sich als Amylenbromid,  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Br}_2$ , erweist. Die auf diesem Bromid lagernde Flüssigkeit liefert nach dem Verdünnen mit 10 Theilen Wasser und wiederholtem theilweisem Fraktioniren ein leichtes Oel, welches nach dem Trocknen bei  $76\text{--}81^\circ$  siedet, das specifische Gewicht 0.832 bei  $0^\circ$  besitzt, angenehm riecht und die Zusammensetzung  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$  hat. Es ist ein Keton, verbindet sich mit Natriumbisulfit und liefert bei der Oxydation Essigsäure und eine Buttersäure. Hr. Bouchardat glaubt, dass diese Reaction nach folgenden Gleichungen verlaufe:

1. a)  $\text{C}_5\text{H}_9\text{Br} = \text{HBr} + \text{C}_5\text{H}_8$
- b)  $\text{C}_5\text{H}_9\text{Br} + \text{HBr} = \text{C}_5\text{H}_{10}\text{Br}_2$
2.  $\text{C}_5\text{H}_8 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ .

Pinner.



Vereinigung der unterchlorigen Säure mit den Propargylverbindungen von L. Henry (*Compt. rend.* 93, 388). Um zu ungesättigten secundären und tertiären Alkoholen zu gelangen, hat Hr. Henry auf Propargylmethyl- und -äthyläther 1 Molekül unterchlorige Säure einwirken lassen, jedoch hierbei die Beobachtung gemacht, dass unabhängig von den angewandten Mengenverhältnissen stets 2 Moleküle ClOH mit 1 Molekül  $C_3H_3(OCH_3)$  u. s. w. sich vereinigen. Es entsteht ein schweres, wenig in Wasser lösliches Oel, welches anfangs farblos ist, sich allmählich ganz schwarz färbt und unter gewöhnlichem Druck nicht destillirbar ist. Die Constitution der entstandenen Verbindungen  $C_3H_3 \cdot OCH_3$  oder  $C_3H_3 \cdot OC_2H_5$  + 2HClO glaubt Verfasser durch die Formeln  $CH_2(OCH_3) \cdot CCl_2 \cdot CH(OH)_2$  oder  $CH_2OCH_3 \cdot C(OH)_2 \cdot CHCl_2$  u. s. w. ausdrücken zu müssen.

Pinner.

Ueber die Einwirkung der Salpetersäure auf einige gebromte Fettkörper von J. Kachler (*Monatsh. für Chem.* 2, 558—563). Monobromessigsäure wird selbst von starker Salpetersäure nur sehr schwer angegriffen und dann anscheinend völlig verbrannt. Aethylenbromid wird von rauchender Salpetersäure, wobei man zuerst erwärmt und die darauf eintretende heftige Reaktion durch äussere Kühlung mässigt, zu Bromessigsäure oxydirt. Bromisobuttersäure liefert beim Erwärmen mit Salpetersäure  $\alpha$ -Oxyisobuttersäure. (In den beiden letzten Fällen entsteht zugleich ein leicht flüchtiges, durch Wasser zersetzbares Oel, wahrscheinlich Nitrosylbromür NOBr).

Pinner.

Zur Kenntniss der Dichinoline von H. Weidel (*Monatsh. für Chem.* 2, 491—506). Verfasser hat nach der Methode von Anderson durch Einwirkung von Natrium auf Chinolin das Dichinolin,  $C_{18}H_{14}N_2$ , darzustellen versucht (vergl. Williams, *diese Berichte* XIV, 1110). 100 Theile Chinolin wurden mit 15 Theilen Natrium auf  $192^\circ$  erhitzt und 2—3 Stunden bei dieser Temperatur erhalten. Das dunkelgefärbte, harzige Reaktionsprodukt wurde zur Abscheidung des Natriums in heissem Benzol gelöst, die Lösung mit Wasser, so lange sich dieses braun färbte, ausgeschüttelt, im Wasserbad vom Benzol befreit und dann destillirt. Der oberhalb  $360^\circ$  siedende Antheil, welcher beim Erkalten krystallinisch erstarrte, wurde von einer dickflüssigen, öligen Substanz durch Absaugen befreit, wiederholt aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt, schliesslich die Base durch Ammoniak wieder in Freiheit gesetzt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol vollends gereinigt. So wurde eine als  $\alpha$ -Dichinolin bezeichnete Verbindung von der Zusammensetzung  $C_{18}H_{14}N_2$  gewonnen. Dieselbe krystallisirt in perlmutterglänzenden, monosymmetrischen Blättchen ( $a:b:c = 1.37:1:1.32$ ), ist unlöslich in Wasser, ziemlich in der Wärme in Aether, Benzol und Chloroform, kaum in kaltem, leicht in heissem Alkohol



löslich, schmilzt bei  $175.5^{\circ}$  (die sublimierte Substanz bei  $176-177^{\circ}$ ), siedet oberhalb  $400^{\circ}$  und bildet meist schon durch Wasser zersetzbare Salze. Das Sulfat,  $C_{18}H_{12}N_2 \cdot H_2SO_4 + H_2O$ , bildet harte Körner, das Chlorhydrat,  $C_{18}H_{12}N_2 \cdot 2HCl + 4H_2O$ , lange, fast farblose, asbestähnliche Nadeln, die bei  $100^{\circ}$  das Wasser und  $1HCl$  verlieren; das Platindoppelsalz,  $C_{18}H_{12}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + H_2O$ , ist ein rötlichgelber, das Golddoppelsalz,  $C_{18}H_{12}N_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$ , ein lichtgelber, krystallinischer Niederschlag. Mit Jodmethyl verbindet sich das  $\alpha$ -Dichinolin allmählich schon bei gewöhnlicher Temperatur, schnell bei  $100^{\circ}$  und man erhält die Verbindung  $C_{18}H_{12}N_2 \cdot CH_3J$  in kleinen, stark glänzenden, auch in heissem Wasser sehr schwer löslichen Nadeln, die bei  $200^{\circ}$  sich bräunen und bei  $280-286^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzen. Verschiedene Versuche, das  $\alpha$ -Dichinolin zu oxydiren, ergaben negative Resultate. — Bei der Darstellung von Chinolin aus Cinchoninsäure (Chinolincarbonsäure) entsteht neben dem Chinolin (welches übrigens durch Natrium in dasselbe  $\alpha$ -Dichinolin übergeführt wird) in geringer Menge ein mit dem  $\alpha$ -Dichinolin isomerer Körper, der schon von Königs (*diese Berichte* XII, 273) beobachtet, aber als Carbazol angesprochen worden ist und der bei  $192.5^{\circ}$  schmilzt. Derselbe ist wahrscheinlich identisch mit der von Japp und Graham (*diese Berichte* XIV, 1287) durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Chinolin erhaltenen und als Dichinolylin bezeichneten Verbindung  $C_{18}H_{12}N_2$  vom Schmelzpunkt  $191^{\circ}$ . — Mit rauchender Schwefelsäure auf  $170^{\circ}$  mehrere Stunden erhitzt, geht das  $\alpha$ -Dichinolin in eine Disulfosäure über, die beim Verdünnen des Röhreninhalts mit Wasser in mikroskopischen Nadeln sich abscheidet. Das Kaliumsalz,  $C_{18}H_{10}N_2(SO_3K)_2 + 5H_2O$ , krystallisiert aus 50procentigem Weingeist in seidenglänzenden Nadeln, besitzt intensiv bitteren Geschmack und färbt sich am Licht hellgelb. Beim Schmelzen mit Aetzkali geht es in das schlecht krystallisierende und an der Luft leicht veränderliche Hydrat,  $C_{18}H_{10}N_2(OH)_2$ , über. — Ausser dem Dichinolin, dessen Ausbeute ca. 34—38 pCt. beträgt, konnten unter den Einwirkungsprodukten des Natriums auf Chinolin keine krystallisierbaren Substanzen isoliert werden.

Pinner.

**Synthetische Versuche in der Chinolinreihe** v. A. Schlosser und Zd. H. Skraup (*Monatsh. für Chem.* 2, 518—538). In Fortsetzung der von Skraup aufgefundenen Synthese des Chinolins durch Erhitzen eines Gemenges von Nitrobenzol, Anilin und Glycerin mit Schwefelsäure, haben Verfasser aus den drei Nitro- und Amidobenzoë Säuren die entsprechenden Chinolincarbonsäuren dargestellt. Diese Säuren, welche die Carboxylgruppe im Benzolkern enthalten, werden zum Unterschiede von denjenigen, bei welchen die Carboxylgruppe im Pyridinkern sich befindet, als Chinolinbenzcarbonsäuren bezeichnet.

1. Metachinolinbenzcarbonsäure,  $C_{10}H_7NO_2$ . 18 Theile *m*-Nitrobenzoesäure, 30 Theile *m*-Amidobenzoësäure und 50 Theile Glycerin wurden mit 40 Theilen englischer Schwefelsäure 6 Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt, der mit Wasser verdünnte Kolbeninhalt mit Baryt genau neutralisirt, das Filtrat mit Silbersalz gefällt, der Niederschlag in verdünnter Salzsäure suspendirt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die Lösung eingedampft. Das so gewonnene salzsaure Salz wurde umkrystallisirt, durch Wasser zerlegt und die *m*-Chinolinbenzcarbonsäure umsublimirt. Sie ist ein krystallinisches Pulver, unlöslich in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, spurenweis in Wasser, sehr schwer in Alkohol, leicht in verdünnten Säuren und Alkalien löslich. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt sie schon vor dem Schmelzen und bildet beissend riechende Dämpfe. Sie schmilzt oberhalb  $360^\circ$ . Ihr Ammoniumsalz giebt mit Silbernitrat einen weissen Niederschlag,  $C_{10}H_6NO_2Ag + 2H_2O$ , mit Bleiessig einen weissen, flockigen, beim Kochen krystallinisch werdenden Niederschlag; mit Chlorcalcium weisse, aus Nadeln bestehende Fällung der Zusammensetzung  $(C_{10}H_6NO_2)_2Ca + C_{10}H_7NO_2 + 6H_2O$ ; mit Kobaltnitrat nach längerem Stehen rosafarbene Prismen, mit Kupferacetat einen lichtgrünen, amorphen Niederschlag, der sich allmählich in blauviolette Krystalle,  $C_{10}H_6NO_2 \cdot CuOH + 2H_2O$ , umwandelt. Die salzsaure Verbindung,  $C_{10}H_7NO_2 \cdot HCl + 1\frac{1}{2}H_2O$ , bildet lange, farblose Nadeln, die durch Wasser sofort zersetzt werden; das Platinsalz,  $C_{10}H_7NO_2 \cdot H_2PtCl_6$ , bildet gelbe, mikroskopische Blättchen.

2. Parachinolinbenzcarbonsäure wurde in ähnlicher Weise dargestellt. Ein grosser Theil der Säure scheidet sich als Sulfat beim Erkalten des Reaktionsprodukts aus. Die freie Säure ist ein weisses Pulver, in Wasser und Alkohol sehr schwer löslich, sintert bei  $260^\circ$  zusammen, erweicht bei ca.  $280^\circ$ , bräunt sich und schmilzt bei  $291$  bis  $292^\circ$ , sublimirt aber schon vor dem Schmelzen. Ihr Ammoniumsalz giebt mit Silbernitrat in der Kälte einen weissen, gelatinösen, in der Hitze pulverigen Niederschlag, mit Kobaltnitrat röthliche, mit Nickelnitrat grünliche flockige Fällung, mit Kupferacetat grünlich blauen, wenig krystallinischen, mit Eisenchlorid leberbraunen, flockigen, mit Eisenvitriol grünlichen flockigen Niederschlag. Durch Kaliumchromat entstehen gelbe, körnige Krystalle, durch Chlorbaryum sofort weisse Nadelchen (die Metasäure giebt mit Chlorbaryum auch nach längerem Stehen keine Fällung). Das Silbersalz ist  $C_{10}H_6NO_2Ag$ , das Calciumsalz  $(C_{10}H_6NO_2)_2Ca + 2H_2O$  zusammengesetzt. Das salzsaure Salz,  $C_{10}H_7NO_2 \cdot HCl + H_2O$ , bildet lange Nadeln, die in der Mutterlauge allmählich zu einem Krystallpulver zerfallen. Das Platinsalz scheidet sich wasserfrei in Nadeln, die bald in grosse Blätter übergehen, aus.

3. Orthochinolinbenzcarbon säure wurde durch dreistündiges Erhitzen von 9 Theilen *o*-Nitrobenzoesäure, 15 Theilen Amidosäure, 20 Theilen Glycerin und 25 Theilen Schwefelsäure dargestellt, das verdünnte Reaktionsprodukt mit Chlorbaryum genau ausgefällt und das Filtrat eingedampft. Das so gewonnene salzsaure Salz wird mit der berechneten Menge Ammoniak zersetzt. Die freie Säure krystallisirt in weissen, weichen Nadeln, ist ziemlich in heissem Wasser und Alkohol löslich, schmilzt bei 186—187.5° und sublimirt erst nach dem Schmelzen. Ihr Ammoniumsalz giebt mit Blei- und Silbersalzen weisse, krystallinische Niederschläge; durch Kobaltsalze entstehen fleischrothe, feine Nadelchen, durch Nickelsalze apfelgrüne Schüppchen, durch Eisenchlorid bräunliche Flocken, die bald in ein gelbes Pulver übergehen, durch Eisenvitriol zunächst dunkelpurpurrothe Färbung, dann purpurrother, krystallinischer Niederschlag, durch Kaliumbichromat lange, gelbe Nadeln. Das salzsaure Salz,  $C_{10}H_7NO_2 \cdot HCl$ , ist ziemlich leicht in Wasser löslich. Seine Lösung in heissem Wasser lässt beim Verdunsten das basische Salz,  $(C_{10}H_7NO_2)_2 \cdot HCl$ , in grossen, glänzenden, asymmetrischen Prismen auskrystallisiren. Das Platinsalz ist wasserfrei und sehr schwer in Wasser löslich. Das Silbersalz,  $C_{10}H_7NO_2 \cdot Ag$ , ist ein weisses Krystallpulver, das Kupfersalz,  $(C_{10}H_7NO_2)_2 Cu + 3\frac{1}{2} H_2O$ , bildet hellblaue, feine Nadelchen.

Pinner.

Ueber einige Phtalsäurederivate von O. Miller (*Ann. Chem.* 208, 223—248). Wie bereits in diesen Berichten (XI, 393, 992, 1191) vom Verfasser mitgetheilt worden ist, entstehen beim Nitriren der Phtalsäure zwei Nitrosäuren, die jetzt als  $\alpha$ - und  $\beta$ -Nitrophtalsäure von einander unterschieden werden. Die Trennung beider Säuren bewirkt Verfasser in der Weise, dass er das durch Erwärmen von Phtalsäure mit 3 Theilen Salpeterschwefelsäure erhaltene Reaktionsprodukt mit  $2\frac{1}{2}$  Theilen Wasser verdünnt, den nach 12stündigem Stehen filtrirten Niederschlag mit Aether auszieht, die ätherische Lösung verdunstet und durch Umkrystallisiren des Rückstandes aus Wasser zunächst den grösseren Theil der  $\alpha$ -Nitrophtalsäure abtrennt. Die Mutterlauge wird eingedampft, der Rückstand in  $1\frac{1}{2}$  Theilen Alkohol gelöst, durch Einleiten von Salzsäure der Neutraläther der  $\beta$ -Säure dargestellt (die  $\alpha$ -Säure liefert hierbei nur sauren Aether) und derselbe nach dem Waschen mit Wasser und Soda durch absolut-alkoholische Kalilauge verseift. — Die  $\beta$ -Nitrophtalsäure krystallisirt anscheinend mit 1 Molekül  $H_2O$  in leicht verwitternden Krystallen, schmilzt bei 161°, erstarrt bei 118—119° und geht oberhalb 165° in ihr bei 114° schmelzendes Anhydrid über. Das Kaliumsalz,  $C_8H_3NO_6 K_2$ , bildet leicht in Wasser, kaum in Alkohol lösliche Tafeln, das Silbersalz,  $C_8H_3NO_6 Ag_2$ , ist ein weisser Niederschlag, desgleichen das mit wechselndem Wassergehalt krystallisirende Baryumsalz, welches beim

Kochen mit Wasser zum Theil in saures Salz übergeht. Ein gleiches Verhalten zeigt das Zinksalz. Der neutrale Aethyläther,  $C_8H_3NO_6(C_2H_5)_2$ , schmilzt bei  $34^\circ$ , der saure Aether bei  $127$  bis  $128^\circ$ . Bei der Reduktion der  $\beta$ -Nitrophtalsäure entsteht zunächst die Zinnverbindung der Amidosäure, welche dann bei der Entzinnung zu *m*-Amidobenzoësäure sich zersetzt. — Die  $\alpha$ -Nitrophtalsäure zerfällt schon unter ihrem Schmelzpunkt ( $218^\circ$ ) in Wasser und Anhydrid, ihr Silber- und Zinksalz sind wasserfrei und kaum in Wasser löslich, ihr neutraler Aethyläther schmilzt bei  $45^\circ$ , ihr saurer Aethyläther bei  $110,5^\circ$ . Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure verhält sie sich wie die  $\beta$ -Säure. Die Gewinnung von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Amidophtalsäureäther und Oxyptalsäure ist bereits in diesen Berichten beschrieben.

Pinner.

Beiträge zur Kenntniss des Catechins von C. Etti (*Monatsh. für Chem.* 2, 547—557). Eine wiederholte Untersuchung des Catechins aus Gambir- und aus Pegucatechu, wobei die Substanz über Schwefelsäure getrocknet wurde, führte zu denselben Zahlen, die von Zwenger (*Ann.* 87, 320) für bei  $100^\circ$  getrocknetes Catechin aus Gambircatechu erhalten worden sind, nämlich  $C_{18}H_{18}O_8$ . Beim Trocknen auf  $100^\circ$  im Wasserstoffstrom spaltet das Catechin schon Wasser ab, ebenso beim Erhitzen auf  $110$ — $115^\circ$ , schmilzt bei  $140^\circ$ , löst sich aber nach dem Erkalten noch völlig in Wasser und lässt unverändertes Catechin aus der Lösung krystallisiren. Bei  $150$  bis  $160^\circ$  verliert es noch eine sehr geringe Menge Wasser, ist jedoch nun nicht mehr in Wasser, wohl aber in verdünntem Weingeist löslich und wird durch Leimlösung daraus gefällt. Seine Zusammensetzung ist jetzt  $C_{36}H_{34}O_{15}$ . Bei  $170$ — $180^\circ$  verliert dieses Anhydrid abermals Wasser und geht in  $C_{36}H_{32}O_{14}$ , bei  $190$ — $200^\circ$  endlich in  $C_{36}H_{30}O_{13}$  über. Die Lösung des Catechins in verdünntem Weingeist giebt mit einer Lösung von Diazobenzolchlorid einen rothen, krystallinischen

Niederschlag von der Zusammensetzung  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_5 \cdot N_2 \rightarrow C_{18}H_{16}O_8$ .

Mit verdünnter Schwefelsäure auf  $140^\circ$  erhitzt, liefert es neben rothem Anhydrid lediglich ein Gemenge von Brenzcatechin und Phloroglucin. Diese beiden Verbindungen entstehen ferner beim vorsichtigen Zersetzen des Catechins mit schmelzendem Kali. Es muss demnach das Catechin als aus 2 Molekülen Phloroglucin und 1 Molekül Brenzcatechin entstanden aufgefasst werden.

Das vom Verfasser früher untersuchte Catechin, für welches die Formel  $C_{19}H_{18}O_8$  aufgestellt worden war, hat wahrscheinlich die Zusammensetzung  $C_{19}H_{20}O_8$  und wäre somit ein Methylderivat von dem jetzt untersuchten Catechin.

Pinner.

Ueber einige Reaktionen des Morphiums und seiner Verwandten von E. Grimaux (*Compt. rend.* 93, 217). Unter Be-

nutzung der von Baeyer angegebenen Methode der Condensation von Aldehyden mit aromatischen Kohlenwasserstoffen hat Verfasser Morphinum und dessen Aether, Codein, Codoethylin, Aethylenmorphin u. s. w., mit Methylenacetochlorhydrin  $\text{CH}_2\text{Cl}.\text{OC}_2\text{H}_5\text{O}$  und überschüssiger Schwefelsäure zusammengebracht und bei allen dieselben Farbenercheinungen beobachtet. Die Flüssigkeit färbt sich sofort rosenroth, dunkelt aber schnell nach und ist nach einigen Minuten wie eine concentrirte Kaliumpermanganatlösung gefärbt. Verdünnt man die Lösung nach 24 Stunden mit Wasser und fällt mit Ammoniak, so erhält man eine gelbe, leicht in Alkohol, wenig in Aether, nicht in Benzol lösliche amorphe Base, die durch Schwefelsäure sich sofort purpurviolett färbt. Etwas anders verhält sich das Thebain, welches als Vinylmorphin aufgefasst werden könnte und welches bei der Behandlung mit nascirendem Aldehyd und Schwefelsäure sofort sich roth, nicht violett färbt. Allein auch das freilich nur in gummiartigem Zustande gewonnene Codallylin verhält sich genau wie das Thebain, so dass es scheint, als ob nur diejenigen Aether des Morphins, welche gesättigte Alkylradikale enthalten, die Violettfärbung zu zeigen vermögen.

Pinner.

Ueber das Vorkommen von Ellagsäure in der Flechtenrinde von F. Strohmmer (*Monatsh. für Chem.* 2, 539—540). Verfasser hat gelegentlich einer Untersuchung über Fichtenrindengerbsäure in der Fichtenlohe Ellagsäure, aber keine Gallussäure aufgefunden und glaubt daher die Ellagsäure als in der Rinde von *Abies excelsa* präexistirend annehmen zu müssen.

Pinner.

Ueber die Bestandtheile des Copaivabalsams (*Maracaibo*) und die käufliche sogenannte Copaiva- und Metacopaivasäure von Rich. Brix (*Monatsh. für Chem.* 2, 507—517). Verfasser hat durch Destillation des Copaivabalsams im Dampfstrom das Copaivaöl isolirt, welches nach wiederholtem Erhitzen mit Natrium bei 250 bis 260° siedet, bei 17° das specifische Gewicht 0.892, das Brechungsvermögen 1.503 besitzt und (durch Dampfdichtebestimmung controllirt)  $\text{C}_{20}\text{H}_{32}$  zusammengesetzt ist. Ausser diesem Terpen wurde aus der mit Natrium erhitzten Flüssigkeit ein tief blaues Oel gewonnen, welches durch vorsichtige Destillation von dem Terpen getrennt die Zusammensetzung  $3\text{C}_{20}\text{H}_{32} + \text{H}_2\text{O}$  zeigte, bei 252—260° siedete und durch Phosphorsäureanhydrid in das farblose Terpen übergeführt werden konnte. Das Terpen selbst giebt mit Salzsäuregas kein festes Chlorhydrat und liefert bei der Oxydation Essigsäure und Terephtalsäure. Aus dem vom ätherischen Oel getrennten Harze konnte nur in äusserst geringer und zur Untersuchung nicht hinreichender Menge ein krystallisirbarer Körper gewonnen werden, der als die von Strauss beschriebene Metacopaivasäure angesprochen wird. — Schliesslich

wird erwähnt, dass die im Handel vorkommende sogenannte Copaiva- oder Metacopaivasäure, welche gut krystallisirt, nicht aus dem Copaivabalsam, sondern dem Gurjunbalsam gewonnen wird,  $C_{20}H_{30}O_2$  zusammengesetzt ist, bei  $126-129^\circ$  schmilzt, durchaus keine sauren Eigenschaften besitzt und einen bei  $74-75^\circ$  schmelzenden Diacetyläther liefert.

Pinner.

**Ueber das Vorkommen von Citronensäure und Aepfelsäure im Chelidonium majus** von Ludw. Haitinger (*Monatsh. f. Chem.* 2, 485—490). Verfasser hat gefunden, dass im Kraut von Chelidonium majus ausser den früher constatirten Säuren Chelidonsäure und Aepfelsäure (die entgegen den Angaben von Lietzenmayer identisch ist mit der gewöhnlichen Aepfelsäure) in erheblicher Menge auch Citronensäure enthalten ist.

Pinner.

**Ueber die Zuckersubstanz in den Körnern von Soja hispida** von A. Levallois (*Compt. rend.* 98, 281). Die vom Verfasser aus den Körnern von Soja hispida isolirte Zuckerart ist eine schwammige, sehr zerfliessliche Substanz, die alkalische Kupferlösung erst nach dem Kochen mit verdünnten Mineralsäuren reducirt, das Rotationsvermögen von ca.  $+115^\circ$ , nach der Inversion von ca.  $35^\circ$  besitzt, durch Hefe schnell in Gährung versetzt wird und bei der Oxydation mit Salpetersäure Schleimsäure und Oxalsäure liefert. Verfasser hält diese Substanz für eine besondere Zuckerart.

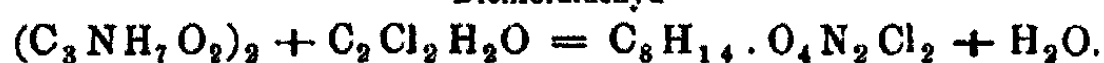
Pinner.

**Ueber die Einwirkung von Chlorkalk auf Alkohole** von A. Goldberg (*Journ. pr. Chem.* N. F. 24, 97). Wenn man Chlorkalk (1 Mol.) mit absolutem Aethylalkohol (1 Mol.) möglichst gleichmässig durchfeuchtet, so tritt nach einigen Minuten Selbsterwärmung des Gemenges ein und neben unverändertem Alkohol destillirt ein grünliches Oel über, welches sich in der Vorlage durch den Einfluss des Lichts oder der Wärme unter Abgabe von Chlor-, Unterchlorigsäure- und Salzsäuregas explosionsartig zersetzt. (Vergl. R. Schmitt: *Journ. pr. Chem.* N. F. 19, 393.) Die wesentlichen Produkte nach der Explosion sind Acetaldehyd und Monochloracetal. In geringer Menge findet sich Chloroform und Dichloracetal. Es wird angenommen, dass das explosive Oel Unterchlorigsäureäthyläther ist, der sich in Aldehyd und Salzsäure zersetzt, wonach dann als secundäres Produkt durch die gleichzeitige Einwirkung des Chlors auf Aldehyd und Alkohol das Monochloracetal entsteht. Bei Anwendung von überschüssigem Alkohol steigt die Ausbeute an Chloroform, während sich weniger Monochloracetal bildet. Ebenso steigt die Ausbeute an Chloroform mit dem Zusatz von Wasser zum Alkohol. Verfasser nimmt an, dass auch bei der üblichen Chloroformdarstellung als Zwischenprodukte gechlorte Acetale oder gechlorte Aldehyde entstehen, so zwar, dass nur höchstens die Hälfte des Kohlenstoffs des Alkohols zur Chloroformbildung verwendet würde,

während der Carbinolrest des Alkohols zu Ameisensäure resp. Kohlensäure oxydirt würde. (*In praxi* wird sogar nur der vierte Theil des Kohlenstoffs zur Chloroformbildung verwerthet.) Mit dieser Auffassung im Einklang steht die Thatsache, dass aus Methylalkohol mittels Chlorkalk gar kein Chloroform gewonnen werden kann. Die Einwirkungsprodukte des Chlorkalks auf Monochloracetal sind Chloroform, gechlorter Aldehyd, Di- und Trichloracetal. — Unter den Produkten der Einwirkung des Chlorkalks auf Isoamylalkohol konnten Butylchlorür, Isovaleriansäureisoamyläther und wenig Chloroform nachgewiesen werden.

Schotten.

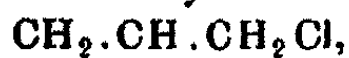
Zur Kenntniss des Urethans von W. Schmid (*Journ. pr. Chem.* N. F. 24, 120). Den von Stenhouse (*Ann. Chem.* XXXIII, 92) durch Einleiten von Chlor in alkoholische Cyanquecksilber- oder Cyanwasserstofflösung erhaltenen Körper hat zuerst Bischoff (*diese Berichte* VII, 628) als Dichloräthylidenurethan angesprochen. Derselbe hat durch Einleiten von Chlor in cyanwasserstoffhaltigen, auf 0° abgekühlten Alkohol Monochloräthylidenurethan und aus Urethan und Aldehyden eine ganze Reihe ähnlich constituirter Verbindungen dargestellt. Nach Verfasser bildet sich Dichloräthylidenurethan (Schmp. 122°) mit einer Ausbeute von 80 pCt. durch Einleiten von trockenem Chlor in auf 90—100° erwärmtes Urethan und zwar wahrscheinlich im Sinne folgender Gleichungen:



Leitet man Chlor in eine alkoholische Lösung von Aethylidenurethan, so bildet sich durch einfache Chlorsubstitution das von Bischoff zuerst gefundene, bei 147° schmelzende Monochloräthylidenurethan. Die Ausbeute beträgt auch hier 80 pCt. Die Beobachtung von Wilm und Wischin (*Ann. Chem.* CXLVII, 154), dass durch Zusammenbringen von Aldehydammoniak mit Chlorkohlensäureäther Urethan, Aldehyd und Salzsäure entstehen, berichtigt der Verfasser dahin, dass sich, wenn man das Gemisch der beiden Substanzen sich selbst überlässt, zunächst nur Aethylidenurethan und Salzsäure bilden. Das Aethylidenurethan wird durch Waschen mit Benzol von anhängendem Chlorkohlensäureäther befreit und aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt. Erst beim Erwärmen mit Salzsäure zerfällt das Aethylidenurethan in Aldehyd und Urethan.

Schotten.

Einwirkung von Triäthylamin auf Epichlorhydrin: Oxallyltriäthylammoniumverbindungen von E. Reboul (*Compt. rend.* 93, 423). Beim Erwärmen von Triäthylamin mit Epichlorhydrin,





welches ein primäres Alkylchlorid ist und nach den früheren Versuchen des Verfassers eine substituirte Ammoniumverbindung liefern muss, entsteht in der That mit Leichtigkeit das Oxallyltriäthylammoniumchlorid,  $C_8H_8O \cdot N(C_2H_5)_3Cl$ , ein dicker, auch in einer Kältemischung nicht erstarrender Syrup. Das Platindoppelsalz ist äusserst leicht in Wasser, kaum in absolutem, leicht aber in heissem, 85procentigen Alkohol löslich und krystallisirt aus letzterem in orangegelben Nadeln. Das Hydrat, aus dem Chlorid mittels frisch gefällten Silberoxyds dargestellt, ist ein dicker Syrup mit stark basischen Eigenschaften, das Sulfat und das Nitrat bilden sehr zerfliessliche Krystalle.

Pinner.

**Ueber die Bildung und Darstellung von Trimethylenalkohol aus Glycerin** von August Freund (*Monatsh. für Chem.* 2, 636—641). Verfasser hat gefunden, dass bei der sogenannten Schizomycetengährung des Glycerins ausser dem Butylalkohol u. s. w. auch Trimethylenalkohol,  $C_3H_6(OH)_2$ , vom Siedepunkt  $216^\circ$  gebildet wird. Zur Gewinnung dieses Glycols wird nach beendeter Gährung, wie von Fitz angegeben, zunächst der Butylalkohol abdestillirt, der Rückstand mit der eben nothwendigen Menge Schwefelsäure (jeder Ueberschuss derselben vermindert beträchtlich die Ausbeute an Glycol) zerlegt und nach Entfernung des Gypses destillirt. Bis  $115^\circ$  gehen fast nur Fettsäuren über, von  $115$ — $200^\circ$  Wasser mit etwas Glycol und dann das Glycol. Zur weiteren Feststellung, dass dieses Glycol in der That  $CH_2OH \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$  ist, wurde es mit den Halogensäuren erhitzt und so das Trimethylenchlorid (Sdp.  $119.5^\circ$ , spec. Gew. 1.1896 bei  $17.6^\circ$ ), das Trimethylenbromid (Sdp.  $164.5$ — $165.5^\circ$ , spec. Gew. 1.9228) und endlich das Trimethylenjodid,  $C_3H_6J_2$ , gewonnen. Letzteres siedet unter gewöhnlichem Druck bei ca.  $227^\circ$  unter Zersetzung, unter 170 mm Druck bei  $168$ — $170^\circ$ .

Pinner.

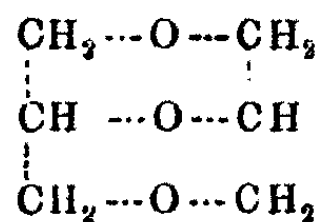
**Ueber Trimethylen** von Aug. Freund (*Monatsh. für Chem.* 2, 642). In einer kurzen Notiz wird mitgetheilt, dass Trimethylenbromid bei einer seinem Siedepunkt nahen Temperatur von Natrium unter Bildung von Trimethylen zersetzt wird. Dasselbe ist ein Gas, welches mit Brom nur schwierig zu Trimethylenbromid (Sdp.  $164$  bis  $165^\circ$ ) und mit Jodwasserstoffsäure zu normalem Propyljodid sich verbindet.

Pinner.

**Ueber die Constitution des Glycerinäthers und über die Umwandlung des Epichlorhydrins in normalen Propylalkohol** von R. D. Silva (*Compt. rend.* 98, 418). Bei der Untersuchung der von der Bereitung von Allylalkohol aus Glycerin herrührenden Rückstände hat Verfasser grössere Mengen von Glycerinäther (Sdp.  $169$  bis  $171^\circ$ ), und ausserdem eine stark und unangenehm riechende, in Wasser unlösliche, bei ca.  $190^\circ$  siedende Substanz vom specifischen



Gewicht 1.081 bei 0° zu isoliren vermocht. Für den Glycerinäther wird die Formel



als die wahrscheinlichste betrachtet, weil der Aether durch gasförmige Jodwasserstoffsäure bei 0° in Glycerin und Isopropyljodid (entstanden aus  $\text{C}_3\text{H}_5\text{J}_3$ ) übergeführt wird. — Leitet man dagegen in Epichlorhydrin Jodwasserstoff bis zur Sättigung, so entsteht unter starker Wärmeentwicklung und unter Jodausscheidung Normalpropylchlorid (Sdp. 46—48°) neben einer kleinen Quantität Normalpropyljodid.

Pinner.

Ueber Metaldehyd von Harriot und Oeconomides (*Compt. rend.* 98, 463). Der Metaldehyd ist namentlich in der Wärme leicht löslich in Chloroform und Benzin, ziemlich leicht in Aldehyd, erleidet in trockenem Zustande keine Dissociation, verflüchtigt sich dagegen unter Dissociation beim Verdunsten seiner Lösung und namentlich bei etwas höherer Temperatur (40—60°). Da, wie von anderer Seite nachgewiesen worden ist, der Metaldehyd bei der Dampfdichtebestimmung nicht vollständig in gewöhnlichen Aldehyd übergeht (D gefunden ca. 25, berechnet 22), so haben Verfasser die Menge des unverändert bleibenden Metaldehyds durch Messung der bei gewöhnlicher Temperatur vorhandenen Dampfspannung bestimmt, daraus die Dampfdichte des Metaldehyds als solchen berechnet und Zahlen gefunden, welche ca. 66, entsprechend  $3\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$  betragen. Sie schliessen daraus, dass dem Metaldehyd die Formel  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$  zukommen müsse. Durch Reagentien wird der Metaldehyd entweder überhaupt nicht angegriffen, oder er wird zunächst in gewöhnlichen Aldehyd übergeführt und giebt dann dieselben Produkte wie dieser.

Pinner.

Ueber Condensationsprodukte des Isobutyraldehyds von W. Fossek (*Monatsh. für Chem.* 2, 614—625). Durch Erhitzen von Isobutyraldehyd, der vom Verfasser durch sehr langsames Einfließenlassen einer warmen Mischung von 133 Theilen Kaliumbichromat, 450 Theilen Wasser und 180 Theilen Schwefelsäure in 200 Theile auf 90° erwärmten Isobutylalkohol dargestellt wurde, während 60—70 Stunden mit einer concentrirten Natriumacetatlösung auf 150° entstehen zwei Condensationsprodukte. Der Röhreninhalt wird mit Wasserdampf destillirt, wobei nebst unverändertem Isobutyraldehyd das eine Condensationsprodukt (a) übergeht, während das andere (b) zum grössten Theil im Rückstande als auf der Natriumacetatlösung aufschwimmendes Oel bleibt. Das im Destillat befindliche Oel wird zunächst durch Erhitzen auf 130° unter gewöhnlichem Druck vom

Isobutyraldehyd befreit und dann im Vacuum fraktionirt, weil die hochsiedenden Anthelle des Destillats bei gewöhnlichem Druck ohne Zersetzung nicht destillirbar sind. Der bei 18 mm Druck zwischen 50 bis 70° siedende Theil bildet die Hauptmasse des Oels, kocht unter Normaldruck bei 149—151°, besitzt angenehmen ätherartigen Geruch und ist  $C_8H_{14}O = 2C_4H_8O - H_2O$  zusammengesetzt. Es giebt mit Natriumbisulfit eine krystallinische Verbindung, vereinigt sich leicht mit 2 Atomen Brom und giebt bei der Oxydation mit Chromsäuremischung Isobuttersäure neben Essigsäure, dagegen bei der Oxydation durch den Sauerstoff der Luft die entsprechende Säure  $C_8H_{14}O_2$ . — Das dem Körper  $C_8H_{14}O$  beigemengte hochsiedende Oel ist identisch mit der oben als b bezeichneten Substanz, siedet im Vacuum, fraktionirt unter 18 mm Druck, bei 136—138°, ist eine in Wasser unlösliche, dicke, angenehm riechende, bitter kratzend schmeckende Flüssigkeit, liefert mit ammoniakalischer Silberlösung einen Silber Spiegel und hat, wie durch eine Dampfdichtebestimmung erkannt wurde, die Zusammensetzung  $C_8H_{16}O_2 = 2C_4H_8O$ . Bei der Oxydation liefert es lediglich Isobuttersäure. Es sei hier noch erwähnt, dass sämtliche Destillationen im Kohlensäurestrom ausgeführt worden sind.

Pinner.

Ueber den Alkohol der Brenztraubensäure und seine Derivate von L. Henry (*Compt. rend.* 98, 421). Unter Benutzung der von Kutscheroff entdeckten Methode der Hydratation der Acetylenverbindungen mittelst Bromquecksilber (vergl. *diese Berichte* XIV, 1540) ist es Verfasser gelungen, Propargylverbindungen  $CH\equiv C---CH_2OX$  durch Erwärmen mit Wasser und Bromquecksilber in die entsprechenden Verbindungen  $CH_3.CO.CH_2OX$ , die als Brenztraubenalkohol u. s. w. bezeichnet werden, überzuführen. Propargyläther liefert unter beträchtlicher Wärmeentwicklung den Aethyläther des Pyrotraubenalkohols,  $CH_3.CO.CH_2.O C_2H_5$ , welcher eine farblose, eigenthümlich riechende und brennend schmeckende, in Wasser lösliche und bei 128° siedende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 0.92 bei 18° ist. Propargylacetat liefert noch leichter das schon früher (*diese Berichte* V, 965) auf anderem Wege gewonnene Acetat  $CH_3.CO.CH_2.O C_2H_3O$ . Aus Propargylalkohol selbst entsteht endlich der Pyrotraubenalkohol (Acetol),  $CH_3.CO.CH_2OH$ , dessen Beschreibung später erfolgen soll. Alle diese Verbindungen besitzen starkes Reduktionsvermögen.

Pinner.

Ueber die Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Glycocolsilber von Th. Curtius [Vorläufige Mittheilung], (*Journ. pr. Chem.* N. F. 24, 239). Bei der Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Glycocolsilber entstehen 3 scharf von einander zu trennende Säuren: 1) die von Dessaignes (*Compt. rend.* 87, 251) auf demselben Wege darge-

stellte, bei  $186.5^{\circ}$  schmelzende, mit der aus dem thierischen Organismus abgeschiedenen identische Hippursäure,  $C_9H_9NO_3$ . 2) Das in seidglänzenden Blättchen krystallisirende, bei  $206.5^{\circ}$  schmelzende Hippurylglycocoll,



Dasselbe zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in 1 Molekül Benzoesäure und 2 Moleküle Glycocoll; es ist in siedendem Chloroform unlöslich und dadurch von der Hippursäure zu trennen. 3) Die in mikroskopischen Nadeln krystallisirende Säure  $C_{10}H_{12}N_2O_4$ , unlöslich in siedendem, absolutem Alkohol und Chloroform. Beim Kochen mit Salzsäure scheidet sie ausser Benzoesäure und Glycocoll eine in kleinen Sternen krystallisirende, in Wasser lösliche Substanz aus. Die Säure schwärzt sich beim Erhitzen gegen  $240^{\circ}$ , ohne zu schmelzen.

Schotten.

Ueber einen aus dem Glycogen bei der Einwirkung von Salpetersäure entstehenden Salpetersäureester von S. Lustgarten (*Monatsh. für Chem.* 2, 626—635). Wird Glycogen unter Kühlung durch Eis mit rauchender Salpetersäure innig gemengt, darauf concentrirte Schwefelsäure und abwechselnd Salpeter- und Schwefelsäure hinzugefügt, bis  $4\frac{1}{2}$  Theile Salpetersäure und  $10\frac{1}{2}$  Theile Schwefelsäure verbraucht sind, so scheidet sich Dinitroglycogen,  $C_6H_8(NO_2)_2O_5$ , in weissen, knolligen Stücken ab, die nach dem Auswaschen mit Wasser unlöslich sind in Wasser, Weingeist, Aether, in Salzsäure, Schwefelsäure, Essigsäure, unlöslich aber zugleich zersetzbar in Ammoniak und Kalilauge, unter Zersetzung löslich in Schwefelammonium und Salpetersäure. Das Dinitroglycogen zersetzt sich am Licht und beim Erwärmen auf  $70-90^{\circ}$ , verpufft beim Erhitzen auf dem Platinblech, explodirt aber nicht durch Stoss, Druck und Schlag. Durch Schwefelammonium wird es zu einem Dextrin reducirt. Man löst Dinitroglycogen in Schwefelammonium, leitet durch die Lösung so lange Luft, bis das überschüssige Schwefelammonium verjagt und die Flüssigkeit nicht mehr alkalisch ist, dampft zur Trockene, nimmt den Rückstand in wenig Wasser auf, kocht zur völligen Abscheidung des Schwefels die Lösung einige Zeit und versetzt das Filtrat mit 4—5 Volumen absolutem Alkohol. Dieses Dextrin,  $C_6H_{10}O_5$ , ist eine amorphe, fade schmeckende Masse, giebt eine klebrige Lösung, reducirt erst beim Kochen und nur in sehr geringem Maasse Fehling'sche Lösung, wird durch verdünnte Schwefelsäure in der Wärme leicht in Traubenzucker übergeführt und besitzt stark rechtsdrehende Kraft:  $[\alpha]_D = 194$ . Verfasser nimmt an, dass die Umwandlung in Dextrin beim Nitriren des Glycogens vor sich geht, jedoch ist das Dinitroglycogen bestimmt verschieden von dem aus Dextrin von Béchamp bereits dargestellten, in absolutem Alkohol löslichen Dinitrodextrin. Das Dinitroglycogen löst sich in concentrirter Salpeter-

säure und durch Wasser wird aus dieser Lösung ein feines, weisses, amorphes Pulver gefällt, welches unlöslich in Wasser, Weingeist und Aether, aber löslich in Salzsäure und Kalilauge ist und die Zusammensetzung  $C_6H_9(NO_2)_2O_5$  besitzt. Gegen Schwefelammonium verhält sich diese Verbindung wie das Dinitroglycogen. Setzt man aber zur Auflösung des Dinitroglycogens in Salpetersäure concentrirte Schwefelsäure, so scheidet sich unverändertes Dinitroglycogen aus. Kocht man das Dinitroprodukt mit concentrirter Salpetersäure, so bringt Wasser in der Lösung keinen Niederschlag mehr hervor und die Flüssigkeit reducirt Fehling'sche Lösung. Es ist also eine völlige Zersetzung eingetreten und Zucker entstanden.

Pinner.

**Bildung einer Glucosecarbonsäure** von P. Schützenberger (*Bull. soc. chim.* 36, 144). Wird eine Lösung von invertirtem Zucker mit Blausäure einige Stunden im geschlossenen Gefäss auf  $100^\circ$  erhitzt, so entsteht neben braunen, paracyanartigen Körpern, die durch Kochen mit Thierkohle entfernbare sind, eine optisch inaktive Fehling'sche Lösung nicht reducirende neutrale Substanz, von unangenehm bitterem Geschmack, welche das Ammoniaksalz einer Glucosecarbonsäure darstellt und deren Bildung sich erklären lässt wie folgt:



Glucose verhält sich ebenso, desgleichen Rohrzucker, doch wirkt letzterer langsamer. Die freie Glucosecarbonsäure ist farblos, amorph und reagirt stark sauer. Sie löst sich sehr leicht in Wasser, ebenso ihre Alkalisalze. Die Lösung des Ammoniaksalzes giebt mit ammoniakalischem Bleiacetat eine weisse Fällung. — Wenn man eine mit Blausäure versetzte Lösung von invertirtem Zucker einige Zeit bis zur beginnenden Braunfärbung stehen lässt und alsdann die Blausäure durch Kochen verjagt, so resultirt eine Flüssigkeit, welche Fehling'sche Lösung in der Kälte reducirt.

Gabriel.

**Ueber Furfurol und einige seiner Derivate** von H. Hill (*Amer. chem. Journ.* 1881, 165). Der hier vorliegende Schluss der Abhandlung bespricht eingehend die in *diesen Berichten* XII, 660 kurz erwähnten Körper: Dibromacrylsäure, Tribromacrylsäure und Jodbromacrylsäure. Der Mucobromsäure giebt der Verfasser, da sie durch Oxydationsmittel in Dibrommaleinsäure, durch Alkalien leicht in Dibromacrylsäure und Ameisensäure übergeführt wird, die Constitutionsformel



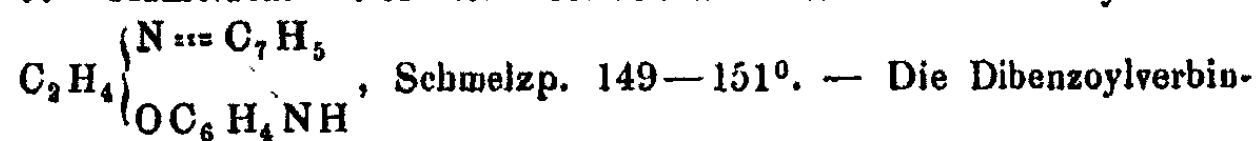
Schotten.

Ueber Aethylenäther des Phenols und der Nitrophenole von A. Weddige (*Journ. pr. Chem.* N. F. 24, 241). Wenn gleichviel Moleküle Aethylenbromid und Phenolnatrium in alkoholischer Lösung 3—4 Stunden am Rückflusskühler erwärmt werden, so entsteht nicht nur der von Burr und von Lippmann (*Zeitschr. f. Chem.* N. F. 5, 165 und 447) beschriebene Aethylendiphenyläther, sondern zugleich der mit Wasserdämpfen flüchtige Bromäthylenphenyläther,

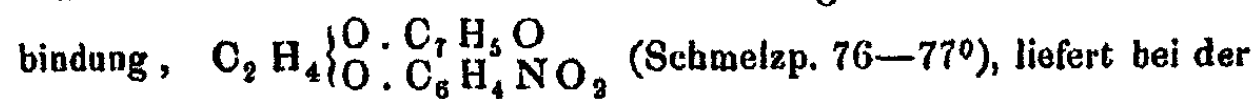
$C_2H_4 \begin{cases} Br \\ OC_6H_5 \end{cases}$ . Durch wiederholte Destillation mit Wasserdämpfen von jenem vollständig befreit, bildet er farblose Krystalle von charakteristischem Geruch, die bei  $39^\circ$  schmelzen und zwischen  $240$  und  $250^\circ$  nicht ganz ohne Zersetzung sieden. Bei der Behandlung mit alkoholischem Ammoniak tauschen je 2 Moleküle ihre Bromatome gegen die Imidgruppe aus. Das entstehende bromwasserstoffsäure Salz des Imidodiäthylenphenyläthers, welches von alkoholischem Ammoniak nicht zerlegt wird, ist in Wasser schwer löslich und daher vom Bromammonium leicht zu trennen. Die freie Imidbase ist ein dickflüssiges Oel. Nur ihr essigsäures Salz ist leicht löslich; durch Zusatz der anderen Säuren zu dieser Lösung fallen sofort die betreffenden Salze. Das bromwasserstoffsäure, salzsäure und salpetersäure Salz erscheinen, aus Wasser oder Alkohol umkrystallisirt, in farblosen Nadeln, das chromsäure in dunkelgelben, das schwefelsäure in farblosen Blättchen. — Durch Erhitzen des Bromäthylenphenyläthers mit Orthomitrophenolkalium im geschlossenen Rohr entsteht der in kleinen, farblosen, bei  $86^\circ$  schmelzenden Prismen krystallisirende Aethylenphenyl-*o*-nitrophenyläther,  $C_2H_4 \begin{cases} O.C_6H_4NO_2 \\ O.C_6H_5 \end{cases}$ . Dieselbe

Verbindung entsteht aus Phenolkalium und Bromäthylen-*o*-nitrophenyläther. Der letztere wird dargestellt, indem gleichviel Moleküle *o*-Nitrophenolnatrium und Aethylenbromid in alkoholischer Lösung mehrere Tage digerirt werden, bis die rothe Farbe verschwunden ist. Aus dem Reaktionsprodukt wird mit heissem Alkohol Bromäthylen, Nitrophenol und der Bromäther extrahirt, während der Aethylendinitrophenyläther und Bromkalium ungelöst bleiben. Der nach dem Verdunsten des Alkohols bleibende Rückstand wird mit Natriumcarbonatlösung gekocht und dann das allmählich krystallinisch erstarrende Produkt mit Aether behandelt. In die ätherische Lösung geht der bei  $43.5^\circ$  schmelzende Bromäthylen-*o*-nitrophenyläther und ein bei  $117^\circ$  schmelzender, noch nicht näher untersuchter Nitrokörper, der, specifisch leicht, durch Aufschlemmen in Alkohol von jenem Bromäther getrennt wird. Mit alkoholischem Ammoniak behandelt, liefert der Bromäther den Amidoäthylen-*o*-nitrophenyläther und den Imidodiäthylen-*o*-nitrophenyläther. Der erstere ist eine schwache Base, in concentrirter Salzsäure löslich. Er krystallisirt

aus Wasser in Blättchen, aus Aether und Benzol in ziemlich grossen Tafeln von zinnberrother Farbe. Er schmilzt bei 72—73°. Wird die Nitrogruppe zur Amidogruppe reducirt und die Lösung mit Oxydationsmitteln behandelt, so färbt sie sich dunkel und erstarrt allmählich zu einem Brei von grünschillernden Krystallen. Der Imidoäther wird als schwerlösliches, salzsaures Salz von dem eben beschriebenen Amidoäther getrennt. — Benzoylchlorid wirkt auf den Amidoäther unter Bildung eines Mono- und eines Dibenzoylderivates. Das erstere ist in Alkohol sehr schwer löslich; es krystallisirt daraus in orangegelben Blättchen, die bei 94 bis 95° schmelzen. Bei der Reduktion liefert es die Anhydrobase



Die Dibenzoylverbindung bildet gelbe, bei 121—122° schmelzende Nadeln. — Die aus dem Bromäther und benzoësaurem Kali dargestellte Benzoësäurever-



liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure keine Anhydrobase, sondern den Oxyäthylen-*o*-amidophenyläther, Schmelzp. 89—90°, bei der Reduktion mit Zinkstaub und Ammoniak dessen Benzoylverbindung, Schmelzp. 98—100°. Die letztere zerfällt bei der trocknen Destillation in Benzoësäure und eine neue Base, deren Untersuchung noch nicht beendet ist. — Der auf analoge Weise, wie die Orthoverbindung, dargestellte Bromäthylen-*p*-nitrophenyläther krystallisirt aus Alkohol in farblosen, langen, bei 63—64° schmelzenden Nadeln; die Amidverbindung bildet gelbe, glänzende Schuppen, vom Aussehen des Jodbleies. Der Schmelzpunkt liegt bei 108—109°. Der Bromäthylen-*m*-nitrophenyläther bildet sich bei weitem leichter wie die beiden isomeren. Er krystallisirt aus Alkohol in Blättchen vom Schmelzpunkt 39°. Mit Ammoniak liefert er eine krystallisirte Amidoverbindung. — Die aus den Bromäthylennitrophenyläthern und den Alkalisalzen der drei Nitrophenole entstehenden sechs möglichen Aethylendinitrophenyläther sollen in einer späteren Mittheilung beschrieben werden; ebenso die Körper, welche an Stelle des Bromatoms die Oxybenzoësäuren substituirt enthalten. Schotten.

Ueber die isomeren Säuren, welche aus dem Cumarin und den Aethern der salicyligen Säure erhalten werden von W. H. Perkin (*Chem. societ.* 1881, 409—452). In einer früheren Mittheilung (*Chem. societ.* 1877, 414, und *diese Berichte* X, 299) hat der Verfasser schon gezeigt, dass die  $\alpha$ -Methylorthoxyphenylacrylsäure, Schmelzp. 90°, deren Methyläther man durch Digestion der Natronhydratverbindung des Cumarins mit Jodmethyl erhält, durch Erhitzen in eine isomere, bei 178° schmelzende  $\beta$ -Säure übergeht, welche man

auch erhält, wenn man den Methyläther der salicyligen Säure mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhitzt. Dieselbe Veränderung erleidet die  $\alpha$ -Säure beim Kochen mit Salzsäure und unter dem Einfluss des Lichts, und zwar, wie durch einen besonderen Versuch dargethan wurde, der violetten und ultravioletten Strahlen. Nach einem eingehenden Studium der beiden Säuren und ihrer Derivate kommt der Verfasser zu der Ansicht, dass die Isomerie der Säuren  $C_8H_4(OCH_3)C_2H_2.COOH$  nicht sowohl durch eine verschiedene Struktur der Gruppe  $C_2H_2$  bedingt sei, als vielmehr durch eine physikalische Verschiedenheit; so zwar, dass in der  $\alpha$ -Säure und ihren Derivaten die Atome oder Atomgruppen weiter von einander entfernt seien, als in der  $\beta$ -Säure und ihren Derivaten. Hierfür spricht nicht nur die grössere Unbeständigkeit der ersteren Classe, sondern auch ihre geringere Dichte und die optischen Eigenschaften. Dasselbe Isomerieverhältniss vermuthet der Verfasser auch zwischen der Malein- und Fumarsäure, der Citracon- und Mesaconsäure, vielen Kohlehydraten und auch gewissen Hydraten unorganischer Verbindungen. — Von Derivaten der Methylorthoxyphenylacrylsäuren sind in der vorliegenden Mittheilung die folgenden beschrieben: Identische Derivate entstehen aus den beiden Isomeren bei der Behandlung mit Natriumamalgam, mit Salpetersäure (vom spec. Gewicht 1.5) und mit überschüssigem Brom, und zwar die Methylmelilotsäure, Schmelzp.  $92^\circ$ , die Methyl-*o*-oxydinitrophenylacrylsäure, Schmelzp.  $192-193^\circ$ , und die Methyl-*o*-oxybromphenyldibrompropionsäure,  $C_{10}H_9Br_3O_3$ . Die letztere liefert beim Kochen mit Natriumacetat unter Abspaltung von  $CO_2$  und  $HBr$  Dibromorthovinylanisöl,  $C_6H_3Br(OCH_3)C_2H_2Br$ , ein zähes Oel; beim Kochen mit Kalilauge unter Abspaltung von  $2HBr$  die Methyl-*o*-oxybromphenylpropionsäure, Schmelzp.  $168^\circ$ . Fügt man zu den isomeren Acrylsäuren in einer Lösung von Schwefelkohlenstoff nur 1 Molekül Brom auf 1 Molekül Säure, so erhält man 2 isomere Bibrompropionsäuren. Diese gehen, mit kalter concentrirter Kalilauge behandelt, in dieselbe Bromacrylsäure,  $C_{10}H_9BrO_3$ , Schmelz.  $170-171^\circ$ , über, mit Alkali gekocht, in die Methyloxyphenylpropionsäure,  $C_{10}H_8O_3$ , Schmelzp.  $126^\circ$ . Ein eigenthümliches Verhalten zeigen die Methyläther der Acrylsäuren bei der Behandlung mit Brom in Schwefelkohlenstofflösung, indem der Aether der Bromsäure neben einem, bei  $68^\circ$  schmelzenden Bibromadditionsprodukt als Hauptprodukt auch beträchtliche Mengen eines, bei  $125^\circ$  schmelzenden Isomeren liefert, welches letzteres fast allein aus dem Methyläther der bei  $90^\circ$  schmelzenden Acrylsäure entsteht. Ein in gewisser Beziehung analoges Verhalten zeigen die isomeren Hydrobenzöine gegen Phosphorpentachlorid. — Wie die Methylsäure, geht auch die homologe, aus Cumarin und Jodäthyl dargestellte, bei  $103-104^\circ$  schmelzende  $\alpha$ -Methyl-



oxyphenylacrylsäure beim Erhitzen in die aus Aethylsalicylsäure, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat dargestellte, bei 135° schmelzende isomere  $\beta$ -Säure über. Die Aethyläther dieser Säuren verhalten sich gegen Brom wie die Methyläther der homologen Säuren. — Die aus Propionylcumarin und Jodmethyl dargestellte  $\alpha$ -Methoxyphenylcrotonsäure, Schmelzp. 118°, unterscheidet sich in ihren Eigenschaften und dem Verhalten gegen gewisse Agentien scharf von der aus dem Methyläther der salicyligen Säure und Propionsäureanhydrid dargestellten  $\beta$ -Säure, Schmelzp. 107°; die eine lässt sich aber auch in die andere überführen. Dagegen liefern beide die folgenden identischen Derivate: die Dihydrosäure oder Methoxyphenylbuttersäure, Schmelzp. 55°; die Tetrabromphenylbuttersäure, Schmelzp. gegen 200°, und bei der Behandlung mit Jodwasserstoffsäure das bei 222° siedende Orthoallylanisöl. Ein ganz analoges Verhalten zeigen die homologen, bei 88° ( $\alpha$ ) und 105° ( $\beta$ ) schmelzenden Methylorthooxyphenylangelicasäuren. — Von einem grossen Theil der eben beschriebenen Körper hat der Verfasser auch krystallographische Bestimmungen mitgetheilt. Schotten.

**Dinitroparadibrombenzol und Derivate** von W. D. Schoonmacker und J. A. van Mater (*Amer. chem. Journ.* 1881, 184). Beim Nitriren von Paradibrombenzol mit einem Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure entsteht neben  $\beta$ -Dinitro-*p*-dibrombenzol ein bei 84° schmelzendes und ein flüssiges Mononitro-*p*-dibrombenzol. Das letztere scheint aus dem krystallisirten durch Atomumlagerung entstanden zu sein; denn es bildet sich auch, wenn das reine, bei 84° schmelzende Produkt neuerdings mit dem Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure behandelt wird. Das Dinitro-*p*-dibrombenzol wird durch Kochen mit Kaliumnitrit in Dinitro-*p*-bromphenol verwandelt, dessen Aethyläther in kleinen, bei 66° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Schotten.

**Die Oxydation der Sulfaminmetatoluylsäure in saurer und in alkalischer Lösung** von R. D. Coale und J. Remsen (*Amer. chem. Journ.* 1881, 204). Die Oxydation verläuft analog derjenigen der Parasäure (vergl. *diese Berichte* XII, 1432), d. h., in saurer Lösung entsteht Sulfoisophthalsäure, in alkalischer Lösung das Anhydrid der Sulfaminisophthalsäure. Ueber diese Anhydrosulfaminisophthalsäure haben die Verfasser bereits *diese Berichte* XII, 1436 berichtet. Von der dreibasischen Sulfoisophthalsäure haben die Verfasser die neutralen und sauren Salze des Kaliums und Baryums genau beschrieben. Die freie Säure ist eine halbkrySTALLINISCHE, hygroskopische, bei 243 bis 244° schmelzende Masse. Schotten.

**Ueber Mesitylensäure** von J. Remsen und P. H. Broun (*Amer. chem. Journ.* 1881, 216). Verfasser haben, indem sie Mesitylen-



säure 48 Stunden lang den Dämpfen von Schwefelsäureanhydrid aussetzen, eine Mesitylenmonosulfosäure erhalten. Von dem Kaliumsalz dieser Säure haben sie die eine Hälfte durch successives Behandeln mit Phosphorpentachlorid und Ammoniak in das, *diese Berichte* XIV, 1204 beschriebene Mesitylensulfid, die andere Hälfte durch Schmelzen mit Kalihydrat in Orthoxymesitylensäure übergeführt. Das Sulfid liefert, wie damals erwähnt wurde, beim Schmelzen mit Kali nicht die Oxysäure, sondern Mesitylensäure. Behandelt man das Kaliumsalz des Sulfids mit Phosphorpentachlorid und Ammoniak, so bildet sich ein bei 287° schmelzendes Diamid.

Schotten.

**Ueber die Einwirkung der Schwefelsäure auf Citronensäure und Resorcin** von Max Wittenberg (*Journ. pr. Chem.* N. F. 24, 125). Erhitzt man 1 Theil wasserfreie Citronensäure, 1 Theil Resorcin und 2.5 Theile englische Schwefelsäure etwa 1 Stunde lang auf 180°, wäscht die Schmelze mit Wasser und krystallisirt sie dann aus heisser verdünnter Salzsäure und heissem Wasser um, so erhält man schwach gelbgefärbte Nadeln von der Zusammensetzung  $C_{21}H_{18}O_6 + aq.$  Die neue, Resocyanin genannte Substanz verliert ihr Krystallwasser schon an der Luft; sie ist fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, wenig in Aether. Die alkalische Lösung der reinen Substanz ist farblos mit blauer Fluorescenz. Von Eisenchlorid werden die Lösungen nicht gefärbt. Die Substanz schmilzt im Capillarrohr bei 185°. Die Struktur betreffend, nimmt der Verfasser an, dass entweder der dreiwertige Citronensäurerest,  $C_3H_3$ , mit 3 Resorcinkernen verbunden ist, oder dass der vierwertige Rest,  $C_3H_4$ , vier Hydroxylwasserstoffe von 3 Molekülen Resorcin ersetzt. Für letztere Auffassung spricht das Diacetylderivat (Schmelz. 150°). Der neue Körper entsteht wohl nach folgender Gleichung:



In der That entweicht bei der Reaktion reichlich Kohlenoxyd und Wasser; ausserdem durch secundäre Zersetzung Kohlensäure und schweflige Säure. Mit Brom in der Kälte behandelt, liefert das Resocyanin das bei 250° schmelzende Hexabromid,  $C_{21}H_{12}Br_6O_6$ ; mit Salpetersäure ein gleichfalls krystallisirtes, zur Zeit noch nicht analysirtes Nitroprodukt.

Schotten.

**Ueber Mono- und Dinitropyren und über Amidopyren** von Guido Goldschmiedt (*Monatsh. für Chem.* 2, 580—586). Durch Einfließenlassen sehr verdünnter Schwefelsäure in eine auf concentrirte Kaliumnitritlösung geschichtete ätherische Lösung von Pyren hat Verfasser Nitroverbindungen des Pyrens dargestellt und hierbei die beiden von Graebe kennen gelehrten Nitropyrene, das Mono- und das Dinitropyren erhalten. Der Schmelzpunkt des Mononitropyrens wurde bei 148—149° gefunden. Bei der Reduktion desselben erhält

man direkt das in Salzsäure so gut wie unlösliche Chlorhydrat des Amidopyrens,  $C_{16}H_9NH_2 \cdot HCl$ , dessen verdünnte alkoholische Lösung schön blaue Fluorescenz zeigt und Fichtenholzspähne intensiv roth färbt. Das aus dem Chlorhydrat durch Ammoniak in Freiheit gesetzte Amidopyren,  $C_{16}H_9NH_2$ , bildet stark glänzende quadratische Blättchen, die sich auf dem Filter zu broncefarbigen, metallisch glänzenden Häuten zusammenlegen. Es schmilzt bei  $116^\circ$ , ist sehr leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, kaum in Wasser löslich und zeigt in verdünnten Lösungen dieselben Fluorescenzerscheinungen, wie sein Chlorhydrat. Sein Sulfat  $(C_{16}H_9NH_2)_2 \cdot H_2SO_4$  ist ein pistaziengrünes Pulver.

Pinner.

Ueber Chinin und Chinidin von Zd. H. Skraup (*Monatsh. f. Chem.* 2, 587—609). Durch Oxydation dieser beiden Basen mit Chromsäure ist es Verfasser gelungen, ein neues Derivat, die Chininsäure, zu gewinnen. 10 Theile Chininsulfat ( $Ch \cdot H_2SO_4 + 2H_2O$ ) werden mit 30 Theilen Schwefelsäure in 200 Theilen Wasser gelöst, zur kochenden Lösung so langsam eine wässrige Lösung von 20 Theilen Chromsäure fliessen gelassen, dass die Operation ca. 2 Stunden dauert, dann noch 2 Stunden gekocht, die noch etwa vorhandene Chromsäure mit etwas Alkohol reducirt und die Flüssigkeit in eine Lösung von 80 Theilen Kaliumhydrat in 500 Theilen Wasser eingetragen. Die grüne Lösung wird einige Zeit gekocht, vom ausgeschiedenen Chromoxyd getrennt und mit Schwefelsäure fast neutralisirt. Man lässt durch Abdampfen den grösseren Theil des Kaliumsulfats auskrystallisiren, versetzt die letzte Mutterlauge mit dem gleichen Volumen Alkohol, verjagt vom Filtrat den Alkohol und setzt 2—3 g concentrirte Salzsäure hinzu. Nach einigem Stehen scheidet sich die durch Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure zu reinigende Chininsäure aus. Neben der Chininsäure (ca. 50 pCt. der berechneten Ausbeute) entsteht eine syrupöse Säure, deren Reinigung nicht möglich war. — Die Chininsäure,  $C_{11}H_9NO_3$ , krystallisirt in langen, dünnen, schwach gelblichen Prismen und ist äusserst schwer in Wasser, leichter in verdünnten Mineralsäuren, schwer in Alkohol, kaum in Aether und Benzol, leicht in Alkalien löslich. Die alkoholische Lösung besitzt intensiv blaue Fluorescenz, die auf Zusatz von Wasser und von wenigen Tropfen Schwefelsäure verschwindet. Die Säure schmilzt bei  $280^\circ$  und sublimirt dann unter sehr starker Zersetzung. Das Silbersalz,  $C_{11}H_8NO_3 Ag$ , ist ein pulveriger lichtbeständiger Niederschlag, das Calciumsalz,  $(C_{11}H_8NO_3)_2 Ca + 2H_2O$ , krystallisirt in concentrisch gruppirten, ziemlich leicht löslichen Nadeln, das Baryumsalz,  $(C_{11}H_8NO_3)_2 Ba + 4H_2O$ , ist leichter in Wasser löslich, das Kupfersalz,  $(C_{11}H_8NO_3)_2 Cu + 1\frac{1}{2}H_2O$ , aus dem Ammoniumsalz mittelst Kupferacetat dargestellt, ist ein lichtgrüner, flockiger, allmählich beim Stehen, schneller beim Erwärmen mit der Mutterlauge grau-

violett und krystallinisch werdender Niederschlag. Beim Trocknen wird es lavendelblau. Das salzsaure Salz,  $C_{11}H_9NO_3 \cdot HCl + 2H_2O$ , scheidet sich aus der Lösung der Chininsäure in heisser, mässig starker Salzsäure beim Erkalten in gelben monosymmetrischen Tafeln ab und wird durch Wasser leicht zersetzt. Aus sehr concentrirter Salzsäure scheidet sich ein anderes Chlorhydrat in stark gelben Nadeln aus. Das Platinsalz,  $(C_{11}H_9NO_3)_2 \cdot H_2PtCl_6 + 4H_2O$ , fällt in langen, gelben Nadeln oder dicken Prismen nieder; bei Gegenwart von viel Salzsäure entsteht ein wasserfreies Platinsalz in orangerothen Prismen. Versuche, die Chininsäure zu acetyliren, hatten keinen Erfolg. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat geht die Chininsäure in Pyridintricarbonsäure über. Beim 5—6stündigen Erhitzen mit gewöhnlicher concentrirter Salzsäure auf 220—230° liefert die Chininsäure unter Abspaltung von Chlormethyl eine neue Säure, welche wegen der gelben Farbe ihrer sämtlichen Derivate als Xanthochinsäure bezeichnet wird. Die Xanthochinsäure,  $C_{10}H_7NO_3$ , bildet kleine gelbe Körner, besitzt dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie die Chininsäure, zeigt keine Fluorescenz und beginnt oberhalb 300° unter Zersetzung in Oxychinolin zu schmelzen. Das Silbersalz,  $C_{10}H_6NO_3Ag + 2H_2O$ , ist ein flockiger, schnell verwitternder Niederschlag, das Kupfersalz,  $(C_{10}H_6NO_3)_2Cu + H_2O$ , ein zeisiggelber, flockiger, beim Erwärmen sofort dunkelgrün und pulverig werdender Niederschlag, das Calciumsalz,  $(C_{10}H_6NO_3)_2Ca + 10H_2O$ , ein strohgelber, in Nadeln sich ausscheidender Niederschlag, desgleichen das Baryumsalz,  $(C_{10}H_6NO_3)_2Ba + 6H_2O$ . Das durch Wasser zersetzbare, in Alkohol leicht lösliche Chlorhydrat,  $C_{10}H_7NO_3 \cdot HCl + H_2O$ , scheidet sich aus verdünnter Salzsäure in goldgelben Nadeln, aus concentrirter Säure in Blättchen aus, das eigenthümlich zusammengesetzte Platinsalz,  $(C_{10}H_7NO_3)_4 \cdot H_2PtCl_6 + 6H_2O$ , ist ein in gelbbraunen Nadeln sich ausscheidender Niederschlag. Das Sulfat,  $(C_{10}H_7NO_3)_2 \cdot H_2SO_4 + 3H_2O$ , bildet goldgelbe, kaum in Wasser, leicht in Alkohol lösliche Prismen. Aus diesen Reaktionen der Chininsäure wird für die Säure die Constitution  $C_9H_5N(OCH_3) \cdot CO_2H$  als erwiesen angenommen. Schliesslich sei erwähnt, dass Hr. Skraup in einer Fussnote bemerkt, dass er nicht nur bei seiner Behauptung, das aus den Oxydationsproducten des Cinchonins isolirte Cinchotin sei schon vor der Oxydation dem Cinchonin beigemischt gewesen, bleibe, sondern dass er dasselbe auch für das Hydrocinchonidin annehme.

Pinner.

Notiz über einige Chininverbindungen von Z. d. H. Skraup (*Monatsh. für Chem.* 2. 610—613). Durch 8stündiges Erhitzen von Chinin mit Aetzkali und überschüssigem Aethyljodid wurde Chinindiäthyljodid,  $C_{20}H_{24}N_2O_2(C_2H_5J)_2 + 3H_2O$ , erhalten. Dasselbe durch Umkrystallisiren aus Wasser, dann aus verdünntem Weingeist

gereinigt, bildet gelbe, monosymmetrische Tafeln ( $a : b : c = 1.7291 : 1 : 1.2135$ ; beobachtete Flächen 100, 001, 110, 111), schmilzt unter heissem Wasser und löst sich dann auf, löst sich ferner leicht in Weingeist, nicht in Aether und schmilzt bei  $115^{\circ}$  zur röthlich gelben Masse. — Lässt man eine weingeistige Chininlösung mit Cuprammoniumacetatlösung vermischt verdunsten, so scheidet sich in grünen Kryställchen Chininkupferacetat,  $C_{20}H_{22}N_2O_2 \cdot Cu(C_2H_3O_2)_2$ , anscheinend wasserhaltig, aus. In analoger Weise erhält man Chininsilbernitrat,  $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot AgNO_3$ , in weissen Nadeln. Dagegen entsteht, wenn man zu einer verdünnten, weingeistigen, mit wenig mehr als 1 Molekül Ammoniak versetzten Chininlösung stark überschüssiges Silbernitrat setzt, Chininsilber  $C_{20}H_{23}N_2O_2 Ag$ , als gelatinöser, weisser Niederschlag.

Planor.

Ueber eine der  $\alpha$ -Sulfocinchoninsäure isomere Verbindung und Derivate derselben von H. Weidel (*Monatsh. für Chem.* 2, 565—579). Vor etwa einem Jahre hat Weidel in Gemeinschaft mit Cobenzl durch Erhitzen von Cinchoninsäure mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid auf  $170$ — $180^{\circ}$  die  $\alpha$ -Sulfocinchoninsäure dargestellt (vergl. *diese Berichte* XIV, 535). Wird bei dieser Reaktion die Temperatur auf  $250$ — $260^{\circ}$  gesteigert, so entsteht eine isomere Sulfocinchoninsäure. Besser jedoch erhält man diese  $\beta$ -Säure aus der  $\alpha$ -Säure selbst. 4 Theile  $\alpha$ -Sulfocinchoninsäure werden mit 16 Theilen stark rauchender Schwefelsäure 8—10 Stunden lang auf  $260$ — $270^{\circ}$  erhitzt, der Röhreninhalt mit Wasser verdünnt, von etwa vorhandener unveränderter  $\alpha$ -Säure, welche sich alsbald abscheidet, abfiltrirt, mit circa  $\frac{2}{10}$  der berechneten Menge Bleicarbonat versetzt und die vom Bleisulfat filtrirte Lösung auf ein kleines Volumen abgedampft. Die beim Abkühlen in langen Nadeln sich abscheidende Säure wird in wässriger Lösung mit wenig Bleiessig versetzt, das Filtrat entbleit und eingedampft. Die  $\beta$ -Sulfocinchoninsäure,  $C_{10}H_6NO_2 \cdot SO_3H + 2H_2O$ , krystallisirt in farblosen, glänzenden, wavellitartigen Nadeln, ist leicht in warmem Wasser und Alkohol löslich, besitzt intensiv bitteren Geschmack, bräunt sich erst bei hoher Temperatur, bläht sich auf ohne zu schmelzen und verbrennt schliesslich. Ihre wässrige Lösung giebt mit Bleizucker keinen, mit Bleiessig einen voluminösen, im Ueberschuss des Fällungsmittels löslichen Niederschlag, mit Kupferacetat eine lichtblaue krystallinische, mit Silbernitrat eine weisse, krystallinische, lichtbeständige Fällung. Das Ammoniumsalz konnte nur als saures Salz,  $C_{10}H_6NO_2SO_3NH_4 + 2H_2O$ , in feinen, seidenglänzenden Nadelgruppen erhalten werden, das Bariumsalz,  $C_{10}H_5NSO_5Ba + H_2O$ , bildet mikroskopische Prismen, die, einmal ausgeschieden, kaum mehr in Wasser sich lösen und erst bei  $250^{\circ}$  wasserfrei werden, das Bleisalz,  $C_{10}H_5NSO_5Pt + 4H_2O$ , perlmutterglänzende Blättchen, welche ebenfalls kaum wieder in Wasser

löslich sind. Beim vorsichtigen Schmelzen mit Kali geht die Sulfosäure in die Oxychinolincarbonsäure,  $C_{10}H_6NO_2(OH)$ ,  $\beta$ -Oxycinchoninsäure über, welche mit  $1H_2O$  in glänzenden, mikroskopischen Täfelchen krystallisirt, kaum in kaltem, wenig in heissem Wasser, schwer in Alkohol, leichter in Eisessig und in Mineralsäuren in der Wärme löslich ist. Beim Erhitzen sublimirt sie zum kleinen Theil, schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei circa  $320^\circ$  und verflüchtigt sich dann vollständig. Mit Silbernitrat giebt sie nach einiger Zeit weisse krystallinische Fällung, mit Bleiessig einen gelblichen Niederschlag; durch Eisenvitriol oder Eisenchlorid wird sie nicht gefärbt. Ihr Bariumsalz,  $(C_{10}H_6NO_3)_2Ba$  bildet ziemlich leicht lösliche Krusten; das salzsaure Salz,  $C_{10}H_7NO_3 \cdot HCl + H_2O$ , glänzende, durch Wasser zersetzbare Nadeln, das Platinsalz,  $(C_{10}H_7NO_3)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$ , glänzende Täfelchen. Bei der Destillation spaltet die  $\beta$ -Oxycinchoninsäure Kohlensäure ab und man erhält das  $\beta$ -Chinophenol,  $C_9H_7NO$ , welches aus Alkohol in feinen Nadeln krystallisirt, in der Kälte schwach honigartigen, in der Wärme beissenden phenolartigen Geruch besitzt, brennend bitter schmeckt, etwas in heissem Wasser löslich ist und mit den Dämpfen desselben sich theilweise verflüchtigt. Es schmilzt bei  $191-192^\circ$ , sublimirt theilweise schon vor dem Schmelzen, siedet etwas oberhalb  $300^\circ$  und giebt mit Silber-, Kupfer- und Bleisalzen Niederschläge, mit Eisensalzen keine Farbenreaktion. Das Chlorhydrat,  $C_9H_7NO \cdot HCl$ , bildet lange, feine, in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliche Nadeln, das Platinsalz,  $(C_9H_7NO)_2 \cdot H_2PtCl_6 + 2H_2O$ , ist ein krystallinischer Niederschlag. Durch Kaliumpermanganat wird die  $\beta$ -Oxycinchoninsäure in Pyridintricarbonsäure verwandelt, so dass die Sulfogruppe in der Sulfocinchoninsäure im Benzol-, nicht im Pyridinkern sich zu befinden scheint. — Schliesslich werden die Eigenschaften der beiden bekannten Sulfocinchoninsäuren, der 4 Oxycinchoninsäuren und der 4 Oxychinoline in einer Tabelle zusammengestellt.

Pinner.

Die Alkaloide von *Nux vomica* von W. A. Stenstone (*Chem. soc.* 1881, I, 453). Von der Vermuthung ausgehend, dass das Brucin bei der herkömmlichen Gewinnung aus *Nux vomica* eine Verseifung erlitten haben könne, hat es der Verfasser nach einem andern hier genau beschriebenen Verfahren hergestellt, aber von dem Produkt des Handels nicht verschieden gefunden. Nur hat er eine um 33 pCt. bessere Ausbeute erzielt, als in den Büchern für die Alkaloide der *Nux vomica* angegeben wird, nämlich  $2\frac{1}{4}$  statt  $1\frac{1}{2}$  pCt. Aus den alkalischen, mit Chloroform extrahirten Mutterlaugen hat er beim Eindampfen Krystalle bekommen, welche er früher (*Pharm. Journ.* Dec. 1877) für „ein neues Brucinsalz“ gehalten hat. Dieselben sind aber nichts anderes, als verunreinigtes Brucin. Vor der Reinigung ergaben sie Zahlen, welche mit den von Schützenberger für sein Igasurin

angegebenen fast genau übereinstimmen. Es ist daher mehr als wahrscheinlich, dass sowohl das Igasurin von Schützenberger als das von Desnoix nur unreines Brucin ist (vgl. *diese Berichte* XIII, 1032). Bei der Behandlung von Brucin mit alkoholischer Natronlauge im geschlossenen Gefäss bei 100° entstehen geringe Mengen einer krystallisirten Base, die 1 Molekül Wasser mehr enthält als das Brucin, also  $C_{23}H_{28}N_2O_5$  zusammengesetzt ist, und sich auch gegen Agentien, zumal gegen Salpetersäure, anders verhält. Durch concentrirte Schwefelsäure scheint sie in Brucin zurückverwandelt zu werden. Die Substanz ist also wohl ein Analogon zu den von Gal und Etard (*Bull. Soc. Chim.* [2] 31, 98 und *diese Berichte* XII, 374) mittelst Barytwasser dargestellten Strychninhydraten. Schotten.

Ueber Vicin und eine zweite stickstoffreiche Substanz der Wickensamen, Convicin von H. Ritthausen (*Journ. pr. Chem.* N. F. 24, 202). Das Vicin, über welches der Verfasser schon in *Journ. pr. Chem.* 2 und 7 und *diese Berichte* IX, 301 kurze Mittheilungen gemacht hat, wird am besten auf folgende Weise gewonnen. Wickenschrot wird in Quantitäten von etwa 10 kg mit verdünnter Salzsäure vermischt, nach 3—4 Stunden mit Kalkmilch übersättigt, decantirt, filtrirt und das Filtrat mit Quecksilberchloridlösung und Kalkmilch versetzt, so lange, als ein Niederschlag entsteht. Dieser wird abfiltrirt, ausgewaschen, mit Wasser und Barythydrat zur Siedhitze erwärmt, mit Schwefelsäure zersetzt und heiss filtrirt. Die Lösung wird nach Abscheidung des Baryts durch Kohlensäure verdampft; die sich während des Verdampfens abscheidenden Proteïnsubstanzen werden von Zeit zu Zeit abfiltrirt. Aus der concentrirten Lösung scheidet sich beim Erkalten das Vicin aus; die Mutterlaugen setzen bei weiterem Eindampfen das Convicin ab. Die Ausbeute an Vicin beträgt 0.3—0.35 pCt., an Convicin 0.01 pCt. Das Vicin erscheint aus heissem Wasser oder Spiritus umkrystallisirt in weissen, büschelförmig gruppirten Nadeln; in kaltem Wasser und kaltem Weingeist ist es wenig löslich, fast unlöslich in absolutem Alkohol. Nach dem Trocknen bei 100° hat es die Zusammensetzung  $C_{28}H_{51}N_{11}O_{21}$ ; bei langsamem Erwärmen auf 160° verliert es soviel an Gewicht, als 2 Molekülen Wasser entspricht; gegen 180° schmilzt es unter Zersetzung. Es löst sich leicht in verdünnten Alkalien und verdünnten Säuren. Die Verbindungen mit Säuren werden aus ihren Lösungen durch Alkohol krystallinisch gefällt als  $3(C_{28}H_{51}N_{11}O_{21}) + 4H_2SO_4$  resp.  $4(C_{28}H_{51}N_{11}O_{21}) + 11HCl$ . Kocht man Vicin mit Säure oder verdünnter Kalilauge, versetzt die erkaltete, saure oder sauer gemachte Lösung mit einigen Tropfen Eisenchlorid und übersättigt dann mit Ammoniak, so erscheint die Flüssigkeit tiefblau. Die gekochte, schwefelsaure Lösung reducirt Silbernitrat sofort zu Silber. Beim Eindampfen mit Salpetersäure von 1.2 specifischem Gewicht

bleibt ein an den Rändern tief violett gefärbter Rückstand. Schmelzendes Kali zersetzt das Vicin unter Bildung von Ammoniak, Blausäure, flüchtiger Fettsäure und krystallisirter Säure, letztere beide noch nicht näher untersucht. Wird Vicin mit 1 Theil Schwefelsäure und 5 Theilen Wasser etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, so scheidet sich schwefelsaures Divicin krystallinisch aus. Es hat nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser die Formel  $2(C_{22}H_{38}N_{20}O_9)5SO_4$ . Die Lösung zeigt die für Vicin angegebenen Reaktionen. Aus der Schwefelsäureverbindung scheidet die berechnete Menge Kalihydrat einen Körper von der Formel  $C_{31}H_{50}N_{30}O_{18}$  ab, dessen Verbindung mit 8 Molekülen  $HNO_3$  in charakteristischen, wetzsteinähnlichen Formen krystallisirt. Zucker konnte als Zersetzungsprodukt des Vicins niemals gefunden werden. Das schon erwähnte Convicin löst sich kaum in verdünnter Schwefelsäure und wird mittelst dieser von den letzten Spuren von Vicin befreit. Es krystallisirt aus heissem Wasser oder Weingeist in rhombischen, glänzenden Blättchen. Von Kalilauge, von 1.1 specifischem Gewicht und stärkerer, wird es auch in der Kochhitze nicht verändert, ebensowenig von verdünnter Säure. Mit Kali geschmolzen liefert es Ammoniak, aber keine Spur von Blausäure. Die Analyse des Convicins führte zu der Formel  $C_{10}H_{14}N_3O_7 + 1$  Molekül Wasser, welches bei  $100^\circ$  entweicht.

Schotten.

Ueber die Einwirkung von Salzlösungen auf Conglutin und Legumin von H. Ritthausen (*Journ. pr. Chem.* N. F. 24, 221). Süsse und bittere Mandeln und Pfirsichkerne, geben, entfettet, mit 5- oder 10procentiger Kochsalzlösung Lösungen, welche bei Verdünnung mit Wasser nicht getrübt werden, auf Zusatz von einigen Tropfen Schwefel-, Salz- oder Essigsäure aber eine bedeutende Menge Eiweisssubstanz fallen lassen, die in allen Eigenschaften der mit destillirtem Wasser dargestellten gleicht. Conglutinpräparate aus Lupinen lösten sich zum grössten Theil in 5procentiger Kochsalzlösung. Aus dieser Lösung fällt die 4—5fache Menge Wasser eine zähschleimige, dem Gliadin ähnliche Masse, die nach dem Waschen mit Wasser mit Alkohol übergossen hart und bröcklig wird. Aus der Mutterlauge fällt Kupfervitriol noch einen Niederschlag. Der in Salzlösung unlösliche Theil wird je nach der Reinheit der Präparate fast vollständig von kalischem Wasser gelöst und von Säuren wieder ausgefällt. Das Conglutin der Lupinen ist also identisch mit dem der Erdnuss und der Sonnenblumensamen, nicht identisch mit dem der Mandeln, Haselnüsse und Pfirsichkerne. Krystallisationsversuche nach dem Grübler'schen Verfahren waren ohne Erfolg. Erbsen, wie auch ältere Präparate von Erbsen- und Saubohnenlegumin gaben an Kochsalzlösung eine durch Wasser fällbare Substanz ab, die grosse Aehnlichkeit mit dem Conglutin der Mandeln und Lupinen hat.

Schotten.



**Experimentaluntersuchungen über die Zersetzung des Kaliumpikrats** von Sarrau und Vieille (*Compt. rend.* 98, 61). In Fortsetzung ihrer Untersuchungen über die Zersetzung der Explosionsstoffe haben die Verfasser jetzt das pikrinsaure Kalium in ihrem früher beschriebenen Apparat zur Explosion gebracht und gefunden, dass auch hierbei, wie bei der Explosion der Schiessbaumwolle bei wachsendem Druck in dem geschlossenen Raum d. h. bei Anwendung grösserer Mengen des Explosionsstoffes die Menge der Kohlensäure (aus dem Kohlenoxyd) auf Kosten der Menge des Wasserdampfes zunimmt und dass zugleich aus dem Wasserstoff Sumpfgas sich bildet. Das Gasgemenge besteht aus:

	Durchschnittsdichtigkeit		
	0.028	0.3	0.5
HCN	1.98	0.32	0.31
CO <sub>2</sub>	10.56	13.37	20.48
CO	62.10	59.42	50.88
CH <sub>4</sub>	0.17	2.38	5.39
H	10.31	6.77	2.68
N	16.88	17.74	18.26

Die festen Zersetzungsprodukte bestehen aus Kaliumcarbonat, Cyankalium und ein wenig Kohle. Die Menge des Cyankaliums beträgt für die drei erwähnten Dichtigkeitsverhältnisse 29.8, 34.7 und 24.3 pCt.

Pinner.

### Physiologische Chemie.

**Ueber das Fluid Meat** von S. Darby. Bemerkung zur vorstehenden Notiz von M. Rubner (*Zeitschr. f. Biologie* 16, 208—211, 212—214). Das Fluid Meat, ein peptonisirtes, mit Chlornatrium versetztes Fleischpräparat, enthält nach den Analysen von Rubner und von Stenhouse und Groves 79.21—69.38 pCt. festen Rückstand, und letzterer 10.36—11.68 pCt. N, 30.1—53.97 pCt. Pepton, 17.62 bis 18.64 pCt. Asche. (Vgl. Niederstadt, *diese Berichte* XIV, 1013.) — Gegen Darby behauptet Rubner, dass ausser Pepton auch andere Fleischextraktivstoffe durch Phosphorwolframsäure und Salzsäure gefällt werden.

Herter.

**Einige neue Reaktionen der Milch** von C. Arnold (*Arch. Pharm.* XVI, 41). Frische Milch wird durch Guajactinktur blau gefärbt, wodurch sie sich von aufgekochter Milch, welche ungefärbt bleibt, unterscheidet. Oelemulsionen übrigens werden ebenfalls gefärbt<sup>1)</sup>. — Frische Milch, mit Jodkaliumkleister und Terpentinöl ver-

<sup>1)</sup> Diese Thatsachen sind bereits durch H. Schacht (*Arch. Pharm.* (1843), II. F. 35, 10) beobachtet worden. D. Ref.



setzt, bläut sich, bei aufgekochter ist dies in geringerem Grade der Fall. — Wird Milch nach 12—20stündigem Stehen mit Essigsäure gefällt, so giebt das Filtrat mit Kalilauge und Kupfersulfat Peptonreaktion, welche bei frischer Milch nicht eintritt.

Mylius.

**Schädliche Wirkung des Röstwassers von Flachs und Hanf für die Fischzucht** von E. Reichardt (*Arch. Pharm.* XVI, 42—49). Die verderbliche Wirkung des Flachs- und Hanf-Röstwassers auf die Fische ist auf dessen hohen Gehalt an Kohlensäure und Stickstoff, bei geringem Sauerstoffgehalt zurückzuführen, was das Ersticken der Fische zur Folge hat. 1000 ccm. Röstwasser von Lein enthielten 64 ccm. Gas, 1000 ccm Saalewasser 30—32. Während nun das Gas des Saalewassers aus 29.5 O, 65.1 N und 5.4 CO<sub>2</sub> (bis 16.5) bestand, war das Gas des Röstwassers aus 4.2 O, 29.9 N und 65.9 CO<sub>2</sub> zusammengesetzt.

Mylius.

**Ueber die Diastase des Kôji** von R. W. Atkinson (*Royal soc.* 82, 299—332). Es wird eingehend die Fabrikation dieses japanischen Produktes beschrieben. Man versteht darunter Reis, der durch Dämpfen und nachherige Einwirkung eines Pilzes (*Eurotium Oryzae*) so verändert ist, dass er dem Malz gleich Stärke in Maltose, Glycose und Dextrin zu verwandeln vermag. Rohrzucker wird von demselben invertirt. Die an Details reiche Arbeit ist im Original nachzulesen.

Mylius.

**Ueber die bei der schleimigen Gährung sich bildende gummiartige Substanz** von A. Béchamp (*Compt. rend.* 98, 78). Diese gummiartige Substanz, welche Verfasser Viscose (Schleimstoff) nennt, ist im reinsten Zustande eine völlig weisse Masse, leicht pulverisirbar, in kaltem Wasser zu einer schleimigen Flüssigkeit sich lösend, reducirt nicht alkalische Kupferlösung und wird durch Alkohol vollständig als fadenziehende Masse gefällt. Ihre Zusammensetzung ist C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>, ihr Rotationsvermögen ( $\alpha$ ), bei 21° = +223.7°, bei 24° = 222.7°, bei 38° = 219.8°, so dass dasselbe mit steigender Temperatur abnimmt. Der Schleimstoff färbt Jodlösung weder blau noch violett. Beim Kochen mit mässig starker Schwefelsäure geht er in mehrere Dextrine, deren Drehungsvermögen ( $\alpha$ ), zwischen +181.7° und 128.7° schwankt und in einen Zucker über, der anscheinend mit Stärkezucker identisch ist. Hefe ist ohne Einwirkung auf Schleimstoff. Ferner giebt Verfasser an, dass er bei der schleimigen Gährung von Candiszucker nicht wie Pasteur 51.09 pCt. Mannit, 45.48 pCt. Schleimstoff und 6.18 pCt. Kohlensäure erhalten konnte, dass vielmehr zugleich Alkohol, Essigsäure und zuweilen Milchsäure entstehen und zwar erhielt er aus 50 g Zucker 2.1 ccm Alkohol, 0.48 g Essigsäure, 3.5 g Calciumlactat, 20 g Schleimstoff, 2.5 g Mannit. Nur Rohrzucker

kann in schleimige Gährung versetzt werden, nicht aber Invertzucker, Stärkezucker oder Linkszucker. Letztere geben unter denselben Bedingungen zwar Mannit, aber keinen Schleimstoff. Pinner.

Ueber die chemische Zusammensetzung des Menschenfettes in verschiedenen Lebensaltern von Ludw. Langer (*Monatsh. für Chem.* 2, 382.—397). Verfasser hat das Bindegewebefett von Neugeborenen und von fettleibigen Erwachsenen untersucht und beträchtliche Unterschiede in der Zusammensetzung desselben gefunden. Das Fett des Kindes bildet bei Zimmertemperatur eine gleichmässig weisse, ziemlich feste, talgartige Masse, die bei 45° schmilzt; das Fett von Erwachsenen trennt sich bei Zimmertemperatur in zwei Schichten, von denen die obere grössere eine völlig flüssige, durchsichtige, gelbe, erst unter 0° erstarrende Masse, die untere eine krümlig krystallinische, bei 36° schmelzende Masse ist. Beide Fettarten enthalten keine Spur von Cetylalkohol, der z. B. im Secrete der Bürzeldrüse durch Jonge nachgewiesen worden ist. Nach der Verseifung und Abscheidung der freien Fettsäuren durch Salzsäure zeigte das Säuregemenge vom Fett des Neugeborenen den Schmelzpunkt 51°, vom Fett des Erwachsenen den Schmelzpunkt 38°. Die Trennung der Fettsäuren von einander geschah nach bekannter Methode, indem dieselben zunächst in die Bleisalze übergeführt und das ölsäure Blei mit Aether extrahirt wurde, die Bleisalze der festen Fettsäuren wieder mit Salzsäure zerlegt und die alkoholische Lösung der Säuren mit essigsaurer Magnesia partiell gefällt wurde. Das Verhältniss der freien Fettsäuren zu einander war:

	Kind	Erwachsener
Oelsäure . . .	67.75	89.80 pCt.
Palmitinsäure . .	28.97	8.16 -
Stearinsäure . .	3.28	2.04 -

Flüchtige Fettsäuren konnten nur aus dem Kindesfett in zur Untersuchung genügender Menge gewonnen werden (das Fett von Erwachsenen ist zu arm daran) und bestanden lediglich aus Buttersäure und Capronsäure. Pinner.

Studien über Adipocire von Julius Kratter (*Zeitschr. für Biologie* 16, 455—492). Ueberwiegend histologische Arbeit. Hertter.

Ueber Methaemoglobin von Axel Jaederholm (*Zeitschr. für Biologie* 16, 1—23). Das Methaemoglobin, welches durch Oxydation aus Oxyhaemoglobin entsteht, ist in seinen (rothbraunen) Lösungen charakterisirt durch einen Absorptionsstreif zwischen C und D, näher an C, zwei schwache Streifen ( $\alpha$ , und  $\beta$ ), zwischen D und E sich deckend mit den Oxyhaemoglobinstreifen (deren relative Stärke sich aber umgekehrt verbält) und ein breites Band von F nach b zu sich erstreckend. In alkalischer (rother) Lösung zeigt es ausser  $\alpha$ , und  $\beta$ , den Streif  $\pi$ , rothwärts von D, mit  $\alpha$ , durch einen Schatten ver-

bunden. Das Methaemoglobin giebt an das Vacuum keinen Sauerstoff ab, wohl aber an Reduktionsmittel, wie Schwefelammonium, und bildet so Haemoglobin. Nach Hoppe-Seyler steht das Methaemoglobin im Sauerstoffgehalt zwischen Oxyhaemoglobin und Haemoglobin, enthält aber nicht wie diese und das Haemochromogen das Eisen im Oxydulzustand, sondern im Oxydzustand wie das Haematin. Jaederholm vertheidigt in längerer Ausführung die Sorby'sche Auffassung des Methaemoglobin als eines Peroxyhaemoglobin besonders durch die Angabe, dass bei der Reduktion desselben zunächst Oxyhaemoglobin, dann erst Haemoglobin auftritt. Hester.

Versuche über den Stoffwechsel, angestellt mit 5 Kindern im Alter von 2—11 Jahren. Versuche über die Ernährung mit Kuhmilch von Camerer (*Zeitschr. f. Biologie* 16, 24—41, 493—496). Camerer stellte im Verfolg seiner früheren Untersuchungen an einem Kinde im ersten Lebensjahr (*l. o.* 14, 383) weitere Versuche an seinen 5 Kindern (III ein Knabe, die anderen Mädchen) an. Dieselben erhielten gemischte Nahrung, deren Zusammensetzung theils bestimmt, theils berechnet wurde (nach König, *Chemische Zusammensetzung der menschlichen Nahrungs- und Genussmittel*. Berlin 1879). Die Bestimmungen, deren Mittel hier tabellarisch mitgetheilt sind, wurden in 6 Versuchsreihen von je 4 Tagen vom September 1878 bis Juli 1879 ausgeführt.

Kind	Geburtstag	Mittleres Körpergewicht	Nahrung		Kothfixa auf 100 Nahrungsfixa
			Verhältnis von Eiweiss: (Fett + Kohlehydrat)	Feste Bestandtheile	
I	1. IV. 1868	23.4 kg	1:4.6	397 g	5.8
II	12. IV. 1870	22.7 -	1:4.1	328 -	5.0
III	1. XI. 1873	18.0 -	1:3.7	311 -	8.3
IV	2. IX. 1875	13.3 -	1:3.2	197 -	6.0
V	1. IV. 1877	10.8 -	1:3.0	197 -	5.7

Kind	Wachsthum	In 24 Stunden Harn	pro Kilo Harnstoff	Körpergewicht: Perspiration
I	0.47 g	42.3 g	0.64 g	27.5 g
II	0.31 -	45.5 -	0.66 -	24.5 -
III	0.27 -	40.5 -	0.81 -	35.6 -
IV	0.36 -	46.5 -	0.83 -	33.9 -
V	0.52 -	59.3 -	1.12 -	33.0 -

Das Original enthält viele Einzelheiten über die Schwankungen des Wachsthum, die Harn- und Harnstoffausscheidung bei Tag und bei Nacht, die Stickstoffbilanz u. s. w.

Bei I und II (p. 493) wurde die alleinige Ernährung mit Kuhmilch und etwas Kaffee — Eiweiss: (Fett + Kohlehydrat) = 1:2.2 — versucht, doch traten Gewichtsverluste ein, und die erhaltenen Resultate haben daher nur einen beschränkten Werth (7.1 resp. 4.4 Kotfixa auf 100 Nahrungsfixa).

Hertor.

Ueber den Einfluss des Borax auf die Eiweisszersetzung im Organismus von Max Gruber (*Zeitschr. f. Biologie* 16, 198—202). E. v. Cyon hat den Borax zur Conservirung des Fleisches empfohlen und ihm eine Eiweiss ersparende Wirkung zugeschrieben (*Compt. rend.* 87, 845). Letztere Angabe konnte Gruber bei Hunden nicht bestätigen. Ein Thier von 39 kg schied bei Ernährung mit Fleisch täglich im Mittel 80.75 g Harnstoff (nach Liebig titirt) aus; bei Einnahme von 10 g Borax wurden 82.14 g, bei 20 g Borax 85.25 g Harnstoff ausgeschieden; zugleich war die Harnmenge stark vermehrt. Die Wirkung ist ähnlich der anderer Salze, schädigt übrigens die Gesundheit nicht, wie schon v. Cyon nachwies. Der Borax scheint nach der vorübergehenden Alkalescenz des Harns zu schliessen, schnell den Organismus zu verlassen.

Hertor.

Ueber die Entstehung der pathologisch-anatomischen Veränderung des Magens bei Arsenikvergiftung und über die chemische Theorie der Arsenikwirkung von Wilhelm Filehne (*Virchow's Archiv* 83, 1—15). Filehne kritisirt Binz's Theorie der Arsenikwirkung (*diese Berichte* XII, 2199) und erklärt die im Magen auftretenden Geschwüre durch eine verdauende Wirkung des Magensaftes auf die in Folge der allgemeinen Arsenikwirkung weniger resistente Magenschleimhaut: Nach Versuchen von L. Heim bleiben diese Geschwüre nämlich aus, wenn die Magensaftsalzsäure durch Magnesia neutralisirt wird.

Hertor.

Ueber Resorption im Magen von H. Tappeiner (*Zeitschr. f. Biologie* 16, 497—507). Versuche an Hunden und Katzen, bei denen durch Unterbindung des Pylorus, Durchschneidung der Nv. vagi oder Einlegung einer Kaatschukblase der Uebergang des Mageninhalts in den Darm verhindert wurde, lehrten: Der Magen steht in dem Vermögen, wässrige Lösungen (von Pepton, Traubenzucker, Natriumsulfat, Taurin, Chloralhydrat, Strychnin) zu resorbiren, weit hinter dem Darmkanal zurück, er resorbirt dagegen verdünnten Alkohol (20 Vol. pCt.) sehr gut, ebenso alkoholische Lösungen der Substanzen.

Hertor.

Ueber die Ausnützung der Erbsen im Darmkanal des Menschen von Max Rubner (*Zeitschr. f. Biologie* 16, 119—128). Ergänzung von Rubner's Untersuchungen über die Ausnützbarkeit verschiedener Nahrungsmittel *l. c.* 16, 115—202. Versuchsperson D, 74 kg schwer, erhielt in Versuch I zwei Tage lang neben 1 L Bier

je 959.8 g enthülster Erbsen (87.05 pCt. Trockensubstanz), 2 bis 3 Stunden in Wasser gekocht und durchgeseiht, mit 18.7 g NaCl, in Versuch II ebenso je 600 g Erbsen mit 14.2 g NaCl. Die Analyse der Erbsen und des Kothes ergab folgende Verluste:

	Versuch I	Versuch II
Verlust an Trockensubstanz	14.51	9.1 pCt.
- - Stickstoff . . .	27.82	17.5 -
- - Fett . . . . .	75.35	63.9 -
- - Kohlehydrat . . .	6.97	3.6 -
- - Asche . . . . .	35.82	32.5 -
- - Chlornatrium . .	3.10	1.0 -

In Versuch II bestand annähernd Stickstoffgleichgewicht. Die Kohlehydrate der Erbsen werden so gut als die des Mais, weniger gut als die des Weizenmehls, besser als die von Kartoffeln, Schwarzbrot, Wirsing, gelben Rüben ausgenutzt. Der Verlust an Stickstoff (von Woroschiloff, *Berlin. klin. Wochenschrift* 1873, No. 8 zu 10, 12 und 17 pCt. gefunden) nähert sich nach Rubner dem für Macaroni mit Kleber erhaltenen und ist geringer als der für Wirsing, Weissbrot, Spätzel u. s. w. — Grüne Bohnen haben ähnlichen Nährwerth wie Wirsing (Verlust an Kohlehydrate 15.39 pCt.).

Herter.

Ueber diabetisches Koma von v. Buhl (*Zeitschr. f. Biologie* 16, 413—442). Verfasser sieht nicht das bisher angeschuldigte Aceton, sondern den dasselbe liefernden Acetylessigäther als Ursache des im Endstadium des Diabetes eintretenden Koma an und vermuthet dieselbe Ursache für die Symptome der Cholera.

Herter.

Ueber Urochloralsäure und Urobutylchloralsäure von Külz (*Centralbl. med. Wissensch.* 1881, 337—339). Nach Chloralhydrat tritt im Harn eine linksdrehende Säure auf (von Mering und Musculus, *diese Berichte* VIII, 662), welche von Külz aus Hundeharn in grösserer Menge erhalten wurde. Die Ausscheidung derselben dauert von der zweiten bis zur achtzehnten Stunde nach der Einnahme des Chloralhydrats. Das schön krystallisirende Natriumsalz, welchem Külz die Formel  $C_8H_{12}Cl_3NaO_7$  giebt, reducirt, besonders nach dem Kochen mit Mineralsäure; es wirkt nicht schlafmachend. — Nach Aufnahme von Chloroform tritt keine Urochloralsäure auf, nach Trichloressigsäure enthält der Kaninchenharn rechtsdrehenden, gährungsfähigen Zucker. — Nach Butylchloralhydrat erhielt Külz aus Hundeharn das gut krystallisirende, linksdrehende Kaliumsalz der „Urobutylchloralsäure“; ihre wässrige Lösung reducirt erst nach dem Kochen mit Säure. Beide obige Säuren liefern in 5 procentiger Lösung bei mehrstündigem Kochen mit 5 procentiger Salzsäure neben einem chlorhaltigen Körper, der sich mit Aether

ausschütteln lässt, eine rechtsdrehende, stark reducirende Säure; die erstere wird mit der Uronitrotoluolsäure (Jaffé, *Zeitschr. für phys. Chemie* 2, 47), die letztere mit der Camphoglycuronsäure (Schmiedeberg, *diese Berichte* XII, 2252) verglichen. — Linksdrehenden Harn sah Külz nach Phenol, Brombenzol (Baumann und Preusse, *diese Berichte* XII, 706, 807), Dichlorbenzol, Xylol und Cumol.

Herter.

Beiträge zur Lehre vom künstlichen Diabetes von E. Külz (*Pflüger's Archiv* 24, 97—114). Külz bestätigt das Eintreten von Glycosurie nach centraler Reizung der *Nervi vagus, depressor, ischiadicus* und bespricht den Einfluss des Hals-sympathicus auf Harn- und Zuckerausscheidung. Die Injection von je 5 g Phosphorsäure (Sp. Gew. 1.12), Milchsäure (Sp. Gew. 1.12) oder verdünnter Salzsäure mit 25 ccm Wasser in den Magen bewirkte bei Kaninchen Auftreten von Zucker neben Eiweiss im Harn. Die Glycosurie bei diesen (lebensgefährlichen) Eingriffen beruht nicht auf Reizung der Vagus-Endigungen im Magen, denn sie bleibt bei der (tödlichen) Injection von 5 g Natriumchlorid aus, welche den Magen ebenfalls stark reizt. — Die diastatischen Fermente von Speichel und Pankreas, in die *Vena jugularis* injicirt, gingen in den Harn über, ohne Glycosurie zu erzeugen.

Herter.

Zur Harnstoffbildung aus pflanzensauren Ammoniaksalzen von L. Feder und E. Voit (*Zeitschr. für Biologie* 16, 179—197). Hallervorden's Versuche (*Arch. f. experim. Pathol.* 10, 125) haben nachgewiesen, dass bei Carnivoren (Hunden) eingeführtes Ammoniumcarbonat in Harnstoff übergeht; Verfasser äussern einige Bedenken gegen diese Versuche, kommen aber zu demselben Resultat. In Versuch III erhielt ein Hund von 33.5 kg, welcher sich bei Fütterung mit 800 g Fleisch, 150 g Speck und 300 g Wasser im Stickstoffgleichgewicht befand, 20.94 g Ammoniumcarbonat, enthaltend 5.12 g N. Das Verhältniss von S : N in Harn und Faeces stieg von 1 : 15.08 auf 1 : 17.61; es wurden 4.41 g mehr N in Form von Harnstoff ausgeschieden als dem S-Gehalt von Harn und Faeces, also der Eiweisszersetzung entsprach: die Ammoniakausscheidung war nur wenig vermehrt. (Bei der Ausfällung des Ammoniaks aus dem Harn mittelst Platinchlorid wurde Salzsäure zugefügt, um die Bildung des Doppelsalzes in dem chlorarmen Carnivoren-harn zu sichern.) Versuch II gab dasselbe Resultat. In Versuch I erhielt der 29.7 kg schwere Hund 9.9 g Ammoniumacetat, welches ebenfalls in Harnstoff überging.

Dass Hunde andererseits Chlorammonium quantitativ unverändert ausscheiden, wird von Verfassern im Gegensatz zu von Knieriem (*Zeitschr. f. Biologie* 10, 263) und Salkowski

(*Zeitschr. phys. Chem.* 1, 42) auf Grund der Versuche von Feder trotz der Kritik Salkowski's (*diese Berichte* 12, 700) aufrecht erhalten. Verfasser empfehlen bei der Chlorbestimmung im Harn nach Neubauer den Zusatz von Natriumcarbonat (Salkowski l. c.); sie nehmen 3 g auf 10 cc Harn.

Herter.

Ueber das Rotationsvermögen der Blutserumalbuminate und deren Bestimmung durch Circumpolarisation von L. Fredericq (*Compt. rend.* 98, 465). Verfasser hat das Drehungsvermögen des Albumins und des Paraglobulins aus dem Serum vom Hund, Kaninchen, Rind und Pferd bestimmt. Das Paraglobulin wurde durch Bittersalz gefällt und zeigte bei den erwähnten Thieren eine und dieselbe Rotationskraft =  $-47.8^{\circ}$ , dagegen besitzt das eigentliche Blutalbumin beim Kaninchen, Rind und Pferd das Drehungsvermögen  $-57.3^{\circ}$ , beim Hund  $-44^{\circ}$ . Auf Grund dieser Thatsachen bestimmt Verfasser die Blutalbuminate in der Weise, dass er zunächst das Drehungsvermögen des Serums feststellt, dann das Paraglobulin mit Magnesiumsulfat fällt, es in einem dem Serum gleichen Volum Wasser löst und das Drehungsvermögen dieser Lösung untersucht. Die Differenz zeigt die Grösse der Rotation des Albumins an.

Pinner.

Ueber die Anwendung des Kaliumpermanganats als Gegenmittel gegen Schlangengift von de Lacerda (*Compt. rend.* 98, 466). Verfasser hat durch eine Reihe von Versuchen nachgewiesen, dass die Wirkung von Schlangengift, subcutan oder selbst direct in die Vene injicirt, in kürzester Zeit aufgehoben wird, wenn gleich darauf in dieselbe Stelle 2—3 ccm einer einprocentigen Kaliumpermanganatlösung injicirt wurden.

Pinner.

Ueber die Zusammensetzung des Buchweizens von G. Lechartier (*Compt. rend.* 98, 409). Verfasser hat hauptsächlich die Aschenbestandtheile von 3 Buchweizensorten aus den Ernten von 1879 und 1880, die in der Nähe von Rennes, bei Cesson und St. Jacques gewonnen waren, untersucht. Das Gewichtsverhältniss des Strohs zu den Körnern war:

Cesson 1879	Cesson 1880	St. Jacques 1880
0.920	1.585	1.640.

Auf 1000 Theilen berechnet, waren enthalten:

	im trockenen Stroh			in den Körnern		
	Cesson 1879	Cesson 1880	St. Jacques 1880	Cesson 1879	Cesson 1880	St. Jacques 1880
Stickstoff . . . .	8.90	12.29	11.55	19.13	23.17	22.06
Asche . . . . .	62.34	77.43	89.03	18.55	23.50	21.71

147\*

Die Asche enthielt in 100 Theilen:

	im trockenen Stroh			in den Körnern		
	Cesson 1879	Cesson 1880	St. Jacques 1880	Cesson 1879	Cesson 1880	St. Jacques 1880
Kali . . . . .	22.57	44.01	47.74	28.40	25.73	29.89
Natron . . . . .	2.12	1.71	0.64	4.17	0.77	0.59
Kalk . . . . .	34.94	21.66	12.52	6.33	10.17	4.79
Magnesia . . . .	16.22	7.49	4.61	18.10	15.06	17.48
Eisenoxyd . . . .	1.79	1.66	1.07	0.73	0.30	0.24
Phosphorsäure . .	3.32	8.29	12.38	38.05	43.47	44.27
Kieselsäure . . .	4.82	0.61	1.79	Spur	0.29	0.0
Schwefelsäure . .	3.76	2.51	2.86	3.54	3.93	2.24
Chlor . . . . .	10.44	12.06	16.39	0.67	0.63	0.62

Pinner.

## Analytische Chemie.

Die Bestimmung des Stickstoffs im Nitroglycerin, Dynamit, Sprenggelatine und dergl. von C. H. Wolf (*Repert. anal. Chem.* 1881, 194—197). Zu der Stickstoffbestimmung in Explosivkörpern nach J. M. Eder (*diese Berichte* XIII, 172) fand der Verfasser auch den von ihm modificirten Schulze-Tiemann'schen Apparat tauglich (*Correspond. anal. Chem.* 1880, No. 23), bei welchem zur Verdrängung der Luft statt des Wasserdampfs Kohlensäure angewendet wird. Diese wird durch den etwa 50 cc haltenden mit 5 cc concentrirter saurer Eisenchlorürlösung und je nach dem voraussichtlichen Stickstoffgehalt mit 0.1—0.18 g von dem zu untersuchenden Explosivstoff beschickten Zersetzungskolben geleitet, bis die Luft verdrängt ist, die Zersetzung bei sehr gelinder Wärme vollendet und erst dann zum Kochen erhitzt. Zum Auffangen der Gase kann unter anderen Apparaten auch der Apparat von C. Ludwig (*diese Berichte* XIII, 883) nach Beseitigung des Bunsen'schen Ventils benutzt werden.

Mylus.

Ueber einen neuen Apparat für Gasanalyse von J. A. Wanklyn und W. J. Cooper (*Philos. Mag.* (5) 11, 534). Zur Bestimmung kleiner Quantitäten eines Gases in einem grossen Volum bedienen sich die Verfasser als Messgefäss einer geräumigen etwa 3 Liter fassenden Flasche, in deren Hals statt eines massiven Glasstöpsels der Hals eines dickwandigen etwa 60 cc haltenden Fläschchens eingeschliffen ist, welches zur Einführung der absorbirenden Lösungen dient. So wurde bei einem rohen Steinkohlengase die Kohlensäure durch Barytwasser, der Schwefelwasserstoff durch essigsaures Blei, das Ammoniak durch titrirte Salzsäure, jeder Bestandtheil aus einer neuen



Gasmenge absorbiert und in den beiden ersteren Fällen der entstandene Niederschlag gesammelt und zur Bestimmung der betreffenden Gase benutzt.

Schertel.

**Bestimmung der Kohlensäure** von T. S. Gladding (*Chem. News* 44, 4). Verfasser publicirt die von ihm benutzte Anordnung von U-Röhren und Kaliapparaten.

Schertel.

**Asbest-Stöpsel für Verbrennungsröhren** von J. T. White (*Chem. News* 44, 65). Asbest, in feine Fäden zertheilt, mit Wasser befeuchtet, zu einem Stöpsel gedreht, in einem stählernen Mineralmörser durch einen Schraubstock einige Stunden lang zusammengepresst, noch im Cylinder befindlich auf einem Sandbad getrocknet, liefert einen Stopfen, welcher zur Elementaranalyse bei Verbrennungsröhren Anwendung finden kann, nachdem er über dem Gebläse geblüht, und mit Hilfe eines gewöhnlichen Korkbohrers mit einem geeigneten Loche versehen worden ist.

Mylus.

**Ueber die Entwicklung von Arsenwasserstoff durch Schimmelpilze, welche in Gegenwart von Arsenik wachsen** von J. Giglioli (*Gazz. chim.* 1881, 249, Auszug). Hinsichtlich der nächsten Ursache der Gesundheitschädlichkeit arsenikhaltiger Tapeten weichen die Ansichten insofern voneinander ab, als die Einen mechanische Verstäubung annehmen, während die Andern Entwicklung von Arsenwasserstoff durch Schimmelpilze für möglich halten. Um sich für Annahme einer dieser beiden Ansichten entscheiden zu können, machte Giglioli mannichfach variirte Versuche, bei welchen er die Luft untersuchte, in welcher Schimmelpilze auf Brod bei Gegenwart von Arsenik vegetirten. Nur in einem Falle fand er in solcher Luft eine flüchtige arsenikhaltige Verbindung, welche Silberlösung reducirte. Dessen ungeachtet glaubt er sich der Ansicht derjenigen anschliessen zu müssen, welche die giftige Wirkung der arsenikhaltigen Tapeten auf Verstäubung zurückführen, entgegen der von Selmi, welcher sich für eine Entwicklung arsenigen Gases aus den stockenden Tapeten ausgesprochen hat. Aus dem Referat ist nicht ersichtlich, wie der Verfasser diesen Schluss begründet.

Mylus.

**Einige Methoden der Milchanalyse** hat M. Giunti vergleichend besprochen (Referat in *Gazz. chim.* XI, 250—251).

**Ueber den Einfluss verschiedener Salze auf die Beschleunigung und Verzögerung der Lösung des Zinks in Schwefelsäure** von F. Selmi (*Gazz. chim.* 1881, 253, Referat). Die Sulfate des Magnesiums, Eisens und Mangans beschleunigen, die des Aluminiums und des Kaliums verzögern die Reaktion zwischen Zink und Eisen.

Mylus.

Ueber die Einwirkung der Humussäure auf atmosphärischen Stickstoff von E. W. Prevost (*Chem. soc.* 1881, I, 370). Im Widerspruch mit den Beobachtungen von Dehérain (*Compt. rend.* 78) und Simon (*Landw. Versuchsstat.* 18, 457) hat der Verfasser keine Absorption von Stickstoff durch Humussäure nachweisen können. Die letztere war zum Theil nach der Vorschrift von Detmer (*Landw. Versuchsstation* 14) hergestellt.

Scholten.

Ueber Empfindlichkeitsgrenzen einiger Reaktionen auf Eisen und Kupfer von A. Wagner (*Zeitschr. anal. Chem.* 20, 349). Bei Anwendung von 1 cc lässt sich in einer Eisenoxydsalzlösung noch nachweisen:

Mit gelbem Blutlaugensalz . . .  $\frac{1}{300}$  mg Eisen,  
mit Schwefelcyankalium . . .  $\frac{1}{1600}$  - -  
mit Gerbsäure . . . . .  $\frac{1}{300}$  - -

In einer Kupferoxydlösung:

Mit gelbem Blutlaugensalz . . .  $\frac{1}{200}$  mg Kupfer,  
mit Ammoniak . . . . .  $\frac{1}{25}$  - -  
mit xanthogensaurem Kali . . .  $\frac{1}{300}$  - -

Nach Feststellung dieser Grenzen kann die annähernde quantitative Bestimmung des Eisens resp. Kupfers in der Weise ausgeführt werden, dass man zu einem bekannten Volumen destillirten Wassers aus einer Bürette so lange von der Eisen- resp. Kupferlösung zusetzt, bis in einem Cubikcentimeter die beginnende Bläuung resp. Röthung beim Versetzen mit Blutlaugensalz eintritt. Sind beide Metalle in Lösung, so kann die Eisenbestimmung mit dem Gemenge direkt, die Kupferbestimmung nach dem Ausfällen des Eisens durch Ammoniak ausgeführt werden. Beide Bestimmungen lassen sich allerdings nur mit annähernder Genauigkeit in einer Viertelstunde vollenden.

Will.

Trennung und Bestimmung der Thonerde neben Eisen- und Chromoxyd von Ad. Carnot (*Compt. rend.* 93, 154). Zur Trennung der Thonerde vom Eisenoxyd, wenn eins von beiden in sehr geringer Menge, das andere in grosser Menge vorhanden ist, schlägt Verfasser vor, das Eisen bei Gegenwart von Weinsäure als Schwefeleisen und die Thonerde als Phosphat zu fällen. Man setzt zur salpetersauren oder salzsauren Lösung beider Oxyde circa 1 g reine Weinsäure, dann so viel Ammoniak, dass die Flüssigkeit völlig klar ist, fügt Ammoniumsulfhydrat hinzu und lässt das Schwefeleisen sich absetzen. Man filtrirt und setzt zum Filtrat eine genügende Menge Natriumphosphat, säuert die Flüssigkeit zur Zersetzung der Schwefelverbindungen mit einem geringen Ueberschuss Salzsäure (etwa 1 cc nach Neutralisation) an, fügt 4—5 g Natriumacetat hinzu und kocht die Flüssigkeit 2 Stunden lang. Der abfiltrirte und nur wenig mit

kochendem Wasser gewaschene Niederschlag wird in verdünnter Salpetersäure gelöst, die Lösung mit Ammoniak fast neutralisirt, einige Tropfen Phosphorsäure und 2—3 g Ammoniumacetat zugesetzt und eine Stunde gekocht. Jetzt wird der Niederschlag abfiltrirt, etwas mit kochendem Wasser gewaschen, eingeäschert und gewogen. Seine Zusammensetzung ist  $\text{AlPO}_4$ . — Zur Trennung der Thonerde vom Chromoxyd schlägt Verfasser vor, das Gemisch zunächst mit Kaliumhydrat und Salpeter zu schmelzen, um das Chromoxyd in Chromsäure zu verwandeln, die Schmelze aufzulösen, mit Salpetersäure schwach anzusäuern, Natriumphosphat und 4—5 g Natriumacetat hinzuzufügen und zum Kochen zu erhitzen. Das gefällte Aluminiumphosphat wird wieder, wie oben erwähnt, in verdünnter Salpetersäure gelöst u. s. w., während aus dem Filtrat zunächst bei Kochhitze die Phosphorsäure durch essigsäure Thonerde entfernt und dann die Chromsäure durch Bleiacetat gefällt wird.

Pinner.

Zur Phosphorsäurebestimmung in Körneraschen von E. v. Rauer (*Zeitschr. anal. Chem.* 20, 375). Bei einer Aschenanalyse von Maiskörnern, welche nach der Strecker'schen Methode (*Annal.* 73, 369) mit Barytwasser eingeäschert waren, ergab sich, dass durch die Hitze bei dem Verkohlen die sauren Phosphate in Pyrophosphate übergegangen waren und der Aetzbaryt, mit welchem die Kohle getränkt war, beim Veraschen schon bevor er zur Wirkung kam, in das Carbonat verwandelt war. Diese Pyrophosphate entgingen der Bestimmung, denn sie fielen nicht bei der ersten Ausfällung mit molybdänsaurem Ammoniak, sondern erst nach längerer Zeit, nachdem sie durch die Salpetersäure allmählich in dreibasische Phosphate übergeführt waren. Dieser Uebelstand wird vermieden, wenn das Barytwasser der Substanz schon vor dem Verkohlen zugesetzt wird.

Will.

Die Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure von A. Stutzer (*Chemik. Zeit.* 1881, 32). Die sogenannte zurückgegangene Phosphorsäure, deren Werth als Düngmittel unzweifelhaft ist, vermag man bisher trotz der grossen Zahl der darauf gerichteten Arbeiten nicht mit Sicherheit zu bestimmen, so dass eine annähernde Uebereinstimmung in den Analysen nur zu erreichen ist, wenn eine der vielen Modifikationen des Citratverfahrens durch Uebereinkunft allgemein eingeführt wird. Hinsichtlich dieses Verfahrens hat sich als sicher herausgestellt, dass die in der Lösung enthaltene Citronensäure vor der Fällung mit Molybdänsäure zerstört werden muss, da sie die Abscheidung der Phosphorsäure theilweise verhindert. Stutzer weist nun durch Versuche nach, dass man, um zu übereinstimmenden Resultaten zu gelangen, das Glühen vermeiden kann, indem man die Citronensäure in wässriger Lösung durch Brom theilweise zerstört.

Zu dem Zwecke erwärmt er die Lösung, welche er durch 2 stündige Digestion der zu untersuchenden Substanz mit der hundertfachen Menge Citratlösung bei 40° erhält,  $\frac{1}{2}$  Stunde lang im Wasserbade mit Salzsäure und soviel Brom, dass die Flüssigkeit noch gefärbt bleibt. Das Brom wendet er in concentrirter Brom-Bromkaliumlösung an. — Bezüglich des von Tollens vorgeschlagenen Citronensäureverfahrens (*diese Berichte* XIV, 754) theilt der Verfasser mit, dass bei Anwendung desselben auf Mejillones-Guano und selbst auf Phosphorit erhebliche Mengen von Phosphorsäure in Lösung gehen. Mylus.

Eine neue Reaktion zum Nachweis von Schwefel resp. Nitrobenzol von Th. Brunner (*Zeitschr. anal. Chem.* 20, 390). Man mengt die fragliche Substanz mit starker Kalilauge, Nitrobenzol und etwas Weingeist und lässt die Mischung bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Die Gegenwart des Schwefels (oder alkalischer Sulfide) giebt sich durch eine röthliche Färbung zu erkennen. WIII.

Neue Reaktion auf Kali von L. L. de Koningk (*Zeitschr. anal. Chem.* 20, 390). Eine 10 procentige Lösung von salpétrigsaurem Natrium mit etwas Kobaltchlorür und Essigsäure versetzt, giebt mit einer Chlorkaliumlösung noch bei einer Verdünnung von 1:1000 einen gelben Niederschlag. Ammoniak giebt eine ähnliche, aber weniger empfindliche Reaktion. Salze der Magnesia, des Kalks, Baryts, Strontians, Eisens, Zinks und der Thonerde werden nicht gefällt. (Vergl. Curtmann, *diese Berichte* XIV, 1951.) WIII.

Erkennung und Bestimmung der Nitate im Brunnenwasser von A. Wagner (*Zeitschr. anal. Chem.* 20, 329—349). Eine eingehende Prüfung der Empfindlichkeitsgrenzen, welche die zur Erkennung der Nitate im Wasser vorgeschlagenen Reaktionen besitzen, führte zu folgendem Ergebniss:

1) Die Reaktion mittels Eisenvitriols verlangt vorübergehendes Eindampfen, wobei  $\frac{1}{2}$  mg Salpeter deutlich,  $\frac{1}{10}$  dagegen nicht nachweisbar ist.

2) Die Reaktion mittels Indigo kann ohne Eindampfen ausgeführt werden, wenn im Liter  $3\frac{1}{2}$  mg  $\text{KNO}_3$  enthalten sind. Noch  $\frac{1}{10}$  bis  $\frac{1}{20}$  Salpeter ist nachweisbar.

3) Die auf der Bildung von Nitriten und deren Nachweisung durch Jodausscheidung beruhenden Reaktionen sind für die Prüfung des Brunnenwassers, welches ohnehin fast nie frei von Nitriten ist, nicht empfehlenswerth. Das Wasser müsste hierzu mehr als 5 mg Salpeter im Liter enthalten.  $\frac{1}{10}$  mg Salpeter ist nicht mehr sicher auffindbar, Täuschungen sind leicht möglich.

4) Die Brucin-Reaktion ist ohne Eindampfen des Brunnenwassers anwendbar, wenn im Liter 2 mg Salpeter enthalten sind.  $\frac{1}{100}$  mg



Salpeter ist noch nachweisbar. Die Reaktion ist bei weitem empfehlenswertheste.

5) Gleich empfindlich, wie die Brucin-Reaktion ist die Reaktion mittels Diphenylamin. Wichtig ist, dass alles bei der Prüfung verwandte Material auf seine Reinheit untersucht wird. Besonders enthält die Schwefelsäure fast immer Salpetersäure, kann davon jedoch durch anhaltendes Kochen nach vorhergehender Verdünnung bis zu dem s. G. 1.5 befreit werden. Weiter werden die Methoden zur quantitativen Bestimmung der Nitrate in Brunnenwässern auf Grund der Untersuchung von Eder (*Zeitschr. anal. Chem.* 16, 267) einer Kritik unterworfen.

Die Schlösing'sche Methode eignet sich mehr zur Bestimmung der Salpetersäure in an Nitraten und organischen Stoffen reichen Wässern, als in reineren. Ebenso verhält es sich mit der Reichardt'schen Methode.

Die Schulze-Tiemann'sche Methode ist sehr gut brauchbar bei Wässern, welche grössere Mengen von Nitraten und organischen Substanzen enthalten. Bei reinem Trinkwasser ist es für genaue Bestimmungen nöthig, vorher grössere Wassermengen einzudampfen.

Weniger gute Resultate liefert das Marx-Trommsdorf'sche Verfahren des Titirens mit Indigolösung. Der Verfasser bringt eine von ihm schon früher angegebene Methode (*Bayrisches Industrie- und Gewerbeblatt* 1878, 170) in Erinnerung. — 1—2 Liter Wasser werden mit reiner Soda stark alkalisch gemacht, mit starkem Ueberschuss von übermangansaurem Kali versetzt und auf 30 cc eingedampft, filtrirt und nach dem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure bis zur sauren Reaktion versetzt. Dann lässt man 12 Stunden in einer mit einem Glasstopfen verschlossenen Flasche stehen, entfernt den Ueberschuss des übermangansauren Kalis mit etwas schwefliger Säure, so dass die Lösung nur noch schwach rosenroth erscheint, macht mit Aetzbaryt alkalisch, giebt einen grossen Ueberschuss reiner Soda zu, und filtrirt nach dem Absetzen des Niederschlags. Das Filtrat wird bis zu 25 cc concentrirt, abfiltrirt, eingedampft und der Rückstand bei 150° getrocknet. Dieser ist völlig frei von organischen Substanzen und man bestimmt darin den Salpetergehalt mittelst Chromoxyd (*Dingl. p. J.* 200, 120, *Zeitschr. anal. Chem.* 11, 91). Diese Methode empfiehlt sich zur Analyse von Trinkwasser, welches arm an organischer Substanz und an Nitraten ist. Eine rasch ausführbare, wenn auch weniger genaue Bestimmungsart der Salpetersäure hat der Verfasser darauf gegründet, dass 1 Salpeter in 500000 Wasser mit Brucin gerade noch nachweisbar ist, während bei einer Verdünnung von 1:600000 sich keine Reaktion mehr erkennen lässt. Es enthält also ein Wasser, welches mit Brucin gerade noch eine momentane Röthung giebt, zwischen 2 und 1.66 mg Salpeter.

Nach der Menge des zu untersuchenden Wassers, welches zu einem bekannten Volum destillirten Wassers zugesetzt werden muss, damit 1 cc gerade diese Reaktion zeigt, lässt sich daher leicht der Salpetersäuregehalt schätzen.

viii.

**Bemerkungen zur Wasseranalyse** von A. Wagner (*Zeitschr. anal. Chem.* 20, 324—328). Dampft man in einer Porzellan- oder Platinschale eine Quantität des zu untersuchenden Wassers langsam über kleingestellter Gasflamme ein, so findet man, wenigstens wenn das Gas schwefelhaltig ist, am unteren Theil der Schale einen schwarzgrauen Anflug, welcher nur aus schwefelsaurem Ammoniak und Schwefelsäure entstehen kann. Da hieraus in der Bestimmung des Rückstandes bedeutende Fehler hervorgehen können, schützt der Verfasser die Schale, indem er das sonst zwischengelegte Drahtnetz durch ein dünnes Platinblech ersetzt. Ferner wird die Unvollkommenheit der Methoden für die Bestimmung der organischen Substanz im Wasser besprochen und das folgende Verfahren empfohlen: Nach der quantitativen Bestimmung aller übrigen Bestandtheile wird eine entsprechende Menge des Wassers abgedampft und der Rückstand durch destillirtes Wasser in einen unlöslichen und einen löslichen Theil getrennt. In letzterem ist die Hauptmasse der organischen Substanzen enthalten. Im unlöslichen Theil wird der Gehalt an organischer Substanz durch Glühen einer getrockneten Probe und Behandeln mit kohlensaurem Ammoniak in der üblichen Weise bestimmt. Der in Wasser lösliche Theil wird, wenn Nitrate nicht oder in nicht bestimmbarer Menge zugegen sind, durch Eindampfen in einem Platinschälchen getrocknet, gewogen, bis zu schwacher Rothgluth erhitzt und wieder gewogen. Sind Nitrate in grösserer Menge vorhanden, so dass die organischen Stoffe zur Umwandlung der Nitrate in die Carbonate nicht ausreichen würden, so wird vor dem Glühen etwas reine Zuckerlösung zugesetzt. Die Gewichtsabnahme ist das Gewicht der organischen Stoffe plus der Differenz zwischen dem Äquivalent der vorhanden gewesenen Salpetersäure und der an ihre Stelle getretenen Kohlensäure. Diese Differenz lässt sich aus der vorher bestimmten Menge der Nitrate leicht berechnen und in Abzug bringen. Der Verfasser schlägt vor, bei Wasseranalysen die Säuren auf die Säurereste ( $\text{NO}_3$ ,  $\text{SO}_4$ ,  $\text{CO}_3$ ,  $\text{PO}_4$ ) und die Basen auf die Metalle (K, Na, Ca, Mg) zu berechnen, so dass die Summe mit dem Abdampfungsrückstand stimmen würde, wenn die Menge der organischen Substanz dazu addirt würde.

viii.

**Zur Prüfung des Petroleums** von C. Engler und R. Haass (*Zeitschr. anal. Chem.* 20, 363). Mit Rücksicht auf eine Arbeit von J. Skalweit (*Zeitschr. anal. Chem.* 20, 305) wurden die Brechungsindices und die Entflammungspunkte einer Reihe von Petroleumsorten bestimmt. Dabei stellte sich im Gegensatz zu der Ansicht von Skal-

weit heraus, dass die Refraktion, sowie auch das specifische Gewicht und der Siedepunkt keine genügenden Anhaltspunkte für die Brauchbarkeit einer Petroleumsorte geben, und zwar

- 1) nicht bezüglich der Entzündlichkeit, weil der Entflammungspunkt meist durch einen so kleinen Gehalt an leicht flüchtigen Bestandtheilen verursacht wird, wie er durch die genannten physikalischen Bestimmungen nicht mehr entdeckt werden kann;
- 2) auch nicht bezüglich der näheren Bestandtheile, des Mischungsverhältnisses der leichter und schwerer siedenden Kohlenwasserstoffe, da hier die gefundenen Werthe der Refraktion und des specifischen Gewichts doch nur das Mittel aus den Einzelwerthen einer Reihe unbekannter Glieder sind.

Es bleibt daher als einzig rationelle Prüfung des Petroleums auf Feuergefährlichkeit nur die Bestimmung des Entflammungspunktes in Verbindung mit einer Destillationsprobe. (S. a. Engler, diese Berichte XII, 2184.)

WIII.

Ueber Aschengehalt von Coke von A. Wagner (*Zeitschr. anal. Chem.* 20, 387). Enthält eine Antwort auf die Kritik von Muck (*Zeitschr. anal. Chem.* 20, 170).

WIII.

Ueber veränderliche Titerwerthe von K. Brookmann (*Repert. anal. Chem.* 1881, 212—213). Die zwischen der Bestimmung der Phosphorsäure durch Wägung und durch Titration oft vorhandenen Differenzen werden auf Seite der Titration zum Theil dadurch verursacht, dass dieselbe unter verschiedenen Verdünnungen ausgeführt wird. Diesen Mangel kann man theilweise beseitigen, wenn man nach der Titrirung jedesmal das gleiche Flüssigkeitsvolum herstellt. Vollständiger aber erreicht man seinen Zweck, wenn man den Titer nicht als allgemein gültig betrachtet, sondern ihn sowohl für geringere als grössere Mengen Uranlösung bestimmt, indem man dem Umstand Rechnung trägt, dass bei der Titrirung von 50 ccm Phosphorsäurelösung und 12.5 ccm Natriumacetatlösung mit 5 ccm Uran ein grösserer Ueberschuss des letzteren erforderlich ist, als wenn 40 ccm Uranlösung zur Verwendung kommen. Die hierbei zu Tage tretenden Differenzen im Wirkungswerth der Uranlösung sind ziemlich bedeutend. So entspricht bei 40 ccm verbrauchtem Uran 1 ccm 0.00514  $P_2O_5$ , wenn der Titer mit 20 ccm = 0.00498  $P_2O_5$  gefunden worden ist.

Mylius.

Ueber die Tanninbestimmung im Sumach von J. Macagno (*Gazz. chim.* XI, 297). Zwischen den in Italien für die Sumachproduzenten ausgeführten Gerbstoffbestimmungen und den Gerbstoffbestimmungen der englischen Chemiker finden Abweichungen bis 10 pCt. statt, welche nur durch Anwendung verschiedener Methoden



verursacht sein können. In der That fand sich, dass der in Italien gebräuchliche Löwenthal'sche Process (auch in Deutschland allgemein angewendet) einen Gehalt des Sumachs an 21—30 pCt. Tannin ergibt, während die in England angewendete Methode von Davy (Fällung mit Gelatine, Wägung des Niederschlags und Multiplikation mit 0.4) nur 11—16 pCt. finden lässt. Um die Resultate beider Methoden mit einander in Einklang zu bringen, müssen die nach Löwenthal gefundenen Werthe mit 0.5334 multiplicirt werden. Die Methode Gerland's, welche ebenfalls in England angewendet wird (Titration mit Brechweinstein), liefert nur  $\frac{2}{3}$  von dem nach Löwenthal gefundenen Gehalt.

Myllus.

**Neue Methode der volumetrischen Bestimmung der Molybdänsäure** von F. Mauro und L. Danesi (*Gazz. chim.* 1881, 286—293 und *Zeitschr. anal. Chem.* 1881, 507). Bei Gelegenheit der Untersuchung über Molybdänverbindungen (*diese Berichte* XIV, 1379) wurde beobachtet, dass concentrirte Jodwasserstoffsäure die Molybdänsäure nach folgender Gleichung zersetzt:  $\text{MoO}_3 + 2\text{HJ} = \text{J} + \text{MoO}_2\text{J} + \text{H}_2\text{O}$ . Nach Wegnahme des freien Jodes durch Natriumhyposulfit behält die entstehende Flüssigkeit die Farbe einer Kaliumbichromatlösung. Auf Zusatz von Ammoniak lässt sie dann das Hydrat des Molybdänbioxyds fallen, während Molybdänsäure in Lösung bleibt. Die angenommene Verbindung  $\text{MoO}_2\text{J}$  verhält sich also ähnlich dem Molybdänpentachlorid. Die besprochene Reaction lässt sich nun zur Bestimmung der Molybdänsäure folgendermassen verwerthen: In ein Rohr von 25 cm Länge werden 0.2 bis 0.5 g des zu untersuchenden Molybdats gebracht und in  $2\frac{1}{2}$  ccm Salzsäure von 1.2 Volumgewicht gelöst. Nach Verdrängung der im Rohr enthaltenen Luft durch Kohlensäure wird 1 g Jodkalium zugefügt, zugeschmolzen und 1 Stunde im Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten und Verdünnen mit Wasser kann das ausgeschiedene Jod mit Natriumhyposulfit titrirt und nach obiger Gleichung für 1 Atom desselben 1 Molekül Molybdänsäure in Rechnung gebracht werden. Die angeführten Beleganalysen zeigen einen hohen Grad von Genauigkeit.

Myllus.

**Ueber ununterbrochene Destillation gemischter Flüssigkeiten** von B. Porro (*Gazz. chim.* 1881, 282—285). Der Apparat, dessen sich der Verfasser zur ununterbrochenen Destillation gemischter Flüssigkeiten zum Zweck der Trennung der Bestandtheile bedient, besteht im wesentlichen in einem vertikalen Liebig'schen Kühler, in dessen inneres Rohr die zu entmischende Flüssigkeit in geregelttem langsamem Strome eintritt. Durch den Mantel des Kühlers geht Dampf von einem passenden Temperaturgrade, so dass die im innern Rohr abwärts fliessende Flüssigkeit einen Theil der leichter flüchtigen Bestandtheile als Dampf abgiebt, welcher nach oben durch ein Dephleg-



matorrohr entweicht, um schliesslich durch einen Kühlapparat condensirt zu werden, während der nicht verflüchtigte Antheil in einem untergestellten Gefässe aufgefangen wird.

Myllus.

Einwirkung der Kohlensäure auf Jodkalium und auf ozonempfindliches Papier von G. Papasogli (*Gazz. chim.* 1881, 277 bis 282). Versuche ergaben, dass die Kohlensäure bei 100° aus einer Jodkaliumlösung Jodwasserstoff freimacht, bei gewöhnlicher Temperatur dagegen nicht. Aus einem Gemenge von Kaliumjodid und Kaliumjodat macht sie Jod frei. Diese Abscheidung von Jod kann jedoch verhindert werden, wenn eine hinreichende Menge Natriumbicarbonat gegenwärtig ist. Durch zerstreutes sowohl, wie durch direktes Licht wird aus einer Mischung von Jodkalium und jodsaurem Kali kein Jod ausgeschieden. Daraus ergibt sich, dass das zur Herstellung von ozonempfindlichem Papier benutzte Jodkalium absolut frei sein muss von Jodat, dass es dann aber auch bei Gegenwart von Kohlensäure und im Licht zuverlässig ist.

Myllus.

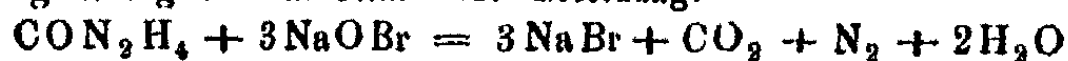
Notiz über Schwefelwasserstoff von P. Casamajor (*Chem. News* 44, 44). Manche Sorten Schwefeleisen werden so schwer von Säuren angegriffen, dass sie zur Schwefelwasserstoffentwicklung untauglich sind. Dieselben entwickeln jedoch sofort Schwefelwasserstoff, wenn sie, auf flüssigem Zinkamalgam liegend, mit der Säure in Berührung treten. Das durch Contact galvanisch wirksame Zink wird hierbei von der Säure ebenfalls angegriffen, die Schwefelwasserstoffentwicklung aus dem schwer angreifbaren Schwefeleisen hört daher auf, wenn nicht für Erneuerung des in dem Quecksilber gelösten Zinks Sorge getragen wird.

Myllus.

Ueber die Bestimmung des Gerbstoffs von A. Lehmann (*Pharm. Zeitschr. f. Russl.* 1881, 321—322). Der Verfasser gründet seine Bestimmungsmethode darauf, dass der Niederschlag, welcher durch Zusammentreffen von Leim und Gerbstoff in salmiakgesättigten Lösungen entsteht, hinreichend zusammenballt, um nach zweimaliger Filtration ein klares Filtrat zu geben. Man hat nach ihm von der tanninhaltigen Flüssigkeit (0.2 Gerbstoff in 100 cc) 20 cc mit dem gleichen Volum gesättigter Salmiaklösung zu versetzen, von einer aus 1 g Gelatine und 100 cc gesättigter Salmiaklösung bestehenden, auf ihren Wirkungswerth geprüften Flüssigkeit so lange zuzufügen, als noch ein bemerkbarer Niederschlag entsteht und das klare Filtrat mit jeder der beiden Lösungen zu prüfen, ob der Punkt gerade getroffen ist, bei welchem weder ein Ueberschuss von Tannin, noch von Leim vorhanden ist. Wodurch sich die offenbar viel Zeit erfordernde Methode vor der in Deutschland allgemein gebräuchlichen schnell und exakt ausführbaren Bestimmung nach Löwenthal vortheilhaft auszeichnen soll, sagt der Verfasser nicht.

Myllus.

**Harnstoffbestimmung mittels titrierter Lösung von Natriumhypobromit** von E. Quinquaud (*Monit. scient.* XXIII, 641—678). Damit die Zersetzung des Harnstoffs durch Natriumhypobromit vollständig und genau im Sinne der Gleichung:



verlaufe, muss man sich an folgende vom Verfasser durch eine grössere Zahl von Versuchen gestützte Angaben halten. Einen Maassstab für die Menge des vorhandenen Harnstoffs gewährt alsdann entweder der entwickelte Stickstoff oder die Menge der verbrauchten Hypobromitlösung. Zur Messung resp. Entwicklung des Stickstoffs dient ein vom Verfasser modificirtes Urometer, welches aus einer graduirten Röhre besteht, die am unteren Ende geschlossen und etwas erweitert ist, während sie oben einen Hahn trägt, durch dessen Bohrung, wenn er geöffnet, sich der Stiel eines feinen Trichters bis in das Innere des Rohrs einführen lässt. Die Operation verläuft nun derart, dass man durch den Trichter zunächst ungefähr ein solches Volum Quecksilber, wie Stickstoff erwartet war, eingiesst, dann die Hypobromitlösung einfliessen lässt und sie mit 1—2 ccm destillirten Wassers überschichtet, welches zunächst noch die Einwirkung auf die harnstoffhaltige Flüssigkeit hinten halten soll, die man darnach in einer Menge von 1—2 ccm eintreten lässt aus einer feinen Pipette, deren Spitze ebenfalls durch die Hahnbohrung gesteckt wird. Der Stand der Flüssigkeit an der Rohrtheilung wird darauf notirt. Hierauf wird der Hahn geschlossen, der oberhalb desselben befindliche Raum der Röhre mit Wasser gefüllt, durch den Daumen geschlossen, die Röhre unter Wasser umgestürzt und darnach der Hahn geöffnet. Das Quecksilber fliesst in Folge der Gasentwicklung aus; nach einiger Zeit, wenn die Reaktion vollendet, stellt man die Flüssigkeit im Inneren mit der umgebenden ins Niveau, notirt Temperatur (*t*) des Wassers und Barometerstand (*P*), schliesst dann den Hahn, kehrt das Rohr wieder um und liest die Stellung der Flüssigkeit an der Rohrtheilung ab. Diese Ablesung um die erste vermindert, lässt das Volumen des Stickstoffs bei *t*<sup>0</sup> und *P* erkennen, welches, wie üblich, zu reduciren ist. (Tabellen zur Ausführung dieser Reduktion und zur Correction der Ablesungen an messingener Skala finden sich am Schluss der Arbeit.) Man erhält mit diesem Apparat die theoretische Menge Stickstoff (7.4 ccm) aus Harnstoff (0.02 g), wenn man dafür sorgt, dass während der Reaktion kein Druck im Rohr stattfindet, sondern der Hahn geöffnet ist. Ferner muss die Hypobromitlösung aus 100 ccm Natronlauge (spec. Gew. 1.33) und 3 ccm Brom bereitet und nicht älter als 8 Tage sein. Bei stärkerer Verdünnung mit Wasser oder Herabminderung sowie Vermehrung des Broms bleibt die entwickelte Stickstoffmenge um wechselnde Beträge hinter der theoretischen zurück, woraus sich die abweichenden Angaben verschiedener Autoren erklären. Der Zu-

satz von Zucker (vgl. *diese Berichte* XIII, 1146) ist, weil er die Kraft des Hypobromits abschwächt, zu verwerfen. Bei Anwendung der Natriumhypobromitlösung angegebener Concentration gelingt auch die titrimetrische Bestimmung von Harnstoff. Die Stärke der Lösung wird mittels  $\frac{1}{10}$  normaler Arseniger Säure (in alkalischer oder saurer Lösung) unter Benutzung von Indiglösung als Indicator festgestellt. Die Titration des Harnstoffs erfolgt nun entweder so, dass man zu einer gemessenen Menge bekannter Hypobromitlösung die harnstoffhaltige Flüssigkeit setzt und nach dem Aufhören der Gasentwicklung das unveränderte Hypobromit mit Arsenigsäurelösung zurückmisst, oder man lässt zur Harnstofflösung das Hypobromit aus einer Bürette im geringen Ueberschuss fließen etc. Von der Hypobromitlösung (3 ccm Brom auf 100 ccm Natronlauge) entsprechen 11.1 ccm = 10 ccm  $\frac{1}{10}$  normaler Arsenigsäure = 0.01 g Harnstoff; ihr Titre war in 8 Tagen um mehr als die Hälfte gesunken, allein sie erwies sich trotzdem mit dem neuen Titre brauchbar, während sie nach längerer Aufbewahrung zu niedrige Resultate gab. Gabriel.

Zur Untersuchung von Verbandmitteln von Geissler (*Pharm. Centralh.* 1881, 355—359). Geissler hat die Carbonsäurebestimmung nach Koppeschaar (*Zeitschr. anal. Chem.* XV, 233, *Jahresb.* 1876, 1015) mit der von Seubert (*diese Berichte* XIV, 1581) empfohlenen Modifikation verglichen. Er spricht sich zu Gunsten des ursprünglichen Verfahrens (Anwendung eines Bromüberschusses und Zurücktitriren desselben nach Zusatz von Jodkalium durch unterschwefligsaures Natron) aus, empfiehlt aber die Anwendung der Seubert'schen Lösung. Die Ausführung des Verfahrens nach Seubert bedarf eines viermal so grossen Zeitaufwandes als die ursprüngliche Methode. Mylus.

Ueber die Bestimmung der Phosphorsäure im Fischguano von F. Rossi (*Gazz. chim.* 1881, 243). Bei der Analyse von Neapolitanischem Fischguano konnte der Verfasser die Beobachtung von Dietzel und Kressner (*Zeitschr. anal. Chem.* 1879, 225; *diese Berichte* XII, 1134) bestätigen, dass beim Einäschern ein Theil des vorhandenen Phosphors, etwa 0.8 pCt., verloren geht. Derselbe gelangt aber zur Bestimmung, wenn man, statt die Probe zu verbrennen, mit starker Salpetersäure kocht und das Filtrat durch Molybdänsäure fällt. Mylus.

Ueber Fledermausguano, insbesondere den aus einer Höhle in Sant' Agata d'Esaro von M. Giunti (*Gazz. chim.* 1881, 248). Der Guano enthielt 74.7 pCt. Sand, 3.51 pCt. Stickstoff und 6.13 pCt. Phosphorsäure. Merkwürdig ist das Vorkommen von 0.81 pCt. Kupferoxyd. Mylus.

Quantitative Bestimmung des Fuselöls im Weingeist von H. Hager (*Pharm. Centralh.* 1881, 225). Bei einem grösseren Ge-

halt an Alkohol als 60 pCt. wird der zu untersuchende Spiritus bis zu dieser Stärke verdünnt, mit  $\frac{1}{10}$  seines Volums Glycerin versetzt und auf Filtrirpapier getropft. Nach Verdunsten des Alkohols haftet der Fuselgeruch lange am Papier. — Ganz kleine Mengen Fusel kann man nachweisen, indem man eine Rolle Filtrirpapier in ein Glasrohr von 17 bis 20 cm Länge schiebt, so dass sie an keinem Ende herausragt, mit dem glycerinhaltigen Weingeist tränkt, das Rohr zum Zweck des Ablaufens  $\frac{1}{2}$  Stunde in vertikale, darauf so lange in horizontale Lage bringt, bis der Weingeist verdunstet ist (24—48 Stunden) und nun riecht, indem man die Luft durch die Röhre zieht. Man kann die Verdunstung des Alkohols dadurch beschleunigen, dass man die Röhre an einem Ort legt, dessen Temperatur 25° beträgt. Durch Vergleichen mit Spiritus, welchem man bestimmte Mengen rohes Fuselöl zugesetzt hat (nicht Amylalkohol), kann man eine annähernde quantitative Bestimmung erzielen. — Wenn der Weingeist ätherische Oele enthält, so muss man ihn, mit 10 pCt. Glycerin versetzt, im Wasserbad abdestilliren, den Rückstand mit Wasser versetzen, durch ein genässtes Filter filtriren, mit  $\frac{1}{2}$  seines Volums Weingeist vermischen und in der beschriebenen Weise im Rohr verdunsten lassen. Etwaigen Fuselgeruch kann man dann neben den in sehr geringer Menge anwesenden ätherischen Oelen noch erkennen. Mylius.

Vergleichende Versuche bezüglich des Verhaltens von Thymol und Carbolsäure gegen gewisse Agentien von Eduard Hirschsohn (*Pharm. Journ. and Trans.* III. Ser. No. 576, 21—22).

1) Millon's Reagens giebt mit wässriger Thymollösung von der Concentration 1:1000 beim Kochen eine Trübung, dann rothviolette, beim Erkalten wieder trübe Lösung; bei einer Verdünnung von 1:16000 tritt nur noch schwache Rothfärbung ein, bei 1:32000 zeigt sich keine wahrnehmbare Reaktion mehr. Carbolsäure dagegen, welche mit demselben Reagens eine nach der Concentration mehr oder weniger prononcirte Rothfärbung zeigt, lässt sich noch in einer Verdünnung von 1:2,000,000 erkennen (vgl. Almén, *Jahresbericht* 1877, 1081).

2) Chlorkalk und Ammoniak rufen in tausendstel Thymollösung beim Kochen Trübung und nach einiger Zeit Grünfärbung hervor, bei einer Concentration 1:2000 und 1:4000 zeigt sich nur noch Trübung; Carbolsäure zeigt unter denselben Bedingungen keine Fällung, sondern nur Grünfärbung, und zwar liegt die Grenze der Erkennbarkeit bei der Verdünnung 1:4000.

3) Von Chlorsoda (aus 1 Theil Chlorkalk, 20 Theilen Wasser, 1 Theil Soda) zeigen 5 Tropfen auf 5 ccm Thymollösung, bei einer Concentration von 1:1000 bis 1:32,000, eine Trübung, welche auf Zusatz von mehr Chlorsoda (5 ccm) in den Lösungen grosser Verdünnung (16000 u. 32000) verschwindet. Carbolsäurelösungen geben eine Trübung, welche sich beim Schütteln mit mehr oder weniger

intensiver Gelbfärbung löst. Wird mehr Reagens hinzugefügt, so vermehrt sich der Niederschlag und bleibt endlich bestehen, um schliesslich bei gesteigertem Zusatz wieder zu verschwinden.

4) Chlorwasser verhält sich gegen Thymollösung beinahe wie Chlorsoda; wird noch Ammoniak zugegeben, so färbt sich die concentrirtere (1:1000) Lösung blaugrün, die verdünnteren mehr oder weniger grün. Carbonsäure zeigt dasselbe Verhalten wie sub 3) angegeben. Thymol liess sich in einer Verdünnung von 1:10,000 bei Gegenwart von Carbonsäure entdecken.

5) Bromwasser reagirt gleichartig gegen die beiden Phenole; aber stärker gegen Thymol, welches bei 1:60,000 eine Trübung giebt, während eine solche mit Carbonsäure erst nach 24 Stunden eintritt (Almén).

6) Chlorgold (1 Tropfen auf 5 ccm der fraglichen Lösung) ruft in Thymollösungen Trübung und grünschwarze Fällung hervor, deren Erscheinung mit steigender Verdünnung sich verzögert (1 Secunde bei 1:1000, 15 Minuten bei 1:50,000). Bei Carbonsäure ist unter gleichen Bedingungen anfänglich keine Aenderung, und nach  $\frac{1}{2}$  Stunde nur schwache Reaction wahrzunehmen; auch bei einer Concentration der Carbonsäure von 1:20 braucht die Reduktion des Chlorgoldes 3 Minuten. Deshalb konnte man das Reagens zur Erkennung von Thymol neben Carbonsäure (1 Volumen  $\frac{1}{5000}$  Lösung auf 1 Volumen  $\frac{1}{1000}$  Lösung) benutzen.

7) Chlorplatin wurde wie Chlorgold, aber unter Erwärmung verwendet; Thymol giebt Trübung, die selbst bei einer Verdünnung von 1:64,000 noch sichtbar ist; Carbonsäurelösung bleibt selbst bei stärkerer Concentration (1:20) unverändert. Thymol kann daher mittels Platinchlorid neben Carbonsäure in Verdünnungen bis zu ein 20000stel erkannt werden.

8) Salpetersäure (5 Tropfen mit 5 ccm fraglicher Lösung aufgekocht). Thymol von der Concentration 1:1000 und 2000 wurde gelb und trübe, 1:2000 und 4000 hellgelb und durchsichtig, 1:16000 und 32000 schwachgelb und opalisirend. Carbonsäurelösungen derselben Stärke blieben klar, nur zeigte sich bei der Concentration 1:1000 nach dem Erkalten Trübung und Gelbfärbung. Salpetersäure kann also zur Unterscheidung der beiden Antiseptica dienen. Gabriel.

Verfälschungen von Olivenöl sind nach de la Souchère (*Mon. scient.* 1881, 790) nach folgenden Angaben zu entdecken: Wird Olivenöl mit alkoholischem schwefelfreiem Natron verseift, so darf die Lösung Silberblech nicht schwärzen, da andernfalls das Vorhandensein eines Cruciferenöls anzunehmen wäre (Rapsöl, Leindotteröl, Senföl). Bei Anwesenheit von Sesamöl wird das Olivenöl beim Schütteln mit einer Mischung von starker Salzsäure und etwas Zucker roth gefärbt. Vorhandensein von Baumwollensamenöl wird an der Braunfärbung erkannt, welche eintritt, wenn man das Oel mit Salpetersäure von

1.38 spec. Gew. schüttelt. Um Erdnussöl zu entdecken, werden aus der Lösung des Oels in Alkali die Fettsäuren abgeschieden und in heissem Spiritus gelöst. War Erdnussöl vorhanden, so scheidet sich weisse, perlmutterartig glänzende Arachinsäure aus. Die Dichten der in Betracht gezogenen Oele sind folgende: Olivenöl 0.9153—0.916, Rapsöl 0.9142, Sesamöl 0.922, Baumwollensamenöl 0.923, Erdnussöl 0.917.

Mylius.

**Ueber das Baumwollensamenöl** von E. Scheibe (*Pharm. Zeitschr. f. Russl.* 1881, 431). Das Oel besitzt das Volumgewicht 0.923 bei 17°, während dasjenige des Olivenöls 0.912 ist. Bei der Elaidinprobe färbt sich das Oel braun und erstarrt unvollkommen. Letztere Probe und die Bestimmung des Volumgewichts hält der Verfasser für die einzigen Mittel, eine Verfälschung von Olivenöl durch Baumwollensamenöl zu entdecken. (Vergl. diese Berichte XIV, 1585, C. Widemann.)

Mylius.

**Zur Prüfung des Chinium muriaticum** von C. H. Wolff (*Arch. Pharm.* 16, 1—12). Der Verfasser theilt die Resultate der Untersuchung von 3 Proben salzsauren Chinins nach den von Kerner, Godeffroy und Hesse für das Sulfat angegebenen Methoden und durch den Polarisationsapparat mit. Er fand neben Chinchonidinsalz einen Gehalt von 94—97 pCt. Chininsalz.

Mylius.

**Automatische Quecksilberluftpumpe** von Al. Schuller (*Ann. Phys. Chem. N. F.* XIII, 528—534). Die Abhandlung ist im Original nachzulesen, da zu ihrem Verständniss die dazu gehörige Zeichnung erforderlich ist.

Mylius.

**Ein einfaches Luftbad zu Abdampfungen, Destillationen u. s. w.** stellt H. Fleck (*Repert. anal. Chem.* 1881, 197) aus Glasringen von 2—10 cm Höhe her, welche, von Glasflaschen abgesprengt, mit einem Blech bedeckt werden, das Löcher zur Aufnahme des Thermometers und der Abdampfgefässe enthält.

Mylius.

**Die freien Säuren im Weine und ihre Bestimmung** von R. Kayser (*Repert. d. analyt. Chem.* 1881, 14, 209). Bei den Widersprüchen, welche über das Vorkommen der Weinsäure, Bernsteinsäure, Essigsäure, besonders aber der Apfelsäure im Weine in der einschlägigen Literatur sich vorfinden, hat der Verfasser eine Untersuchung einiger Weinsorten auf diese Säuren unternommen, welche zu dem Resultate führten, dass die Aepfelsäure nicht nur ein normaler Bestandtheil der Weine ist, sondern dass sie auch in allen Fällen der Hauptträger des sauren Geschmackes zu sein scheint. Die übliche Berechnungsweise der Acidität des Weines auf Weinsäure besitzt demnach kaum eine Berechtigung, wiewohl sie geeignet ist, verschiedene Weine resp. Moste in dieser Hinsicht mit einander zu vergleichen.

Von den Methoden, die Verfasser bei dieser Untersuchung eingeschlagen hat, seien erwähnt:

Die Bestimmung der Weinsäure: dieselbe geschah durch Ausfällen als Weinstein mittelst Aetheralkohol. Das ausgeschiedene Tartrat wurde in heissem Wasser gelöst und titirt.

Zur Bestimmung der Bernsteinsäure werden 200 ccm Wein zur Hälfte eingedampft und alsdann die Weinsäure und Phosphorsäure durch Kalkwasser herausgeschafft. Nach Entfernung des überschüssigen Kalks durch Kohlensäure, wurde aus der neutralen Flüssigkeit die Bernsteinsäure durch Eisenchlorid als basisch bernsteinsaures Eisen gefällt, letzteres mit 70 procentigem Weingeist gewaschen und nach dem Trocknen geglüht. Der angeführten Zersetzungsgleichung nach sollen zwei Moleküle Eisenoxyd drei Molekülen Bernsteinsäure entsprechen. Verfasser hat dieses Verfahren durch Controlversuche brauchbar gefunden.

Aepfelsäure: 100 ccm Wein werden nach dem Eindunsten auf die Hälfte mit Natriumcarbonat übersättigt, in einem graduirten Schüttelcylinder mit 10 ccm concentrirter Chlorbariumlösung versetzt, wieder auf 100 ccm verdünnt und, nachdem tüchtig umgeschüttelt worden ist, 12—24 Stunden der Ruhe überlassen. Von der Flüssigkeit, in welcher von den Säuren des Weines nur die Aepfelsäure und Essigsäure vorhanden sind, werden 10—20 ccm abfiltrirt und nach dem Ansäuern mit verdünnter Salzsäure zur Trockne verdampft, wobei die Essigsäure sich ebenfalls verflüchtigt. Der Rückstand wird in Wasser gelöst und titirt. Gefärbte Weine müssen vor der Titration mittelst Kohle entfärbt werden.

Die Ergebnisse (Grammen pro Liter) dieser Untersuchung sind in der folgenden Tabelle enthalten:

	Gesamtsäure als Weinsäure berechnet	Halb- gebundene Weinsäure	Freie Essigsäure	Freie Aepfel- säure	Freie Bernstein- säure
Frankenwein 76er	7.40	1.50	0.20	3.96	1.10
- 77 -	6.00	1.10	0.32	3.10	0.98
Deidesheimer 76 -	6.40	1.66	0.28	2.90	1.22
Rüdesheimer 76 -	5.60	0.94	0.34	2.72	1.04
St. Julien . 76 -	6.80	1.22	0.28	3.66	1.24
- 77 -	6.40	1.00	0.30	3.14	0.90
Barletta . . 78 -	6.60	1.28 Traubensäure	0.42	2.80	1.28
Bari . . . 78 -	6.80	0.80	0.38	3.24	1.08
Brauneberger 76 -	7.24	—	—	3.64	—
Zeltinger . . 76 -	7.00	—	—	3.46	—

Proskauer.



Zur Bestimmung der Essigsäure im Wein und Bier von C. H. Wolff (*Repert. der analyt. Chemie* 1881, No. 14, p. 213). Verfasser modificirt das von Weigert (*s. diese Berichte* XII, 1134) angegebene Bestimmungsverfahren: Destillation des Weins im Vacuum und Titriren der Säure im Destillate — in der Weise, dass er die Flüssigkeit nicht auf einmal destillirt, sondern durch einen Tropftrichter tropfenweise in den evacuirten Kolben fließen lässt, welcher durch eine ins Sieden gebrachte concentrirte Kochsalzlösung erwärmt wird. Im Kolben befinden sich zur Vergrößerung der Oberfläche, um dadurch eine rasche Verdunstung zu erzielen, gut ausgewaschene und getrocknete Bimsteinstücke. Statt der von Weigert empfohlenen Eprovette zur Aufnahme des Destillates bedient sich Verfasser eines cylindrischen Recipienten mit Graduierung, welcher unten conisch zulaufend mit einem Geissler'schen Hahn verschlossen ist, und an seinem oberen Theile seitlich einen kurzen Rohransatz mit einem Dreiweghahn besitzt. Letzterer setzt den Apparat mit der Luftpumpe in Verbindung. — 250 ccm Wein werden in 5 Portionen à 50 ccm nach Evacuierung des Apparates destillirt, und zwar jede Portion so lange, bis das Destillat nahe die Marke 50 ccm im Recipienten erreicht. Das Gesamtdestillat wird mit  $\frac{1}{10}$  normaler Natronlauge titrit.

Proskauer.

Methode zur Bestimmung der Differenz der specifischen Gewichte zweier Flüssigkeiten von W. Dittmar (*Chem. News* 44, 51). Zur Ermittlung der Dichtigkeitsdifferenz zweier Flüssigkeiten gleicher Art, wie verschieden grädiger Lösungen, bedient sich Verfasser folgenden Verfahrens: Ein cylindrisches Gläschen mit eingeschliffenem Stöpsel von capillarer Durchbohrung (Pyknometer), dessen Inhalt ( $v$ ) mit Wasser genau bestimmt worden ist, wird, gefüllt mit der Flüssigkeit  $A$ , mittels eines Hakens und feinen Platindrahtes an der unteren Seite der Wageschale aufgehängt, in ein Glas mit der gleichen Flüssigkeit eingetaucht und das zur Herstellung von Gleichgewicht nöthige Gewicht ( $p'$ ) bestimmt. Hierauf wird das Pyknometer mit der Flüssigkeit  $B$  gefüllt und das Verfahren zur Bestimmung von  $p''$  wiederholt. Aus der Formel  $v(s'' - s') = p'' - p'$  ergibt sich die gesuchte Differenz  $s'' - s' = \frac{p'' - p'}{v}$ . Ein Vortheil der Methode liegt darin, dass der durch Temperaturverschiedenheit mögliche Fehler relativ sehr gering wird. Ist  $k$  der Ausdehnungscoefficient der Flüssigkeit  $B$ , so wird der Wägungsfehler, welcher dadurch entsteht, dass die Temperatur derselben um  $(\Delta t)$  zu hoch ist,  $-v(\Delta t)s''k$  und der Fehler im spec. Gewicht  $(\Delta t)s''k$  werden, während er für die Differenzbestimmung nur  $(\Delta t)(s - s'')k$  betragen kann. Die Methode leistet sehr gute Dienste bei Darstellung grösserer Mengen von Titreflüssigkeiten, wenn eine geringe Menge der richtigen Normallösung als



Vergleich zur Verfügung steht, bei Bestimmung des spec. Gewichtes von Wassern, überhaupt von verdünnten Lösungen, deren Dichtigkeitsunterschied ein sehr geringer ist.

Schertel.

**Trennung des Eisens von Nickel und Kobalt** von Thomas Moore (*Chem. News* 44, 76). Die von überschüssiger Säure befreite Lösung wird mit Ammoniumsulfat zur Bildung der Doppelsalze von Nickel und Kobalt, und dann mit grossem Ueberschuss von Oxalsäure versetzt und aus der klaren Lösung das Eisenoxyd durch Ammoniak gefällt. Einmalige Fällung soll genügen.

Schertel.

**Ueber die Bestimmung von Zinkstaub und über ein Gefäss, mit dem man Gase ohne Berücksichtigung von Druck und Temperatur messen kann** von Jos. Barnes (*Chem. soc.* 1881, I, 462). Das beschriebene Verfahren unterscheidet sich nur durch unbedeutende nicht vortheilhafte Abweichungen von der Methode Beilstein und Jawein (*diese Berichte* XII, 947), welche der Verf. nicht gekannt zu haben scheint, da er sie nicht erwähnt.

Mylus.

**Ein neues Verfahren der elektrolytischen Bestimmung des Zinks** von H. Reinhardt und R. Ihle (*Journ. pr. Chem.* [2] 24, 193—201). Das Verfahren ist dasselbe wie das von Classen und v. Reis (*diese Berichte* XIV, 1625) mitgetheilte. Die Verfasser bedienen sich zur Bildung der oxalsauren Zinkdoppelsalzlösung des oxalsauren Kalis, da bei Anwendung des Ammoniaksalzes das Zink sich grau und etwas pulvrig abscheidet.

Mylus.

**Bestimmung des Kaliums als Platindoppelsalz** von David Lindo (*Chem. News* 44, 78 ff.). Verfasser gibt die minutiösesten Details seines Verfahrens bei Bestimmung des Kaliums als Chlorplatinkalium und fügt die Ergebnisse zahlreichster Analysen an. Ein Auszug ist unausführbar.

Schertel.

**Als einfache und sichere Titersubstanz für Normalalkalien** bedient sich H. Bornträger (*Chemiker-Zeit.* 1881, No. 29) des reinen sauren, weinsauren Kalis.

Mylus.

**Kürbissamenöl** hat nach C. Slop von Cadenberg (*Pharm. Centralh.* 1881, 283) das Volumgewicht 0.910—0.915, löst sich in 45 Th. kalten und 12 Th. heissen Weingeists und erstarrt erst bei  $-17^{\circ}$ .

Mylus.

**Nachweis von Harz in neutralen Fetten und fetten Oelen** von W. Rödiger (*Chem.-Zeit.* 1881, Nr. 28). Die Erhöhung des spec. Gewichtes macht fette Oele eines Harzzusatzes verdächtig. Direct nachgewiesen kann der letztere dadurch werden, dass man 100 g des Oeles mit soviel Kaliumcarbonatlösung 1:3, wie dem vermuteten Harzgehalt gleichkommt,  $\frac{1}{2}$  Stunde kocht, nach Erkalten auf  $50^{\circ}$  mit 100 g Benzin (Petroleumbenzin?) mischt, die Harzseife abtrennt, in

Wasser löst, mit Säure zersetzt, die Abscheidung des noch flüssigen Harzes durch Kochsalzzusatz unterstützt und die ausgeschiedene Masse so lange bei 100° erwärmt, bis das Benzin verflüchtigt ist, worauf eine bei gewöhnlicher Temperatur erstarrende Harzmasse erhalten wird.

Mylius.

**Notiz über die Wirkung des in Rohr- und Rübenprodukt vorkommenden Nichtzuckers auf alkalische Kupferlösung** von J. H. Tucker (*Chem. News* 44, 99). Die aus Melassen und Rohzucker durch Bleiessig niedergeschlagenen Substanzen reduciren, nachdem sie durch Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzt sind, auf 0.1 g ihres Trockengehalts 0.017—0.03 Kupferoxyd. Der Verfasser hält es daher in den meisten Fällen für unnöthig, bei Untersuchung von Zucker der Anwendung der Fehling'schen Lösung eine Ausfällung durch Bleiessig vorausgehen zu lassen.

Mylius.

**Das spezifische Gewicht des Bienenhonigs** wurde von Schumacher-Köpp (*Chem.-Zeit.* 1881, 646), wenn das Ausschleudern der Waben nach dem Entdeckeln vorgenommen wurde, 1.39 gefunden, während es nach dem Ausschleudern gedeckelter Waben zu 1.45 gefunden wurde. Demnach ist ein unter 1.4 herabgehendes Volumgewicht des Honigs, entgegen den herrschenden Ansichten, kein sicheres Zeichen, dass der Honig mit Wasser vermischt worden ist.

Mylius.

**Trichloressigsäure als empfindlichstes Reagens auf Eiweiss im Harn** von A. Raabe (*Pharm. Zeitschr. f. Russland* 1881, 445—447). Wenn in eiweisshaltigem Harn (1 ccm) ein Stückchen Trichloressigsäure ohne Umschütteln geworfen wird, so dass sich am Boden des Reagensglases eine concentrirte Lösung der Säure bildet, so entsteht eine Zone von ausgeschiedenem Eiweiss, welche auch beim Erwärmen nicht verschwindet, zum Unterschied von ausgeschiedenen Uraten. Letztere scheiden sich überhaupt nicht aus, wenn der Harn auf  $\frac{1}{2}$  mit Wasser verdünnt angewendet wird. 0.0295 g Eiweiss lassen sich dadurch in 250 ccm erkennen. Die Empfindlichkeit der Nachweisung von Eiweiss durch Metaphosphorsäure, Salpetersäure, Trichloressigsäure wurde im Verhältniss 1 : 3.7 : 6.2 gefunden.

Mylius.

**Beiträge zur quantitativen Bestimmung von Glycogen, Dextrin und Amylum** von F. Kratschmer (*Pflüger's Archiv* 24, 134—164). Während die Fällung durch Eisessig für quantitative Bestimmungen ungenügend ist, liefern reine Leberglycogenlösungen bei Fällung mit Alkohol (abs. oder 95 pCt.) genaue Resultate. Zusatz von Salzsäure sowie von Jodquecksilberjodkalium, wie er nach Brücke (*Wien. Acad. Ber.* 63, II, 214) behufs Entfernung der Albuminstoffe u. s. w. angewendet wird, ergab bei längerer Einwirkung bedeutendere Verluste, bei vorsichtigem Verfahren meist solche von einigen Procenten;

in einigen Fällen wurde hier das ausgefällte Glycogen, weil jodhaltig, vor der Wägung noch einmal gefällt und nach Weiss (*Wien. Acad. Ber.* 64, II, 284) mit ammoniakhaltigem Alkohol gewaschen. Indirecte Methoden, Erhitzen mit Salzsäure, Schwefelsäure oder Salpetersäure (1 resp. 2 pCt.) im zugeschmolzenen Rohr im Wasserbade (24 resp. 6 Stunden) und Bestimmung als Traubenzucker zeigten bei der Titrirung negative Fehler von 1–2 pCt., bei Gährungsbestimmungen etwas grössere (Anwesenheit von Eiweiss bewirkte meist positive Fehler). Die ziemlich abweichenden Bestimmungen durch Polarisation stimmten besser, wenn die Berechnung nach Hoppe-Seyler als wenn sie nach Tollens ausgeführt wurde. — Das Glycogen bildet häufig Krusten, welche dem Filter anhaften; man erhält es als weisses Pulver, wenn man mit starkem Alkohol verrührt und decantirt. Das so gewonnene Glycogen,  $C_{18}H_{30}O_{15} + 4H_2O$ , enthält lufttrocken 13–15 pCt. Wasser, welches durch Schwefelsäure nicht vollständig entzogen wird, wohl aber durch Trocknen bei  $115^\circ$ , wobei allerdings das Glycogen zum Theil in Dextrin übergeht (Bernard). Aehnlich verhält sich lufttrockenes Amylum,  $C_{12}H_{20}O_{10} + 3H_2O$ , mit 16 pCt. Wasser. Herter.

Weitere Beiträge zur quantitativen Analyse der Chloride in salpetersauer Harnbarytmischung von Louis Habel (*Pflüger's Archiv* 24, 406–424). Habel und Fernholz empfahlen (*diese Berichte* XIII, 2441) in der mit Salpetersäure angesäuerten Harnbarytmischung (zur Harnstoffbestimmung nach Liebig) die Chloride ohne Indicator zu titriren; sie fügen Silbernitrat hinzu bis in der vom Silberchlorid abfiltrirten Flüssigkeit Silbernitrat und Natriumchlorid gleiche Trübung geben. Controlbestimmungen im veraschten Harn stimmten mit den so erhaltenen Resultaten für normalen Harn von Menschen und Herbivoren gut überein; bei Hundeharn war wegen der eintretenden Schwärzung ( $Ag_2S$ ) ein schnelles Verfahren Herter. notwendig.

Verdunstung des Glycerins von G. Coultolenc (*Soc. Chim.* 36, 133–136). Um Glycerin, wenn es mit einem flüchtigen Lösungsmittel vermischt vorliegt, zu bestimmen, empfehlen die Einen, letzteres bei  $100-110^\circ$  zu verjagen, bis der Rückstand nichts mehr oder höchstens 0.002 g in 2 Stunden an Gewicht verliert. Andere erhalten Trockenrückstände frei von Glycerin, indem sie 8–10 Stunden auf die genannte Temperatur erhitzen. Diesen Widerspruch aufzuklären, hat der Verfasser einige Versuche angestellt, die zu folgenden Resultaten führen.

1. Wasserhaltiges Glycerin wird bei  $90^\circ$  auf dem Wasserbade nach 5 Stunden wasserfrei. 2. Glycerin selber verdunstet bei der nämlichen Temperatur zu 0.00317 g pro Quadratcentimeter Oberfläche. Dieser Betrag nimmt mit sinkender Temperatur rapide ab. 3. Zu-

satz von Sand steigert, da er die Oberfläche vergrössert, die Menge des verdunstenden Glycerins. 4. Bei der Verdunstung von Glycerin-Wassermischungen in verschiedenen Verhältnissen ergab sich, dass bei grösserem Wassergehalt grössere Mengen Glycerin vom Wasserdampf mitgeführt werden, ohne dass die Quantität des verdunstenden Glycerins dem Wassergehalt direkt proportional wäre. 5. Eine scharfe Bestimmung des Glycerins ist mithin bei 90° nicht zu erreichen.

Gabriel.

**Bestimmung der Trockenrückstände im Wein** von L. de Saint-Martin (*Soc. Chim.* 86, 139 — 144). Verfasser sucht nachzuweisen, dass die Bestimmung des Trockenrückstandes im Wein nach der älteren Methode (Erhitzen auf 100°) nicht so ungenau ist, wie von mancher Seite angenommen wurde, sondern unter gewissen Bedingungen gute Resultate liefert; dass andererseits die neuere Methode (Verdunstung im Vacuum, Magnier de la Source, *diese Berichte* IX, 1935; Gautier, *ibid.* X, 92) ebenfalls nicht völlig vorwurfsfrei ist. Wenn man nämlich die Verdunstung bei 100° ohne poröse Mittel wie Bimstein, Asbest, Kieselsäure u. s. w., welche sicherlich nicht bloss die Verflüchtigung von Wasser und Alkohol, sondern auch die der schwerer flüchtigen Substanzen (Glycerin u. s. w.) befördern, ausführte so zeigte sich nach Versuchen des Verfassers, dass der Trockenrückstand pro 1 Liter Wein nur um 0.5 g im Maximum abnahm, wenn die Trocknungsdauer von 8 auf 15 Stunden erhöht wurde.

Dagegen erhielt de Saint-Martin bereits nach 5 — 6 Stunden einen Trockenrückstand von ziemlich constantem Gewicht, wenn er die Weine durch einen Strom trockener und sehr verdünnter Luft bei 48—50° verdunstete. Bei rothen Weinen zeigt sich im letzteren Falle das Gewicht des Rückstandes höher, als wenn man nach Gautier (Verdunsten im Vacuum über Schwefel- und Phosphorsäure) und zwar bei 13—14° (Wintertemperatur) arbeitet; dieser Unterschied wird dem Weinfarbstoff zugeschrieben, dessen Wassergehalt wahrscheinlich von der Temperatur (d. h. 48—50° resp. 13—14°) beeinflusst wird, und bei ca. 35° (Sommertemperatur) vielleicht mittlere Werthe aufweisen würde. Als der Verfasser das Gewicht des Trockenrückstandes, welches von 5 ccm Wein (ohne Zusatz poröser Körper) bei 100° nach 10 Stunden erhalten war, mit dem mit demselben Wein durch Verdunsten im kühl gehaltenen Vacuum resultirenden Gewicht an Trockenrückstand verglich, fand er die Quotienten 0.8213 — 0.8575, während Gautier 0.789 — 0.759 erhielt. Aus dem Betrag des Rückstandes im Vacuum darf man mithin nicht das Gewicht des Rückstandes bei 100° berechnen wollen. Die allgemeine Annahme einer bestimmten Methode der Bestimmung des Trockenrückstandes erscheint höchst wünschenswerth; bis dahin muss, wenn Zahlen angeführt werden, auch die Methode, welche man befolgte, genannt werden.

Gabriel.

**Ueber die quantitative Bestimmung des Chinins als Herapathit** von A. Christensen (*Pharm. Zeitschr. Russl.* 1881, 581—592). Der Verfasser kommt durch Prüfung des Chininbestimmungsverfahrens von de Vry zu dem Schluss, dass der säurehaltige Weingeist um so mehr Herapathit löst, je grösser der Säuregehalt ist, dass bei Anwesenheit von viel Cinchonidin Saperjodide desselben mit ausfallen, und endlich Chininsuperjodosulfate mit höherem Jodgehalte gebildet werden können, wenn man nicht in der Kälte fällt und nicht bald darauf abfiltrirt.

Mylus.

**Modificirter Apparat zum Auffangen der in Wasser gelösten Gase** von J. C. Thresh (*Chem. Soc.* 1881, I, 399). Der Apparat enthält zwei durch einen Gummischlauch communicirende, mit Quecksilber beschickte Röhren, in deren eine, durch Senken des Quecksilbers evacuirte, das Gas zunächst geleitet wird. Bezüglich der Einzelheiten muss auf die dem Original beigegebene Figur verwiesen werden.

Schotten.

**Colorimetrische Bestimmung der Salicylsäure in Nahrungsmitteln** von H. Pellet und J. de Grobert (*Compt. rend.* 93, 278). In dieser, einen Auszug nicht gestattenden Abhandlung beschreiben Verfasser genau die von ihnen angewandte Methode, kleine Mengen Salicylsäure im Wein auf colorimetrischem Wege mittelst Eisenchlorid zu bestimmen.

Pinner.

#### 430. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

**Hugo Bornträger in Würzburg.** Verfahren zur Darstellung von arsenfreier und selenfreier Schwefelsäure aus den Sodarückständen des Leblanc-Verfahrens mit Hilfe von Kiesabbränden. (D. P. 15757 vom 8. März 1881.) Die Sodarückstände des Leblanc-Verfahrens werden mit Wasser unter 5 bis 6 Atmosphären Druck ausgelaugt. Die Schwefellauge kommt in einem mit Rührwerk versehenen Behälter mit gemahlener Kiesabbränden zusammen. Hier bildet sich Schwefeleisen. Wenn keine Reaction auf die Schwefellaugen mehr stattfindet, so kommt die Masse auf eine Reihe Filter. Der Schlamm wird im Kiesofen getrocknet und dann in den heisseren Etagen desselben geröstet. Die abgeröstete Masse dient wiederum zur Zersetzung der Sodarückstandlaugen.

**Th. Richters in Breslau.** Verfahren zur Gewinnung von Ammoniak aus den Gasreinigungsmassen vor der Regeneration derselben durch Auslaugen, Ausdämpfen oder durch Durchblasen von Luft durch die Reinigungsmasse.

(D. P. 15206 vom 31. Juli 1880.) Die Eisenoxyd-Reinigungsmassen, so, wie sie frisch aus den Reinigern zur Regeneration herausgenommen werden, enthalten kohlen-saures Ammoniak (0,8 pCt.  $\text{NH}_3$ ), welches sich bei dem gewöhnlichen Regenerationsverfahren, Lagern an der Luft und Umschufeln verflüchtigt. Dieses kohlen-saure Ammoniak, welches bisher verloren ging, wird vor jedesmaliger Regenerirung gewonnen, indem man die Reinigungsmassen auslaugt, auskocht oder ausdämpft. — Am besten behandelt man aber die Reinigungsmasse in einem mit Scheidewänden versehenen Kasten mit Luft. Hierbei vereinigt man die Regeneration mit der Gewinnung von Ammoniak. Die Luft oxydirt nämlich das Schwefeleisen zu Eisenoxyd und Schwefel. Durch diese Oxydation tritt eine so bedeutende Wärme-entwicklung ein, dass das in den Reinigungsmassen enthaltene Ammoniak entweicht und sich mit dem Ueberschuss von Luft mischt. Die entweichende Luft wird mit Säure behandelt.

Arthur Brin und Léon Brin in Paris. Verfahren und Apparat zur Gewinnung des Sauerstoffes aus der atmosphärischen Luft. (D. P. 15298 vom 2. Februar 1881.) Baryt wird in Retorten erhitzt, zunächst bei niedriger Temperatur unter Ueberleiten von Luft zur Umwandlung in Barymsuperoxyd, dann bei höherer Temperatur und unter der Saugwirkung einer Vacuum-pumpe zur Zersetzung des Barymsuperoxyds in Baryt und Sauerstoff. Es sind in dem Ofen, in welchem die Retorten erhitzt werden, zwei Pyrometer angeordnet, bestehend in Eisenstangen, welche bei ihrer Ausdehnung Klappen drehen, welche den Luftzutritt zum Feuer so reguliren, dass derselbe bei Ueberschreitung der zulässigen Temperatur sehr verringert wird. — Die Luft wird zunächst von Kohlensäure befreit und dann entweder getrocknet oder befeuchtet, so dass sie einen passenden Feuchtigkeitsgehalt besitzt. — Zum Absaugen des Sauerstoffes dient eine barometrische Pumpe, bestehend aus zwei Cylindern, bei welchen je nach Stellung zweier Hähne Wasser ein- oder ausfließt. — Durch die geeignete Stellung zweier anderer Hähne wird dann stets der Cylinder, aus dem das Wasser abfließt, mit den Retorten, und der Cylinder, zu welchem Wasser zufließt, mit dem Gasbehälter verbunden. Die Umschaltung geschieht durch zwei Schwimmer, welche durch das in den Cylinder einströmende Wasser gehoben und gedreht werden und in der höchsten Stellung ein wie eine Uhr gebautes Treibwerk auslösen, welches die Steuerung der Hähne bewirkt. — Die horizontalen Wellen, an welchen genannte Schwimmer befestigt sind, müssen aus den Cylindern hervorragen; sie drehen sich in dünnen federnden Röhren, wobei sie dicht mit dem in die Cylinder hineinreichenden Ende der Röhre verbunden sind, deren anderes Ende mit dem Cylinder verlöthet ist.

Wenn die Luft unter starkem Druck auf den Baryt wirken soll, so wird vor den Retorten eine Saug- und Druckpumpe und hinter den Retorten ein passend belastetes Ventil in die Leitung eingeschaltet.

Adolf Baeyer in München. Verfahren zur Darstellung von Paranitrobenzaldehyd. (D. P. 15743 vom 20. Februar 1881 ab.) Paranitrobenzaldehyd wird durch gemässigte Oxydation der Paranitrozimmtsäure beziehungsweise der Aether dieser Säure dargestellt. Zu diesem Zwecke wendet man folgende Oxydationsmittel an: Uebermangansaures Kali in alkalischer und saurer Lösung, Bleisuperoxyd, Braunstein und Schwefelsäure, Chromsäure, chromsaures Kali und Schwefelsäure, Salpetersäure oder ein Gemisch von Salpeter oder Salpetersäure mit concentrirter Schwefelsäure; als besonders vortheilhaft empfiehlt sich ein Oxydationsgemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure beziehungsweise salpetersauren Salzen. — Zum Beispiel löst man einen Gewichtstheil Paranitrozimmtsäure oder die entsprechende Menge eines Aethers derselben in 10 bis 20 Gewichtstheilen concentrirter Schwefelsäure und fügt allmählig unter Vermeidung zu starker Erwärmung etwa einen halben Gewichtstheil gepulverten Salpeters hinzu. Die Reaction vollzieht sich von selbst oder bei gelindem Erwärmen unter Gasentwicklung. Nach ihrer Beendigung wird die Mischung in viel Wasser eingetragen und der abgeschiedene Paranitrobenzaldehyd durch Behandlung mit Alkalien oder schwefligsaurem Natron gereinigt. An Stelle des Salpeters kann bei diesem Verfahren auch Salpetersäure angewendet werden.

Lembach und Schleicher, Anilinfarbenwerk in Biebrich a. R. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch Einwirkung von Nitrobenzylchlorid beziehungsweise Nitrobenzylbromid auf secundäre und tertiäre Amine oder Phenole. (D. P. 14945 vom 21. August 1880.) Bei diesen Reactionen, bei welchen oxydirende Metallsalze zugegen sein müssen, entstehen blaue, grüne, violette und rothe Farbstoffe. Ein Molecul flüssiges, durch Nitriren von Benzylchlorid dargestelltes Nitrobenzylchlorid und ein Molecul Diphenylamin werden mit annähernd einem Molecul Eisenchlorid so lange auf 150 bis 160° erhitzt, bis die anfangs grüne und alsbald blau werdende Schmelze beim Erkalten zu einer kupferglänzenden, spröden Masse erstarrt. Diese wird zur Entfernung von Eisenchlorür, harzigen Producten und der nicht verarbeiteten Rohmaterialien nach einander mit heissem Wasser und kaltem Alkohol ausgezogen, getrocknet und durch rauchende Schwefelsäure in die Sulfosäure umgewandelt. Die Sulfosäure neutralisirt man mit Aetznatron und dampft ein. Das so gewonnene Natronsalz bildet ein in heissem Wasser mit grünblauer Farbe lösliches, schiefergraues Pulver, welches Wolle und Seide in saurem Bade blau färbt. Das feste



*p*-Nitrobenzylchlorid und das Bromid liefern unter denselben Bedingungen einen blauröthen Farbstoff; ähnlich auch bei Ersetzung des Diphenylamins durch Methyldiphenylamin. Benzylidiphenylamin und Nitrobenzylchlorid geben einen grünen Farbstoff. Dimethylanilin und Homologe violette, dieselben Körper bei Einwirkung auf Phenol, Resorcin, Kresol,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthol rothe Farbstoffe.

Maurice Prud'homme in Mülhausen. Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen für Baumwolle, Wolle und Seide. (D. P. 15616 vom 28. Januar 1881.) Aus Anthrachinon, Alizarin, Anthrapurpurin, Flavopurpurin, Coerulein werden Nitrosubstitutionsproducte dargestellt, welche beim Erhitzen mit Schwefelsäure die  $\text{NO}_2$ -Gruppe gegen die  $\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppe austauschen. Diese Sulfosäuren, deren Salze, ferner die Hydroxylsubstitutionsstoffe, welche durch Schmelzen der Sulfosäuren mit Alkalihydrat erhalten werden, sind die patentirten Farbstoffe. Zur Darstellung der Alizarinsulfosäure löst man 240 g Alizarin in 3 bis 6 kg Schwefelsäure von  $66^\circ \text{B}$ . und setzt diese Lösung zu einer Mischung von 1 bis 2 kg Schwefelsäure von  $66^\circ \text{B}$ . und 120 g Salpetersäure von  $36^\circ \text{B}$ . Man erhitzt auf 120 bis  $170^\circ$  und fällt mit Wasser.

Theodor Müller in Breslau. Verfahren zur Herstellung von Schmucksteinen aus Zinkoxyd und Chlorzink. (D. P. 15212 vom 14. December 1880.) Zur Herstellung gefärbter Steine aus Zinkoxyd, Zinkchlorid und Farbstoffen wird durch Befechten mit Salpetersäure und Glühen dicht gemachtes und eventuell mit Farbstoffen versetztes Zinkoxyd zu Steinen gepresst. Diese werden zur Erhärtung in eine concentrirte, neutrale Chlorzinklösung (etwa von specifischem Gewicht 2) gelegt.

E. A. Schott in Kreiensen. Anfertigung gekohlter Torfkohle behufs Reinigung der Flüssigkeiten von Farbstoffen und anderen fremden, sie verunreinigenden Bestandtheilen, sowie zur Desinfection der atmosphärischen Luft in geschlossenen Räumen. (D. P. 14923 vom 14. December 1880.) Leichter Torf wird mit fetten Steinkohlen, Braunkohlen etc. schichtweise gemengt und in einem möglichst dicht abzuschliessenden Raum stark erhitzt. Die sich bei der Erhitzung aus den fetten Steinkohlen etc. entwickelnden Destillationsproducte werden unter Bildung dunklen Rauchs zersetzt, welcher die Torfkohle durchzieht und Kohle bei der Abkühlung des Ofens in derselben ablagert. Nach Beendigung des Processes kann die in Coks übergeführte, schichtweise eingelagerte Steinkohle leicht von der Torfkohle getrennt werden.

B. J. B. Mills in London. Sprengstoffe. (Engl. P. 800 und 801 vom 24. Februar 1881.) Die Zusammensetzung der „Diaspongelatine“ ist: 92 bis 95 Nitroglycerin, 5 bis 7 mässig nitrirte Cellu-



lose, 0.5 bis 2 Alkohol. — Ein anderer Sprengstoff besteht aus 0.5 bis 3 mässig nitrirter Cellulose, 23 bis 30 Natriumnitrat, 8 bis 18 Holzcellulose, 3 bis 4 Schwefel.

Henry Proudhomme in Putte Capellen, Belgien. Sprengstoffe. (Engl. P. 4200 vom 14. April 1881.) Der Explosivstoff, Pyronitrin genannt, soll das gewöhnliche Schwarzpulver beim Sprengen ersetzen. Während derselbe an offener Luft unter Hinterlassung eines Rückstandes ruhig abbrennt, erleidet er, in die Form einer Patrone zusammengepresst, vollständige Verbrennung unter starker Wärme- und augenblicklicher Gasentwicklung. Das Pulver enthält Nitrate und organische Stoffe, Cellulose, Glycerin u. dgl., aus welchen durch Einwirkung der aus jenen in Freiheit gesetzten Salpetersäure Nitroglycerin u. s. w. entstehen kann. Die Salpetersäure wird durch Schwefelsäure entwickelt, die in Form löslicher Sulfate zugegen ist. Ausserdem sind noch die Bestandtheile des Schiesspulvers vorhanden. Die Reaction tritt bei 110 bis 115°, dem Schmelzpunkt des Schwefels, ein. Ein Sprengpulver wird demnach hergestellt aus 60 pCt. Nitraten (Gemisch von Natron- und Kalisalpeter), 15 pCt. organischen Stoffen (vorzugsweise Gerberlohe und Sägespäne), 5 gelösten Sulfaten ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), 15 Schwefelblumen, 5 Kohle (Thierkohle) und Harz. Vermehrung des Salpeterzusatzes und Verminderung des Schwefels und der organischen Substanz vergrössert die Brisanz des Pulvers.

Bonneville in Paris. Salpetersäure- und Salpetrigsäureäther von Zucker. (Engl. Pat. 814 vom 25. Februar 1881.) Zucker, der mit einem Gemisch von Salpeter- und Schwefelsäure behandelt worden ist, ertheilt der Pflanzenfaser ein grosses Vermögen, sich mit Farbstoffen zu verbinden und bringt starken Glanz hervor. Der Stoff ist ferner ein Ersatz für Collodium und Firniss.

Berlin-Anhaltische Actien-Gesellschaft. Apparat zur Trennung des Ammoniakwassers vom Theer. (D. P. 15255 vom 2. März 1881.) Es sind mehrere Behälter, die durch Dampf erwärmt werden, so angeordnet, dass die specifisch leichtere Flüssigkeitsschicht aus dem eine in die anderen fliessen kann.

Christian Heinzerling in Frankfurt a. M.. Verfahren der Schnellgerberei bei Anwendung von chromsauren Salzen und Chromoxydsalzen in Verbindung mit anderen mineralischen Substanzen und aufgelösten Fetten, sowie Kohlenwasserstoffen. (D. P. 14769 vom 9. November 1880.)

I. Bei dem Verfahren, nach welchem die Häute in eine Reihe von Bädern gelegt werden, welche in steigender Concentration ein chromsaures Salz oder ein Chromoxydsalz, Alaun und Kochsalz enthalten, ist es erforderlich, die vom Leder aufgenommenen Stoffe den Bädern entsprechend wieder zuzusetzen. Für einen Theil der Alu-

miniumsälze setzt man hierbei Thonerde hinzu, indem man der Alaunlösung vorher etwas kohlen-saures Alkali beigiebt.

II. Man kann den Gerbeprocess auch ohne Aluminiumsälze bezw. auch ohne Kochsalz durchföhren.

III. Will man Leder herstellen, welche nach dem Gerben mit Eisenlösung geschwärtzt werden, so setzt man den Gerbelösungen etwas gelbes oder rothes Blutlaugensalz hinzu.

IV. Um bei derartig gegerbten Häuten die aufgenommenen Stoffe zu fixiren, wendet man Auflösungen von Chlorbaryum, von Bleisälzen oder von Seifen an, auch kann man die Häute erst in eine Soda-lösung und dann in die Lösungen von Chlorbaryum oder Seife bringen.

V. Den Chromverbindungen kann man auch Lösungen der Sälze anderer Metalle z. B. schwefelsaures Kupfer binzusetzen.

VI. Die seither verwendeten vegetabilischen Gerbstoffe können zum Nachgerben und der Färbung halber zur Mit-anwendung kommen.

In allen Fällen werden die Leder nach der Gerbung in halb-feuchtem Zustande mit Fetten, Harzen, Fettsäuren, mit Chlorschwefel behandelten Oelen u. s. w. oder deren Lösungen, wie früher beschrieben, getränkt.

Konrad Trobach in Berlin. Filtrir-Vorrichtung. (D. P. 15745 vom 2. März 1881.) Es ist ein gewöhnlicher Trichter mit einer Siebkapsel an der Uebergangsstelle zum Trichterrohre. Darin befindet sich eine Schicht Asbestwolle, welche nach der anderen Seite von einer zweiten Trichterwand begrenzt wird. Letztere ist aus Glas, Porcellan, Metall u. s. w. hergestellt und wie ein Sieb durchlöchert. Der Apparat soll besonders zum Filtriren von Säure dienen.

Carl Arnold in New-York. Apparat zur Erzeugung von Ozon. (D. P. 15678 vom 20. Januar 1881.) In einer Schale aus glasiertem Steingut stehen Gefässe mit Phosphorstücken und Wasser. Die Schale ist durch eine Glocke aus unglasirtem, porösen, gebräuntem Steingut bedeckt. Durch diese Glocke kann Luft ein- und Ozon austreten, während die Phosphoroxydationsprodukte im Innern bleiben und sich in dem in der glasierten Schale befindlichen Wasser lösen.

**Berichtigungen:**

Jahrgang XIV, No. 13, S. 1666, Z. 5 v. u. lies: „Oxynaphtochinon“ statt „Naphtochinon“.  
- - 14, - 1771, - 18 v. o. lies: „Excreten“ statt „Excrementen“.

Nächste Sitzung: Montag, 24. October 1881 im Saale der  
Bauakademie am Schinkelplatz.



## Sitzung vom 24. October 1881.

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

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende verliest ein von dem Ehrenmitglied der Gesellschaft Hrn. R. Bunsen eingegangenes Schreiben, in welchem derselbe dem Vorstande für ein an ihn bei Gelegenheit seines 50jährigen Doctorjubiläums gerichtetes Glückwunschtelegramm seinen Dank ausspricht.

Der Vorsitzende begrüsst alsdann Hrn. Dr. Léon Joulin aus Toulouse als in der Sitzung anwesenden Gast.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

- W. A. Noyes, Baltimore (durch J. Remsen und N. Morse);
- Th. Wladimirowitsch Sserikow, Moskau (durch J. Kamenski und Ad. Liebmann);
- F. Kalckhoff, Berlin (durch S. Gabriel und W. Will);
- Fr. Beyme, Berlin (durch A. W. Hofmann und S. Gabriel);
- Waldemar Tiesenholt, St. Petersburg (durch F. Beilstein und L. Jawein);
- W. Henry Watson, Bolton, Lancashire (durch R. Hellon und A. W. Hofmann);
- Paul Labiche, Mülhausen i./E. (durch E. Nölting und Ch. de la Harpe);
- Zmerzlikar, Angern bei Wien (durch G. Krämer und F. Tiemann).

## Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

881. Post, Jul. Ueber die freiwillige Oxydation des Manganhydroxyduls mit besonderer Rücksicht auf das Braunsteinregenerationsverfahren von Weldon. Sep.-Abdr. (Verf.)
882. Proskauer, Bernhard. Beiträge zur Bestimmung der schwefligen Säure in der Luft. Sep.-Abdr. (Verf.)
1210. Gruber, Max. Antwort auf Prof. E. Pflüger's „Zweiten kritischen Beitrag zur Titration des Harnstoffs“. Sep.-Abdr. (Verf.)
1211. Haswell, Alexander E. Zur Scheidung und volumetrischen Bestimmung des Bleis. Sep.-Abdr. (Verf.)
1212. de Koninck, L. L. Neue Reaction auf Kali. Sep.-Abdr. (Verf.)

## Vom American Institute of Mining Engineers:

1213. Steel rails, Discussion on —.
1214. Birkinbine, John. Blast-furnace hearths and linings.
1215. Bowie, Aug. J. Notes on gold-mill construction.
1216. Buck, Stuart M. Notes on the hard-splint coal of the Kanawha valley.
1217. Chance, H. M. Analysis of the casualties in the anthracite coal mines from 1871 to 1880.
1218. Dewey, F. P. The Rich Hill iron ores.
1219. Egleston, T. Investigation on the Ore Knob Copper process.
1220. Frazer, Persifer. Relations on the graphite deposits of Chester County, Pa., to the geology of the rocks containing them.
1221. Hale, A. W. Memoranda on the analysis of statistics.
1222. Kent, William. Manganese determinations in steel.
1223. Mackintosh, J. B. The electrolytic determination of copper, and the formation and composition of so-called allotropic copper.
1224. Muhlenberg, N. H. & Thomas M. Drown. On the solution of pig iron and steel for the determination of phosphorus.
1225. Prime, Fred. jr. Supplement II to a catalogue of official reports upon geological surveys of the United States and Territories, and of British North America.
1226. Troilius, Magnus. Chemical methods for analyzing rail-steel.
1227. Sharples, S. P. Note on black band iron ore in West Virginia.
1228. Williams, Fred. H. A volumetric estimation of manganese in pig iron and steel.

Der Schriftführer:

A. Pinner.

Der Vorsitzende:

A. W. Hofmann.

## Mittheilungen.

### 431. Peter Griess: Bemerkungen zu dem Aufsätze „Ueber $\beta$ -Naphtoldisulfosäure und Dioxynaphtalindisulfosäure“.<sup>1)</sup>

(Eingegangen am 29. August.)

Die Aktiengesellschaft „Farbwerke, vormals Meister, Lucius und Brüning“ in Höchst a/M., hat mich darauf aufmerksam gemacht, dass einige Angaben in meinem oben erwähnten Aufsätze möglicherweise zu Missverständnissen bezüglich ihres Patentrechts auf die Darstellung und Anwendung der  $\beta$ -Naphtoldisulfosäuren Veranlassung geben könnte. Um dieses zu verhüten, bezeuge ich hiermit gern, dass die Herren Meister, Lucius und Brüning durch ihr Reichspatent vom 27. April 1878 in Deutschland das Prioritätsrecht auf die Darstellung und Anwendung der beiden  $\beta$ -Naphtoldisulfosäuren erlangt haben. Es lag mir fern, dieses in meinem Aufsätze in Frage stellen zu wollen, wohingegen es andererseits ebenso sicher anerkannt werden muss, dass ich mir bereits nahezu 7 Monate früher durch mein englisches Patent vom 4. October 1877 das Recht gesichert hatte, diese Säuren, oder doch wenigstens das Gemisch derselben in England zur Fabrikation von Azofarbstoffen zu verwenden.<sup>2)</sup>

Ich habe angegeben, dass auch in dem Patente der badischen Anilin- und Sodafabrik vom 12. März 1878 (ausgegeben den 28. Juni 1879) die  $\beta$ -Naphtoldisulfosäuren bereits Erwähnung gefunden hätten. Obwohl dieses nun in der That der Fall ist, so habe ich jedoch seitdem Gelegenheit gehabt, mich zu überzeugen, dass in der Anmeldungsurkunde dieses Patentes von diesen Säuren nicht die Rede ist.

### 432. H. Reinsch: Ueber die Erkennung und Unterscheidung der Kiesel-, Thon- und Beryllerde, der Borsäure, der Alkalien und einiger Metalle durch das Mikroskop.

(Eingegangen am 18. Oktober; verlesen in der Sitzung von Hrn. H. Pinner.)

Die Anwendung des Mikroskops zur chemischen Untersuchung der Mineralien und chemischen Verbindungen macht von Tag zu Tag grössere Fortschritte, und das Mikroskop nähert sich in Bezug auf die

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 1968.

<sup>2)</sup> Mein Patent beansprucht: „Naphtylic alcohols . . . or substitution products thereof, in which one or more atoms of hydrogen are replaced or substituted . . . by the sulphogroups.“

Erkennung der kleinsten Mengen von Oxyden dem Spektroskop, welches es aber darin übertrifft, dass es auch Anhaltspunkte für die vorhandene Menge eines Bestandtheils giebt. Jedoch verlangt die mikroskopische Untersuchung grosse Uebung, und, um Täuschungen zu vermeiden, sind Musterobjekte durchaus nothwendig, die man aber erst selbst anfertigen muss, da sie noch nicht käuflich erhalten werden können.

Vorzüglich kommt es bei der Beobachtung auf die richtige Verdünnung der Lösungen an, denn je nach der Concentration der Salzlösung können von ein und demselben Salze verschiedene Reaktionen erhalten werden, wie sich dieses aus folgenden Versuchen ergibt:

Man bereitet sich zunächst eine vierprocentige Lösung des zu untersuchenden Salzes mit destillirtem Wasser und verdünnt diese zur zwei- und einprocentigen Lösung. Von diesen drei Lösungen bringt man auf die zu den Proben bestimmten Glasplättchen je drei Tropfen mittelst eines abgerundeten Glasstäbchens, und zwar je einen grösseren und zwei kleinere Tropfen, lässt sie verdunsten und betrachtet sie hierauf unter dem mit Polarisationsapparat versehenen Mikroskop bei hellem Sehfeld, d. h. bei  $0^\circ$  Drehung des Nikols, dann bei  $40^\circ$ ,  $60^\circ$  und  $90^\circ$  Drehung des Nikols, d. h. bei nach und nach verdunkeltem Sehfeld. Die der Form und dem Polarisationsverhalten nach übereinstimmenden Proben werden als Musterexemplare aufbewahrt.

Unter allen Stoffen bildet die Kieselerde die mannigfachsten und schönsten Formen, welche täuschend Pflanzenformen ähnlich sind und öfters die verschiedenartigsten 5blättrigen Blumenformen in den glänzendsten Farben darstellen. Um diese Formen zu erhalten, bringt man einen Tropfen einer vierprocentigen Kaliwasserglaslösung auf ein Objektplättchen und setzt einen Tropfen einer zweiprocentigen Natronbicarbonatlösung hinzu, lässt den Tropfen bei gewöhnlicher Temperatur verdampfen, welches nach Verfluss einiger Stunden erfolgt ist; es finden sich nun die schönsten Pflanzenformen auf dem Plättchen ausgebreitet, welche schon durch eine Lupe zu erkennen sind und bei  $90^\circ$  Drehung des Nikols betrachtet, in den herrlichsten prismatischen Farben glänzen. Durch Befeuchtung des Objekts mit einem Tropfen öligen Copallaks und durch ein dünnes Deckblättchen können diese Formen dauernd erhalten bleiben. Vermischt man einen Tropfen vierprocentiger KieselerdeLösung mit einem Tropfen einer einprocentigen Natronbicarbonatlösung, so erhält man keine Pflanzenformen, sondern polarisirende Kugeln, welche bei  $90^\circ$  Drehung des Nikols ein dunkles, dem Kalkspath ähnliches Kreuz zeigen, welches durch Drehung des Nikols sich scheinbar zu drehen scheint und bei  $0^\circ$  Drehung fast verschwindet oder in ein grüngefärbtes Kreuz übergeht. Die geringsten Spuren von Kieselerde lassen sich auf diese Weise in einem Mineral erkennen, wenn man eine Probe davon, wenn



auch nur von der Grösse einer Linse, im Platintiegel mit einem Stückchen Aetzkali zusammenschmilzt, mit wenig Wasser löst und einen klaren Tropfen davon auf angegebene Weise auf ein Objektgläschen bringt.

Die Thonerde kann ebenso leicht und sicher wie die Kieselerde mikroskopisch erkannt werden, sowohl aus ihren schwefelsauren Salzen, wie aus ihrer alkalischen Lösung. Bringt man einen Tropfen einer vierprocentigen Alaunlösung auf ein Objektplättchen und lässt verdampfen, so bleiben kugelförmige Krystalle zurück, welche bei  $90^\circ$  Drehung ein weisses, aus Strahlenbüscheln gebildetes Kreuz zeigen; bedeckt man das Objekt mit einem Glimmerblättchen und stellt den Nikol auf  $0^\circ$ , so erscheinen die Strahlen der Kügelchen aus vielen kleinen schwarzen Körnchen zusammengesetzt, bei  $60^\circ$  Drehung erscheinen zwei sich gegenüberstehende blaue Strahlenbüschel, welche bei  $90^\circ$  Drehung eine derselben entsprechende Lage annehmen, bei stärkerer Drehung wieder verschwinden. Vermischt man eine gesättigte Thonerdelösung in Aetzkali mit so viel Wasser, dass eine zweiprocentige Lösung entsteht und bringt davon einen Tropfen auf ein Objektgläschen und vermischt die Probe mit einem Tropfen einer einprocentigen Natriumbicarbonatlösung, so bleibt nach Verdunstung des Tropfens ein mattweisser Fleck zurück, dieser zeigt noch feucht eigenthümliche Kugeln, welche von denen der Kieselerde leicht und sicher zu unterscheiden sind, denn sie erscheinen bei  $90^\circ$  samtschwarz mit einem weissen Kreuz, dessen Querachse in zwei rundliche oder rhombische Blättchen endigt. Vermischt man die alkalischen Lösungen von Kiesel- und Thonerde und behandelt sie mit einem Tropfen Natriumbicarbonatlösung, so erscheint die Kieselerde in silberglänzenden, zum Theil farbigen Dendriten, während die Thonerde längliche Formen bildet, die bei Bedeckung mit einem Glimmerblättchen blau erscheinen, während die Kieseldendriten kaum gefärbt sind.

Die Beryllerde lässt sich von beiden vorhergehenden Erden sehr leicht mikroskopisch unterscheiden, ein Tropfen einer vierprocentigen Lösung von schwefelsaurer Beryllerde hinterlässt auf dem Objektgläschen nach der Verdampfung grosse, schon mit blossen Augen zu erkennende Sterne, deren farnkrautähnliche Blätter sich über die ganze Fläche des Tropfens ausbreiten, der Stern in der Mitte glänzt bei  $90^\circ$  in den prismatischen Farben, die Blätter erscheinen matt silberweiss bis braun, häufig durchlöchert. Die Formen der Beryllerde sind so bestimmt, dass sie mit keinem anderen Stoff verwechselt werden können, jedoch verdeckt sie die Thonerde, während die Kieselerdeformen unverändert bleiben.

Die Borsäure ist sehr leicht erkennbar, ihre zweiprocentige, wässrige Lösung hinterlässt beim Verdampfen sehr kleine, bei 80facher

Linearvergrößerung kaum 2 mm im Durchmesser haltende Blättchen, welche kein Kreuz zeigen; befeuchtet man den Rückstand der Borsäure mit einem Tropfen zweiprocentiger Natriumbicarbonatlösung, so besteht der vertrocknete Tropfen aus prachtvoll polarisirenden Kügelchen, welche in ihrer Mitte ein kleines weisses Kreuz einschliessen, das sich beim Drehen des Nikols ebenfalls dreht; anstatt der Kügelchen entstehen zuweilen dendritische Sterne, welche in der Mitte ein Kreuz oder ein dunkles Sechseck enthalten. Diese Formen erinnern allerdings an die Kieselerdeaktion, lassen sich aber durch Vergleichung mit einem Musterexemplar leicht unterscheiden.

Die Alkalien besitzen solche optische Eigenschaften, dass sie bestimmt und sicher durch das Mikroskop unterschieden werden können; man wendet zu solchen Proben am besten ihre schwefelsauren Salze an, weil diese am constantesten sind, beim Trocknen der Proben keine Feuchtigkeit aus der Luft anziehen und leicht erkennbare Formen bilden. Von den in Wasser löslichen Alkalien wurden die schwefelsauren Salze in vierprocentiger Lösung angewendet. Die Probe vom schwefelsauren Kali erscheint bei 0° Drehung des Nikols in nicht scharf begrenzten rhombischen Tafeln, bei 90° Drehung zeigen sie blaue Ränder mit gelben oder rothen Flecken, sie können mit keinem anderen Alkali verwechselt werden. Das schwefelsaure Natron erkennt man schon nach dem Verdampfen des Tropfens an seiner Verwitterung. Im dunklen Sehfeld des Mikroskops erscheint es matt silberweiss, aus staffelförmig aneinanderhängenden, quadratischen Tafeln gebildet. Beide Salze mit einander vermischt, zeigen aber ein höchst merkwürdiges optisches Verhalten, woraus sich ergibt, dass sie eigenthümliche Doppelsalze bilden, welche aber nur optisch erkennbar sind, wodurch sie an das Verhalten der dextro- und lävoracemsauren Salze erinnern.

Bei der optischen Untersuchung der Asche von einer einzigen Cigarre, bei welcher sich fast alle bekannten Salze derselben, selbst das in so geringer Menge vorhandene Lithium sicher erkennen liessen, zeigte die neutrale Lösung der Asche in verdünnter Schwefelsäure nach Vermischung eines Tropfens davon mit einem Tropfen einprocentiger Natriumbicarbonatlösung eigenthümliche, das Kalkspathkreuz in grösster Vollkommenheit darstellende Kugeln, diese Reaktion war mir ganz unerklärlich, denn sie konnte von keinem der bekannten Stoffe der Tabakasche herrühren, alle Versuche, diese Kugeln aus jenen Bestandtheilen künstlich darzustellen, missglückten, sie konnten aber leicht wieder erhalten werden, als eine grössere Menge Cigarrenasche der gleichen Behandlung unterworfen worden war. Durch die gewöhnliche analytische Methode konnte durchaus kein anderer Stoff in der Tabakasche als die bekannten Salze gefunden werden. Als ich aber eine vierprocentige Lösung von schwefelsaurem Kali mit

einer zweiprocentigen Lösung von schwefelsaurem Natron mit einander vermischt und einen Tropfen von dieser Mischung verdampfen liess, so waren in der trocknen Probe weder schwefelsaures Kali noch Natron durch das Mikroskop zu erkennen, sondern nur Kugeln, welche das Kalkspathkreuz vollkommen zeigten, und am Rande des Tropfens fanden sich kreuzförmig aneinandergereihte Prismen, welche ebenfalls das Kreuz deutlich zeigten, beide Salze bildeten deshalb zusammen ein bestimmtes Doppelsalz, welches ganz andere optische Eigenschaften besass, als jedes einzelne Salz an und für sich. Merkwürdigerweise erscheint bei  $0^\circ$  Drehung des Nikols jede Kugel aus 2 Kügelchen zusammengesetzt, welche entweder durch eine Naht mit einander verbunden, oder durch tiefe Buchten halb getrennt sind. Versuche dieses Doppelsalz in grösserer Menge als in Tropfen darzustellen, misslangen, indem bei der Krystallisation das schwefelsaure Kali zuerst krystallisirt und Glaubersalz in Lösung bleibt, jedoch enthält letzteres noch deutliche Spuren von jenem Doppelsalz.

Das schwefelsaure Ammon bildet so eigenthümliche Formen, dass es nicht mit einem anderen Salz verwechselt werden kann. Bei  $0^\circ$  sind die Krystalle kaum erkennbar, bei  $90^\circ$  erscheinen sie als aus zum Theil zerfressenen, silbergrauen Quadersteinen bestehenden Mauern mit blauen und braunen Rändern.

Das schwefelsaure Lithion bildet aus prismatischen Nadeln zusammengesetzte Krystallbüschel, welche bei  $0^\circ$  Drehung schöne Farben zeigen und ein blaues Kreuz, welches bei  $90^\circ$  in ein schwarzes Kreuz übergeht. Die kleinsten Mengen von Lithion sind durch ihr optisches Verhalten erkennbar.

Der Kalk lässt sich auf verschiedene Weise erkennen; vermischt man einen Tropfen einer zweiprocentigen Lösung von Chlorcalcium mit einem Tropfen einer einprocentigen Natriumbicarbonatlösung, so trübt sich der Tropfen, nach dem Trocknen erscheint er weiss und zeigt nun deutliche dendritische Sterne, welche aus einer Zusammenhäufung kleiner Kryställchen bestehen. Baryt- und Strontiansalze zeigen diese Reaktion nicht oder nur sehr undeutlich. Noch leichter kann der Kalk als Gyps unter dem Mikroskop erkaunt werden, wenn man einen Tropfen eines löslichen Kalksalzes mit einem Tropfen schwefelsauren Natrons vermischt; der Gyps krystallisirt in sternförmigen Krystallbündeln, welche nicht leicht mit anderen Salzen verwechselt werden können. Baryt und Strontian erkennt man am besten in ihren salpetersauren Salzen, der salpetersaure Baryt bildet moosförmige, silberglänzende, farblose Dendriten, der salpetersaure Strontian büschelförmig ausgebreitete, bei  $0^\circ$  bläulich, bei  $90^\circ$  blau, grün und roth erscheinende Nadeln.

Die Talkerde lässt sich noch in der geringsten Menge mikroskopisch nachweisen, benetzt man z. B. ein erbsengrosses Körnchen

Jurakalk mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure, verdünnt mit Wasser und bringt davon einen klaren Tropfen auf ein Objektgläschen und setzt einen Tropfen einprocentige Natronbicarbonatlösung hinzu, so zeigt der getrocknete Tropfen am Rande deutliche silberglänzende Blättchen von kohlenaurer Magnesia. Die Bittersalzprobe bildet farblose Strahlenbüschel, welche auch bei  $90^\circ$  farblos bleiben. Unter gewissen Verhältnissen bildet die Magnesia auch polarisirende Kugeln, welche Aehnlichkeit mit denen der Thonerde haben, jedoch noch nicht willkürlich dargestellt werden konnten, sondern nur zufällig erhalten wurden.

Von den schweren Metallen habe ich nur folgende mikroskopisch untersucht, und gefunden, dass sie sich ebenfalls ziemlich sicher auf diese Weise erkennen lassen, dass einige hingegen wie Zink, Nickel und Cobalt untereinander so ähnlich sind, dass sie sich verwechseln lassen; ihre Proben, aus der vierprocentigen Lösung der schwefelsauren Salze erhalten, bilden mattsilberglänzende breite Prismen, die Zinkprobe besteht aus schiefen, netzförmig vereinigten Blättchen, welche bei  $0^\circ$  theilweise blau, bei  $50^\circ$  fast farblos und bei  $90^\circ$  braun gerändert erscheinen. Die Nickelprobe erscheint bei  $0^\circ$  und  $50^\circ$  matt bläulich, bei  $90^\circ$  zeigt sie lebhaftere Farben. Die Cobaltprobe ist bei  $0^\circ$  zum Theil unsichtbar, zum Theil blau, bei  $70^\circ$  braun mit vereinzelt blauen Flecken, bei  $90^\circ$  bildet sie scharf begränzte, fast farblose Eiszapfen oder ein hellbraunes Gitterwerk. Das schwefelsaure Kupfer bildet stufenförmige Prismen, welche bei  $0^\circ$  fast farblos erscheinen, bei  $70^\circ$  mattblau mit grünen Streifen und bei  $90^\circ$  die schönsten Farben zeigen. Die vierprocentige Lösung des schwefelsauren Manganoxyduls bildet silberweisse bis graue, breite zum Theil sägeförmige Blätter, sowohl bei  $0^\circ$  wie bei  $60^\circ$  und  $90^\circ$ , lässt man die Probe mehrere Tage liegen, so erscheinen polarisirende Kugeln, die so eigenthümlich sind, dass sich das Mangan durch sie sehr leicht erkennen lässt, indem kein anderes Metall ähnliche Kugeln bildet.

Das Kadmium zeigt unter allen Metallen die auffallendste Bildung; eine vierprocentige Sulfatlösung bildet grosse Kugeln, welche vier vom Centrum ausgehende Ellipsoide enthält, die mit regelmässigen Quersfurchen bezeichnet sind, diese Bildung lässt sich auch ohne Nikol erkennen und wird deshalb nicht durch den polarisirten Lichtstrahl erzeugt, sondern hängt offenbar mit der mechanischen Anordnung der Krystalltheilchen zusammen. Unter Anwendung des Nikols zeigen die Kugeln bei  $0^\circ$  ein schönes blaues oder grünes Kreuz, die Farbzonen der Kugeln steigern sich mit der Drehung des Nikols und erscheinen bei  $90^\circ$  in den prächtigsten Farben des Regenbogens, während die Ellipsoide dunkel und scharf begränzt erscheinen und die Quersfurchen mit dunklen Flecken bezeichnet sind. Noch auf-

fallender sind diese Erscheinungen unter Anwendung eines Glimmerdeckblattes. Aus verdünnteren Sulfatlösungen des Kadmiums erhält man zwar auch Kugeln, welche aber die auffallende Struktur nicht zeigen. — Vermischt man eine zweiprocentige Eisenvitriollösung mit einprocentiger Natriumbicarbonatlösung, so trübt sich der Tropfen und überzieht sich mit einem goldglänzenden Oxydhäutchen, nach dem Trocknen zeigt die Probe keine Kugeln, lässt man sie aber 2—3 Tage ruhig liegen, so bilden sich Eisencarbonatkryställchen, welche die Polarisationserscheinungen deutlich, aber ganz eigenthümlich zeigen.

Das Uran als schwefelsaures Salz in vierprocentiger Lösung bildet unter allen Metallen die schönsten Formen, jedoch erfordert die Bildung derselben wenigstens 12 Stunden Zeit, sie können schon durch eine Lupe erkannt werden, sie gleichen täuschend prachtvoll buntgefärbten Asten oder Kornblumen, seltener kommen briefcouvertähnliche Formen mit sammetblauen schmälern und purpurfarbigen breiteren Dreiecken vor. Das schwefelsaure Quecksilberoxyd ist schwer löslich und kann durch Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure löslicher gemacht werden, es bildet weisse, einem Maltheserkreuz ähnliche, aus übereinandergelegten Blättern bestehende Formen von wenig Beständigkeit. Das Silber ist so leicht erkennbar, dass es mit keinem anderen Metall verwechselt werden kann; ein Tropfen zweiprocentiger Lösung von schwefelsaurem Silber hinterlässt schon mit blossen Augen erkennbare glänzende Punkte, diese erscheinen bei 0° Drehung als vollkommen ausgebildete entkantete rhombische Oktaëder, bei 90° Drehung glänzen sie in den schönsten Farben des Diamants, zuweilen finden sich Gruppen, welche einem Diamantschmuck ganz ähnlich sind. Ich bin überzeugt, dass diese Versuche nicht allein für den Chemiker von Interesse sind, da sie ihm bei der qualitativen Analyse von Mineralien einen schnellen Ueberblick gewähren, sondern auch den Krystallographen bei seinen Untersuchungen unterstützen können, da sich die Bildung der verschiedenen Uebergangsformen eines Krystals so leicht und bequem beobachten lässt.

Anmerkung. Da ich bei meinen vielen Versuchen eine Menge instruktiver Musterobjekte darzustellen Gelegenheit hatte, so bin ich gern bereit, 12 Musterobjekte der wichtigsten Stoffe in Kästchen gut verpackt zu 10 Mark abzugeben.

433. S. Gabriel und Rudolf Meyer: Ueber einige aus der Dinitrophenylessigsäure darstellbare Verbindungen.

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

(Vorgetragen von Hrn. S. Gabriel.)

[II. Mittheilung.]

1. Nitrosooxindol.

Die aus dem *p*-Amidooxindol durch Amylnitrit erhältliche, am Schluss unserer ersten Abhandlung<sup>1)</sup> erwähnte Diazoverbindung  $C_8H_5N_4O_2Cl$ <sup>2)</sup> hat sich durch ihr Verhalten als das Chlorid des *p*-Diazonitrosooxindols,  $(4) Cl \cdot N:N \cdot C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} CH(NO) \cdot CO \quad (1) \\ NH \quad \quad \quad \quad (2) \end{array} \right.$  erwiesen. Sie giebt nämlich, wie weiter unten gezeigt werden soll, mit Alkohol gekocht, Nitrosooxindol, Stickstoff u. s. w. Was zunächst die Gewinnung der Diazoverbindung angeht, so verfährt man vortheilhaft nach folgender Vorschrift, bei welcher im Gegensatz zu unserer früheren Angabe die Anwendung von Aether vermieden ist: 4.5 g Amidooxindolchlorhydrat werden in 15 g Wasser, 100 g Alkohol und 20 g Salzsäure (spec. Gew. = 1.13) unter gelindem Erwärmen gelöst und nach dem Erkalten, ehe die Ausscheidung von Krystallen erfolgt, mit 10 g Amylnitrit vermischt: sofort geseht die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei von goldgelben resp. braungelben Nadeln, je nachdem man mehr oder weniger reines Chlorhydrat in Anwendung gebracht hatte; die grosse Menge freier Salzsäure ist erforderlich, wenn man nicht statt der krystallinischen eine amorphe, dunkelbraune Fällung eintreten sehen will. Die Diazoverbindung wird durch Filtration und Auswaschen mit starkem Alkohol von anhaftender Mutterlauge befreit.<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 832 f.

<sup>2)</sup> loc. cit. 833 Zeile 8 v. o. lies  $C_8H_5N_4O_2Cl$  statt  $C_8H_5N_4Cl$ .

<sup>3)</sup> Anmerkung. Wenn man das höhere Homologe des *p*-Amidooxindols, nämlich das *p*-Amidohydrocarbostyryl,  $NH_2 \cdot C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} NH \quad \quad \quad \quad \\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \end{array} \right.$  (vgl. diese Berichte XII, 602), in analoger Weise behandelt, so entsteht keine Nitrosodiazo-, sondern eine einfache Diazoverbindung:  $Cl \cdot N_2 \cdot C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} NH \quad \quad \quad \quad \\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \end{array} \right.$ , d. i. das Chlorid des *p*-Diazohydrocarbostyryls. Die angewandten Mengen waren 8.5 g Amidohydrocarbostyryl mit 10 g Salzsäure und 90 g Alkohol gelöst, dazu wurden 25—30 g alkoholischer (33 procentiger) Aethylnitritlösung gefügt und 100 g Aether zugemischt. Die Diazoverbindung schied sich in zackigen, gelben bis gelbbraunen Blättchen ab, welche beim Erhitzen verpuffen. Ihr Chlorgehalt betrug 17.32 pCt., berechnet für  $C_9H_8N_3ClO$  16.95 pCt.; bei der Zersetzung mit Wasser entwickelten sich 13.27 pCt. N; berechnet 13.37 pCt. Durch Zersetzung mit Alkohol wurde eine bei 161.5—162° schmelzende, sublimirbare Substanz (offenbar Hydrocarbostyryl, Schmp. 160°) erhalten. Auch beim Kochen mit Wasser sowie mit Bromwasserstoffsäure entstanden krystallinische Substanzen, deren Untersuchung begonnen ist.

Gabriel.

Wie bereits <sup>1)</sup> angedeutet, wird der Diazokörper von siedendem Alkohol nur langsam zersetzt; überdies verläuft die Reaction nicht sehr glatt; nach mehrfachen Versuchen erschien es uns zweckmässig, 2 g Diazoverbindung mit 5 g Salzsäure und 50 g Alkohol am Rückflusskühler zu erhitzen. Die Zersetzung ist beendet, wenn der Diazokörper in Lösung gegangen ist, wozu 1—2 Stunden gehören. Die gelbbraune Lösung wird darnach zur Trockniss verdampft, der bräunlichgelbe Rückstand mit heisser Natronlauge gelöst, wobei eine braunrothe Lösung entsteht, welche (eventuell nach zuvorigem Eindampfen) beim Erkalten braune bis gelbe Blättchen, resp. kurze, derbe, schief abgestumpfte Säulchen, — die Natriumverbindung des Nitrosooxindols — liefert; die Krystalle werden abgesogen und durch Auflösen in wenig Wasser unter Zusatz von Natronlauge weiter gereinigt. Schliesslich wird aus der Lösung der Natriumverbindung mit Salzsäure das — noch unreine — Nitrosooxindol als gelber Brei ausgeschieden. Selbst durch mehrfaches Umkrystallisiren aus heissem Wasser jedoch war kein ganz reines Präparat zu erzielen: denn man erhielt neben den goldgelben Nadeln, wie sie Baeyer beschreibt <sup>2)</sup>, stets amorphe Körner, und die Analysen zeigten ein Deficit von fast 1 pCt. Kohlenstoff. Bessere Resultate wurden erhalten, wenn man die Lösung des noch unreinen Körpers in siedendem Wasser mit etwa  $\frac{1}{2}$  Volumen Alkohol versetzt stehen liess, wobei ausschliesslich feine Nadeln ausfielen. Sie ergaben bei der Analyse:

	Gefunden		Berechnet für $C_8H_6N_2O_2$
C	58.60	—	59.26 pCt.
H	4.20	—	3.60 -
N	—	17.30	17.28 -

Die Substanz zeigt das von Baeyer beobachtete Verhalten: sie zersetzt sich beim Erhitzen, und ihre Auflösung in Wasser giebt mit Bromwasser versetzt eine hellgelbe Fällung.

## 2. Derivate des Nitrosomethyl-*o*-nitrobenzols.

Da wir zur weiteren Untersuchung des auf Seite 829 dieses Jahrganges beschriebenen Nitrosomethyl-*o*-nitrobenzols  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{NO}_2 \\ \text{CH}_2\text{NO} \end{matrix}$  grösserer Mengen Substanz bedurften, so erschien es wünschenswerth, die Verluste möglichst einzuschränken, welche man bei den 4 Operationen, in denen sich die Umwandlung der Phenyllessigsäure in Nitrosomethylnitrobenzol vollzieht, erleidet. Bei vorsichtigem Arbeiten wurden folgende Ausbeuten erzielt: 10 g Phenyllessigsäure mit 60 g rauchender Salpetersäure und 60 g Schwefelsäure (vgl. Seite 826) behandelt und

<sup>1)</sup> loc. cit.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 140, 1 ff.



dann in 250 g Wasser gegossen, gaben eine Fällung, welche nach dem Erkalten abfiltrirt, durch Waschen mit (200 g) Wasser bis auf Spuren von anhaftender Schwefelsäure befreit und getrocknet 10.75 g Dinitrosäure = 65 pCt. der theoretischen Menge betrug. Daraus wurden durch Kochen mit 60 g starken Schwefelammoniums 7.3 g Amidonitrosäure (78 pCt.) erhalten (vgl. Seite 824). Letztere braucht nach der Ausfällung mit Salzsäure nur abfiltrirt nicht ausgewaschen zu werden. Durch Umwandlung der vorstehenden Menge Amidonitrosäure in die Nitrosodiazoverbindung,  $C_7H_5N_4ClO_3$ <sup>1)</sup>, resultirten 5.5 g d. h. 65 pCt. der theoretischen Menge. Die endliche Ueberführung der Diazoverbindung in das Nitrosomethylnitrobenzol erfolgte derart, dass man kleine Portionen in siedenden, 99.5procentigen Alkohol eintrug und jedesmal vor weiterem Zusatz die Auflösung und das Aufschäumen sich beenden liess. Die Reinigung des nach Verdunsten des Alkohols verbleibenden, rohen Nitrosomethylnitrobenzols geschah, wie auf Seite 828 angegeben, und es wurden auf diese Weise 2.5 g = 62 pCt. oder, wenn man auf die ursprünglich angewandten 10 g Phenyllessigsäure bezieht, 20 pCt. der theoretischen Ausbeute erhalten, mit anderen Worten, bei den 4 Operationen zusammen gehen 80 pCt. des Ausgangsmaterials verloren.

Die Oxydation des Nitrosomethylnitrobenzols mittelst Kaliumbichromatlösung liefert, wie früher gezeigt wurde, *o*-Nitrobenzaldehyd. Wir haben weiter gefunden, dass auch andere Oxydationsmittel wie Kaliumpermanganat und Ferrisulfat in gleichem Sinne wirken, und haben uns zur Aufgabe gemacht, die neben dem Nitrobenzaldehyd auftretenden Producte zu bestimmen, um einen Einblick in den Mechanismus der Reaction zu gewinnen.

Da wir alsbald erkannten, dass bei der Oxydation ein Gas entwickelt wird, so mussten wir darauf bedacht sein, selbiges nach Qualität und Quantität zu bestimmen. Wir bedienten uns zur Entwicklung und Aufsammlung des Gases einer Vorrichtung, wie sie Donath<sup>2)</sup> anwandte, als es sich um die Bestimmung der bei Oxydation des Hydroxylamins entstehenden Gase handelte. Ein Kolben mit doppelt durchbohrtem Gummipfropfen enthielt das Oxydationsmittel, eine Lösung von saurem Ferrisulfat; die eine Bohrung

<sup>1)</sup> Es empfiehlt sich, die Amidonitrosäure (1 Theil) mit den 12 Theilen concentrirter Salzsäure nur zu verreiben und nicht zu erhitzen (vgl. Seite 826), weil man letzterenfalls leicht ein dunkelrothgefärbtes Diazoprodukt erhält, welches nach der Zersetzung mit Alkohol schwärzlichbraune, wenig krystallinische Massen giebt; dieselben enthalten neben dem gewünschten Nitrosomethylnitrobenzol nicht unbedeutliche, schwer zu entfernende Harzmengen und ausserdem etwas *o*-Nitrobenzaldehyd, welcher durch Destillation mit Wasserdampf mit etwas Oel gemischt von den übrigen Substanzen abgetrennt werden kann. Der Aldehyd ist offenbar durch secundäre Reaction aus einem Theil des Nitrosomethylnitrobenzols entstanden.

<sup>2)</sup> Diese Berichte X, 767.



durchsetzte luftdicht ein Glasstab, welcher unten umgebogen in einem mit Platindrahtöse versehenen Glaseimerchen die abgewogene Menge (0.219 g) Nitrosomethylnitrobenzol über dem Flüssigkeitsspiegel schwebend erhielt. In der zweiten Bohrung stak eine Gasentwicklungsröhre. Um nun zunächst die Luft aus dem Kolben und der Röhre zu vertreiben, wurde die Eisensulfatlösung einige Zeit am Sieden erhalten, bis die aus der Röhre austretenden Dämpfe sich als vollkommen von Wasser absorbierbar erwiesen. Dann wurde das freie Ende der Gasentbindungsröhre unter die Oeffnung eines mit Quecksilber gefüllten, umgestülpten, graduirten Sammelrohres gebracht, dessen oberes Ende in eine feine, oben zugeschmolzene Capillare auslief. Senkte man jetzt durch Hinunterschieben des Glasstabes die Substanz in die Oxydationsmischung, so wurden die bei Reaction entstehenden Gase durch den Wasserdampf in das Sammelrohr getrieben, während sich gleichzeitig eine Schicht Wassers über dem Quecksilber ansammelte. Als kein permanentes Gas mehr überging, wurde das Entwicklungsrohr aus dem Sammelrohr entfernt, letzteres 24 Stunden unter wiederholtem Schütteln stehen gelassen und darnach folgende Notirungen gemacht:

	Ablesungen am Sammelrohr	Temperatur	Barometerstand
Wassermeniskus . . . . .	103.9 mm		
Quecksilbermeniskus im Rohr	147.0 -	23.9°	0.7638 m
- in der Wanne	226.6 -		

Bis zu dem Theilstrich 103.9 fasste das Sammelrohr 8.532 ccm, wozu sich mithin das Volumen des nicht absorbirten Gases bei 0° und 760 mm Druck zu 6.80 ccm ergibt. Das Volumen des vom Wasser absorbirten Gasantheils zu bestimmen war erst möglich, wenn man ausser dem Volumen des absorbirenden Wassers — es betrug 15 ccm — die substantielle Natur des Gases ermittelt hatte. Zu dem Ende wurde das Gas zunächst in ein Bunsen'sches Absorptionsrohr übergefüllt, indem man das Sammelrohr in einen mit Quecksilber gefüllten Cylinder herabpresste, die capillare Spitze mit Gummischlauch und capillarem Ableitungsrohr, beide mit Quecksilber gefüllt, verband, dann die Spitze im Gummischlauch mit einer Zange abbrach, worauf die Gase in ein über das freie Ende des Ableitungsrohres übergestülptes, mit Quecksilber gefülltes Absorptionsrohr übertraten.

Absorptionsversuche mit Kalihydrat resp. Ferrosulfat erwiesen das Gas als frei von Kohlensäure und Stickoxyd. Ein Theil des Gases wurde ins Eudiometer übergefüllt und analysirt:

	Volumen	Temp.	Druck	Volumen bei 0° u. 1m Dr.
Angewandtes Gas . . . . .	111.14	24.5°	0.1841	18.78 (a)
Nach Zul. von Wasserstoff	250.40	24.5°	0.3252	74.73 (b)
Nach Explosion . . . . .	213.74	24.6°	0.2887	56.61 (c)
Nach Zul. von Luft . . . . .	400.84	24.6°	0.4748	174.60 (d)
Nach Explosion . . . . .	322.64	24.6°	0.3980	117.80 (e)

Da auch in dem nach der letzten Explosion verbleibenden Gasgemisch keine Kohlensäure nachweisbar war, so darf das angewandte Gas als absolut kohlenstofffrei angesehen werden.

Aus obigen Zahlen ergibt sich als Anfangsvolumen  $V = a = 18.78$ , als das bei der Verbrennung verschwundene Volumen  $C = b - c = 18.12$  und als rückständiges Stickstoffvolumen  $S =$

$$c - \frac{2}{3}(d - e) = 18.72.$$

Bezeichnen wir die in der Volumeneinheit des Gases enthaltenen Volumina Sauerstoff mit  $Z$ , die Volumina Stickstoff mit  $N$ , so ergibt sich nach der Formel<sup>1)</sup>

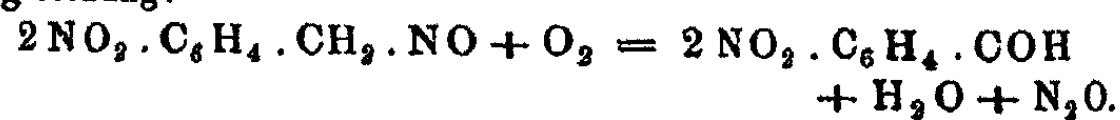
$$Z = \frac{C + S - V}{2V} \quad \text{und} \quad N = \frac{S}{V}$$

$$Z = 0.481; \quad N = 0.997.$$

In 1 Volumen Gas sind daher enthalten:

		Für Stickoxydul berechnet:
Volumen Sauerstoff	0.481	0.500
Volumen Stickstoff	0.997	1.000

Bei Oxydation von Nitrosomethylnitrobenzol durch Ferrisulfat ist somit reines Stickoxydul entstanden. Trägt man dem gleichzeitig auftretenden Nitrobenzaldehyd Rechnung, so ergibt sich folgende Reaktionsgleichung:



Sehen wir, ob die Gesamtmenge des entwickelten Stickoxyduls mit dieser Auffassung harmonirt.

Das nicht absorbierte Gas beträgt, wie oben gezeigt, 6.80 ccm; der absorbierte Antheil berechnet sich nach der Formel<sup>2)</sup>

$$g = \frac{\alpha h P}{760},$$

wobei für  $\alpha$  der Absorptionscoefficient des Stickoxyduls<sup>3)</sup> bei  $23.9^\circ = 0.61198$ ,

für  $h$  die absorbirende Wassermenge = 15 ccm,  
für  $P$  der Druck bei der Absorption = 0.6589 m

einzusetzen ist. Hiernach ergibt sich  $g = 7.96$  ccm (bei  $0^\circ$  und 0.760 m Druck).

Es beträgt also die Gesamtmenge des aus 0.219 g Nitrosomethylnitrobenzol entwickelten Stickoxyduls  $6.8 + 7.96 = 14.76$  ccm; die Gleichung verlangt: 14.72 ccm.

<sup>1)</sup> Vgl. Bunsen, gasom. Methoden. Braunschweig 1857. p. 49.

<sup>2)</sup> Bunsen, l. c. p. 187.

<sup>3)</sup> Ibid. p. 168.

Zum Ueberfluss haben wir die Menge Sauerstoff direct bestimmt, welche bei der Oxydation des Nitrosokörpers zum Aldehyd verbraucht wird. Wir kochten zu dem Ende eine abgewogene Menge Substanz mit überschüssiger, eisenoxydulfreier Ferrisulfatlösung in einem schwach geneigten Kolben so lange, bis die entweichenden Dämpfe nicht mehr den stechenden Geruch des *o*-Nitrobenzaldehyds aufwiesen; alsdann wurde das gebildete Eisenoxydul durch Chamäleon gemessen. Es berechnet sich der nöthige Sauerstoff nach obiger Gleichung zu 9.64 pCt.; gefunden wurde 10.20 pCt.

Methylirtes Nitrosomethyl-*o*-nitrobenzol,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{NO})\text{CH}_3$ . Das Nitrosomethylnitrobenzol löst sich mit gelber Farbe in fixen Alkalien auf (vgl. S. 828 ff.). Da die Isolirung der dabei entstehenden, salzartigen Verbindungen, insofern sie sehr löslich und leicht zersetzlich sind, mit Schwierigkeiten verknüpft ist, so wurde die Gewinnung von alkylsubstituirten Producten versucht; es ergab sich, dass ein Wasserstoffatom des Nitrosokörpers durch Metalle resp. Alkylreste mit Leichtigkeit ersetzt werden kann.

Wenn man (2 Theile) Nitrosomethylnitrobenzol mit (1.2) Kalihydrat, (2.5) Methylalkohol und (8) Methyljodid ungefähr 1 Stunde bei  $100^\circ$  im geschlossenen Rohr digerirt, den Röhreninhalt, der eine braune, klare Flüssigkeit mit einem Bodensatz von Jodkalium darstellt, auf dem Wasserbade eindunstet und durch den Rückstand Wasserdampf leitet, so gehen farblose Oeltropfen über, welche bald erstarren. Durch Umkrystallisiren erhält man die Substanz in farblosen, seidenglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt  $58^\circ$ ; sie löst sich leicht in den üblichen Lösungsmitteln, nur schwierig selbst in heissem Wasser. Zweimal mit Wasserdämpfen übergetrieben ergab sie bei der Analyse:

	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3$
C	53.50	53.25	53.33
H	4.63	5.06	4.44.

Der Körper ist begreiflicherweise im Gegensatz zum Nitrosomethylnitrobenzol nicht mehr in Alkalien löslich.

Da nach der oben angegebenen Reaktionsgleichung bei der Oxydation 2 Moleküle des Nitrosomethylnitrobenzols in Wirkung treten, so hielten wir es für zweckmässig, durch eine Dampfdichtebestimmung (nach V. Meyer) zu untersuchen, ob die Molekulargrösse der Substanz vielleicht doppelt so gross zu normiren sei. Wir wählten der grösseren Flüchtigkeit halber die vorliegende Methylverbindung; allein es zeigte sich, dass diese bei der innegehaltenen Temperatur ( $310^\circ$ ; siedendes Diphenylamin) sich langsam zersetzt: denn einerseits kam die Gasentwicklung nicht völlig zur Ruhe, andererseits waren nach beendetem Versuch die das Glasgefäss überziehenden Krystalle der Substanz schwach

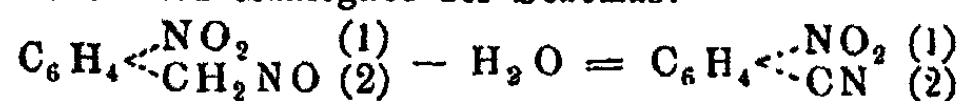
gebräunt. Trotzdem zeigt die gefundene Zahl  $D = 5.59$  noch eine solche Annäherung an die theoretische Dichte für  $C_8H_8N_2O_3 = 6.23$ , dass wohl auf die einfache Formel des Nitrosomethylnitrobenzols geschlossen werden darf.

Das Verhalten des Nitrosomethylnitrobenzols gegen Essigsäureanhydrid wurde geprüft, um zu erkennen, ob sich das bewegliche Wasserstoffatom des Nitrosokörpers wie durch Methyl (resp. Metalle), so auch durch eine saure Gruppe, Acetyl, ersetzen lasse. Zu dem Ende wurde ein Gemisch von 1 Theil Nitrosomethylnitrobenzol, 10 Theilen Acetanhydrid und 0.5 Theilen trocknen Natriumacetats 20—25 Minuten am Rückflusskühler erhitzt und dann mit siedendem Wasser gelöst; nach dem Erkalten schieden sich seidenglänzende, haarförmige, häufig verzweigte Nadeln aus, welche bei  $109-110^\circ$  schmolzen und in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig, Schwefelkohlenstoff und Chloroform leicht, in Wasser und Petroleumäther schwieriger löslich waren.

Die Verbrennungen führten zu folgenden Werthen:

	I	II	III	Berechnet
C	56.80	56.89	—	56.76 pCt.
H	3.24	3.11	—	2.70 -
N	—	—	19.23	18.92 -

Die berechneten Zahlen entsprechen der Formel  $C_7H_4N_2O_2$ , welche sich von der Formel des Ausgangsproductes,  $C_7H_6N_2O_3$ , durch den Mindergehalt der Elemente  $H_2O$  unterscheidet. Wenn der Wasseraustritt nach Maassgabe des Schemas:



stattgefunden hat, so muss *o*-Nitrobenzonnitril entstanden sein; und in der That stimmt die vorliegende Substanz nach der Beschreibung mit dem Nitril überein, welches Baerthlein <sup>1)</sup> durch Entwässern von *o*-Nitrobenzamid gewann.

Die gleiche Verbindung bildet sich übrigens, wenn man die Einwirkung von Acetanhydrid ohne Zugabe von Natriumacetat vor sich gehen lässt; im letzteren Fall konnten aus den Mutterlaugen vom Nitrobenzonnitril niedriger schmelzende Krystallfractionen gewonnen werden; ob darin unreine Substanz oder vielleicht die erwartete Acetylverbindung vorliegt, bleibt zu untersuchen.

Reduction des Nitrosomethylnitrobenzols. Durch Einwirkung von Natriumamalgam liessen sich bis jetzt keine fassbaren Verbindungen (ausser Ammoniak) erhalten. Wohl aber lieferte die Behandlung des Nitrosomethylnitrobenzols mit Schwefelammonium

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 1713.

glatt und leicht ein gut definiertes Reductionsproduct; es genügt, die Nitrosoverbindung mit starkem Schwefelammonium zu erwärmen, bis die bald eintretende Reaction aufgehört hat, und dann zu kochen, bis der Ueberschuss des Ammoniumsulfids verjagt ist, und der ausgeschiedene Schwefel sich zu compacten Massen vereint hat <sup>1)</sup>. Aus der heiss filtrirten Flüssigkeit scheiden sich beim Erkalten farblose, flache, glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 132—133° ab, welche in Alkohol, Aether, Eisessig und Schwefelkohlenstoff leicht, in kaltem Wasser, Benzol und Petroleumäther schwer löslich sind. Die Substanz sublimirt langsam bereits auf dem Wasserbade in glänzenden Nadeln. Die Ergebnisse der Analyse lassen erkennen, dass bei der Reduction die Nitro- in die Amidogruppe übergegangen, mithin Nitrosomethyl-*o*-amidobenzol,  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2\text{NO}$ , entstanden ist.

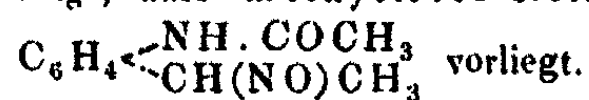
	I	II	III	Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$
C	62.15	61.58	—	61.76 pCt.
H	5.94	6.04	—	5.88 -
N	—	—	20.74	20.59 -

Die Substanz löst sich leicht in Säuren. Ausserdem besitzt sie die Fähigkeit sich mit kaustischen Alkalien zu verbinden und verliert, wie das Nitrosomethylnitrobenzol, diese Eigenschaft, wenn man einen Alkylrest in die Methylnitrosogruppe  $\text{CH}_2 \cdot \text{NO}$  einführt. Zur Methylierung werden 0.8 Theile der Amidoverbindung mit (2) Jodmethyl, (1) Kalihydrat und (5) Methylalkohol in derselben Weise, wie es beim Nitrosomethylnitrokörper angegeben ist, behandelt; das mit den Wasserdämpfen übergehende, eigenthümlich riechende, schwach gelbliche Oel bleibt (wenigstens bei Zimmertemperatur) flüssig. Es ist eine deutlich ausgesprochene Base; ihr in concentrirter Salzsäure schwer lösliches, in kurzen, dicken, schief abgestumpften Prismen oder rhomboëderähnlichen Krystallen auftretendes Chlorhydrat ergab im Vacuum getrocknet einen Chlorgehalt von 19.21 pCt.; es berechnen sich 19.03 pCt. Chlor für die Formel  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{HCl}$ , so dass mithin das Oel als methylieres Nitrosomethyl-*o*-amidobenzol,  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{NO})\text{CH}_3$ , angesprochen werden kann.

Die Zusammensetzung des methylieren Productes wurde ferner durch die Analyse seiner Acetylverbindung controllirt. Letztere zu erhalten, braucht man das Oel nur 1 Minute mit der 10fachen Menge Essigsäureanhydrid zu erhitzen und dann die Masse mit siedendem Wasser zu lösen. Nach dem Erkalten scheiden sich farblose, flache, rechteckige Säulen aus, welche, in den üblichen Lösungsmitteln leicht

<sup>1)</sup> Während des Kochens nimmt man einen eigenthümlichen, süßlichen Geruch wahr, welcher auch bei anscheinend reinem Ausgangsmaterial auftritt und daher wahrscheinlich durch einen in einer Nebenreaction gebildeten Körper veranlasst wird.

löslich, bei 109° schmelzen. Ein Blick auf die folgenden Zahlen zeigt, dass methyliertes Nitrosomethyl-*o*-acetamidobenzol,



	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2$
C	62.36	62.50 pCt.
H	6.63	6.25 -

Die Substanz löst sich weder in Säuren noch in Alkalien.

Lässt man Essigsäureanhydrid (10 Theile) auf Nitrosomethylamidobenzol (1 Theil) selber 2—3 Minuten einwirken, so scheiden sich aus der erkaltenden wässrigen Lösung des Reaktionsgemisches breite, schief abgestumpfte Nadeln vom Schmelzpunkt 127.5—128.5° ab, welche leicht von den üblichen Lösungsmitteln, schwieriger von Petroleumäther und kaltem Wasser aufgenommen werden. Die neue Substanz ist ein Diacetylproduct, wie aus nachstehender Zusammenstellung erhellt.

	Gefunden	Berechnet für	
		$\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{O}(\text{COCH}_3)_2$	$\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2\text{O}(\text{COCH}_3)$
C	59.91	60.00	60.67 pCt.
H	5.81	5.45	5.62 -
N	13.27	12.73	15.73 -

In den Mutterlaugen des Diacetylkörpers scheint eine zweite und zwar in Säuren unlösliche, in fixem Alkali lösliche Verbindung enthalten zu sein. Das Diacetylproduct dagegen ist weder in Alkali noch in Säure löslich; darnach könnte man annehmen, dass sowohl das bewegliche Wasserstoffatom der Gruppe  $\text{CH}_2\text{NO}$  wie ein Wasserstoff der Amidogruppe durch je ein Acetyl ersetzt ist, dass also dem bei 127.5

128.5° schmelzenden Körper die Formel  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{NH} \cdot \text{COCH}_3 \\ \text{CH}(\text{NO})\text{COCH}_3 \end{array}$  zukommt. Von einer Verbindung, welche beide Acetylgruppen am Stickstoff der Amidogruppe gebunden enthielte, also nach der Formel  $\text{NO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{COCH}_3)_2$  constituirt wäre, müsste man erwarten, dass sie sich in Alkali löst, da das bewegliche Wasserstoffatom des Complexes  $\text{CH}_2\text{NO}$  noch intact ist. Letztere Auffassung hat aber auch insofern geringere Wahrscheinlichkeit, als bei der Acetylierung des methylierten Nitrosomethylamidobenzols, d. h. der Verbindung, in welcher ein Wasserstoff der  $(\text{CH}_2\text{NO})$ -Gruppe bereits (durch Methyl) ersetzt ist, wie wir vorhin sahen, nicht zwei, sondern ein Acetyl aufgenommen wird. Zur endgültigen Entscheidung über die Constitution der Diacetylverbindung bedarf es indess weiterer Versuche.

Nachzuweisen, dass ein Wasserstoffatom des Complexes  $\text{CH}_2\text{NO}$  in einer der vorstehend beschriebenen Verbindungen durch Acetyl

ersetzt zu werden vermag, ist aber deshalb von Bedeutung, weil damit auf Anwesenheit eines Hydroxyls in dem Complex  $\text{CH}_2\text{NO}$  geschlossen werden könnte; im Vorhergehenden wurde Letzterer stets Nitrosomethyl genannt und  $^1(\text{CH}_2 \cdot \text{NO})$  formulirt, weil sich unsere Verbindung  $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$  (Nitrosomethylnitrobenzol) anderen, eingehend untersuchten Nitrosokörpern im Verhalten an die Seite stellte <sup>1)</sup>. Wird aber die Gegenwart eines Hydroxyls im Complex  $\text{CH}_2\text{NO}$  dargethan und construirt man ihn:  $^1[\text{CH}:\text{N}(\text{OH})]$ , so haben wir es nicht mit Nitroso-, sondern mit Oximidverbindungen <sup>2)</sup> zu thun. Für die Entscheidung dieser Frage werden sich hoffentlich auch die in vorliegender Abhandlung beschriebenen methylylirten Nitrosomethylkörper verwerthen lassen, insofern sich es sich bei ihnen darum handelt, ob das eingeführte Methyl an Stickstoff oder an Kohlenstoff gebunden ist.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

#### 434. S. Gabriel: Darstellung von *p*-Nitrophenyllessigsäure.

[Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium CCCCLXXII.]

Radziszewski <sup>3)</sup> hielt das Product, welches durch Nitriren der Phenyllessigsäure gewonnen wird und bei  $114^\circ$  schmilzt, für *p*-Nitrophenyllessigsäure. Bald nachdem von Baeyer <sup>4)</sup> die Anwesenheit der Orthoverbindung in jenem Nitroproduct durch Ueberführung in Oxindol, das Anhydrid der *o*-Amidophenyllessigsäure, dargethan war, zeigte Maxwell <sup>5)</sup>, dass ein Gemisch von Para- und Orthosäure vorliegt, indem er bei der Oxydation *p*- und *o*-Nitrobenzoesäure auffand und constatirte, dass Gemenge der beiden Nitrophenyllessigsäuren bestimmte Schmelzpunkte besitzen. Ihm gelang es ferner, reine *p*-Nitrophenyllessigsäure (Schmelzpunkt  $151^{0,5} - 152^\circ$ ) aus jenem Gemisch zu isoliren, indem er es in die Methyläther überführte, von denen die *p*-Verbindung die schwerer lösliche ist, während Bedson <sup>6)</sup> sich zu demselben Zwecke des schwerlöslichen Barytsalzes der Parasäure bediente.

Die Verseifung des Methyläthers erheischt aber grosse Vorsicht, und die aus dem Barytsalz abgeschiedene Säure muss noch durch

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 881.

<sup>2)</sup> Cfr. Meyer und Züblin, diese Berichte XI, 321.

<sup>3)</sup> Diese Berichte II, 209; III, 648.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XI, 682; XII, 1764.

<sup>5)</sup> Diese Berichte XII, 1764.

<sup>6)</sup> Diese Berichte XIII, 574.

Umkristallisiren gereinigt werden; ich suchte daher, als ich grösserer Mengen der *p*-Nitrosäure bedurfte, nach einem bequemen Verfahren und glaube es in folgendem gefunden zu haben.

Wenn man 1 Theil Cyanbenzyl (Siedepunkt 229°; aus Cyankalium und Benzylchlorid) in etwa 9 Theilen rauchender Salpetersäure unter Abkühlung einträgt und dann in etwa 40 Theile Wasser eingiesst, so erhält man eine bald erstarrende Emulsion, welche abfiltrirt und einmal aus kochendem Alkohol umkristallisirt derbe, farblose Nadeln (ca. 0,6 Theile) vom Schmelzpunkt 116° liefert.

In den alkoholischen Mutterlaugen sind ungefähr 0,4 Theile weniger gut krystallisirender Substanz enthalten.

Der bei 116° schmelzende Körper ist mit Radziszewski's<sup>1)</sup> Nitrobenzylecyanid (Nitril der Nitrophenylelessigsäure) (Schmelzpunkt 114°) identisch, und zwar liegt die Paraverbindung vor, wie aus folgenden Umsetzungen erhellt.

Wird der Nitrokörper mit einem grossen Ueberschuss von rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr bei 100° einige Stunden digerirt, so erstarrt der Rohrinhalt nach dem Erkalten zu einem Krystallbrei von *p*-Nitrophenylelessigsäure (Schmelzp. 149—152°).

Man kann die Umwandlung des Cyanids in die Carbonsäure auch in zwei Phasen verlaufen lassen: erhitzt man eine Lösung des Nitrobenzylecyanids in ca. 10 Volumina concentrirter Schwefelsäure kurze Zeit auf 100° und giesst sie nach dem Erkalten in Wasser, so erhält man eine krystallinische Fällung, welche aus heissem Alkohol, worin sie mässig löslich ist, in langen Prismen vom Schmelzpunkt 190—192° anschießt und *p*-Nitrophenylacetamid,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ , darstellt; wird dies am Rückflusskühler mit rauchender Salzsäure solange gekocht, bis eine Probe, nachdem sie beim Erkalten erstarrt ist, sich beim Uebersättigen mit Ammoniak völlig löst, so ist die Ueberführung in *p*-Nitrophenylelessigsäure vollendet.

Durch Reduction wird daraus die, wie auch Bedson angiebt, bei 199—200° schmelzende *p*-Amidophenylelessigsäure erhalten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte III, 198.



435. V. Merz und W. Weith: Ueber die Darstellung von Aminen aus Phenolen und Alkoholen.

(Eingegangen am 21. Oktober; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wir haben in diesen Berichten XIII, 1300 mitgeteilt, dass  $\beta$ -Naphthol und Chlorzink-Ammoniak beim Erhitzen, unter Bildung von nur wenig primärem aber viel secundärem Naphtylamin, auf einander einwirken.

Auch beim anhaltenden Erhitzen von  $\beta$ -Naphthol (oder  $\alpha$ -Naphthol) und Ammoniak allein entsteht, wie anderenorts<sup>1)</sup> gefunden worden ist, Naphtylamin — indessen auch so nicht ausschliesslich, sondern mit secundärem Amin vermischt.

Es lag nun nahe zu untersuchen, ob die Bildung von Dinaphtylamin nicht vollständig durch diejenige eines Naphtalids aufgehoben werden kann, was vielleicht so zu erreichen war, dass man auf das  $\beta$ -Naphthol an Stelle des Ammoniaks ein Säureamid oder aber eine Mischung einwirken liess, welche in erster Linie ein solches Amid liefern muss.

Diese Annahme trifft indessen, wie von Hrn. A. Calm ausgeführte Versuche zeigen, nur theilweise zu.

Werden nämlich  $\beta$ -Naphthol und überschüssiges Ammoniumacetat (aus Salmiak und Natriumacetat) 8—10 Stunden auf 270—280° erhitzt, so entsteht sehr viel  $\beta$ -Acetnaphtalid, aber auch freies  $\beta$ -Naphtylamin sowie, obschon spärlich,  $\beta$ -Dinaphtylamin. — Bei Mitwirkung von Eisessig tritt das Dinaphtylamin noch mehr zurück, überdies verschwindet schliesslich beinahe alles freie Monamin und wird dann ausser dem secundären Amin so zu sagen nur  $\beta$ -Acetnaphtalid erhalten.

Chlorzink (evtl. eine Mischung von Zinkacetat und Salmiak) influirt auf die Reaktion in unerwünschter Weise resp. entsteht mehr  $\beta$ -Dinaphtylamin.

Das  $\beta$ -Acetnaphtalid wird auch durch sehr verdünnte, siedende Schwefelsäure oder Salzsäure leicht zersetzt, wesshalb die Ausscheidung des  $\beta$ -Naphtylamins keine Schwierigkeiten macht.

Ausbeute an  $\beta$ -Mononaphtylamin bis über 70 pCt., gleichzeitig an  $\beta$ -Dinaphtylamin gegen 15 pCt. vom Gewicht des angewandten  $\beta$ -Naphthols.

Wir erwähnen noch, dass bei andern Versuchen mit  $\beta$ -Naphthol nicht Ammoniumacetat, sondern Acetamid entweder allein oder zusammen mit Essigsäure angewandt worden ist, aber die Ergebnisse blieben nahezu gleich.

<sup>1)</sup> Patent der badischen Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. S. u. a. diese Berichte XI, 1589.

Ueberdies hat sich gezeigt, dass beim Erhitzen einer Mischung des  $\beta$ -Acetnaphtalids mit  $\beta$ -Naphtol ebenfalls  $\beta$ -Dinaphtylamin, obschon nur in sehr geringer Menge, und daneben freie Essigsäure entsteht.

Das  $\alpha$ -Naphtol reagiert mit dem Ammoniumacetat allein oder mit einer Mischung von Acetat und Eisessig zwar ähnlich wie das  $\beta$ -Isomere, aber doch nicht ganz so vollständig. Die Ausbeute an  $\alpha$ -Naphtylamin ist daher etwas geringer.

Weitere Versuche, welche wir Hrn. G. Benz verdanken, ergeben, dass auch beim Erhitzen von  $\beta$ -Naphtol mit reichlich überschüssigem und zwar noch wasserhaltigem Chlorcalcium-Ammoniak (etwa die vierfache Menge) während 8—10 Stunden auf 260—280° sehr viel primäres und nur wenig secundäres Naphtylamin entsteht. Durch Einwirkung von überhitztem Wasserdampf auf die Reaktionsmasse geht das  $\beta$ -Mononaphtylamin rasch über und ist es meistens ohne weiteres nahezu rein. Doch scheint die Ausbeute an primärem Amin, wenn die sonst sehr fördernde Destillation unterbleibt, um etwas grösser auszufallen.

Erhalten:  $\beta$ -Mononaphtylamin 70—75,  $\beta$ -Dinaphtylamin 12—15 pCt. vom Gewicht des benutzten  $\beta$ -Naphtols.

Bei Anwendung von wasserfreiem Chlorcalcium-Ammoniak bildet sich mehr secundäres Amin. Der letztere Körper entsteht auch direct aus dem primären Amin, wenn es nur allein mit Chlorcalcium, mehrere Stunden lang, auf 260—280° erhitzt wird.

Beiläufig sei hier erwähnt, dass man das  $\beta$ -Dinaphtylamin durch Erhitzen einer Mischung von  $\beta$ -Naphtol und Chlorzink-Ammoniak während 8 oder 10 Stunden auf 280—300° in beliebiger Menge darstellen kann. Häufig ist alles  $\beta$ -Naphtol verschwunden. Das Produkt der Reaktion besteht, abgesehen von etwas primärem Amin sowie färbender Substanz, nur aus  $\beta$ -Dinaphtylamin, welches sich sehr leicht reinigen lässt.

Auch das  $\alpha$ -Naphtol geht beim Erhitzen mit Chlorcalcium-Ammoniak sehr reichlich in primäres, mit Chlorzink-Ammoniak in secundäres Amin über. Leider gelingt die Reindarstellung des letztern nur schwierig.

Hr. E. Friedländer hat das Verhalten sowohl des  $\alpha$ - wie des  $\beta$ -Naphtols zu Chlorcalcium-Anilin und Chlorcalcium-*p*-Toluidin bei höherer Temperatur (260—280°) untersucht.

Das  $\alpha$ -Naphtol lieferte die schon in anderer Weise dargestellten Verbindungen Phenyl- $\alpha$ -Naphtylamin, sowie *p*-Tolyl- $\alpha$ -Naphtylamin. Mittelmässige Ausbeute. Dagegen wurde nahezu die theoretische Menge an Phenyl-, sowie an *p*-Tolyl- $\beta$ -Naphtylamin erhalten.

Das letztere, welches noch nicht beschrieben worden ist, bildet einen festen, krystallinischen Körper, wird von kaltem Alkohol, Ligroin u. s. w. nur mässig, dagegegen von den heissen Flüssigkeiten

leicht gelöst und schießt daraus beim Erkalten in weissen, lebhaft glänzenden Blättchen an. Schmp. 102—103°. Bei hoher Temperatur geht das *p*-Tolyl- $\beta$ -naphtylamin so gut wie unverändert über.

Wie vorläufige Versuche des Hrn. Dr. Walder zeigen, wird auch das  $\beta$ -Dinaphtol<sup>1)</sup> durch Chlorzink - Anilin in Reaktion gezogen — aber schwieriger wie das uncondensirte Naphtol, und es entstehen krystallisirte Produkte.

Beim Erhitzen von Phenol mit Anilin-Chlorzink auf 250—260° entsteht, wie s. Z. (l. c.) angegeben worden ist, in erheblicher Menge Diphenylamin.

Hr. C. Buch hat bei nahezu derselben Temperatur auf Phenol Chlorzink-*p*-Toluidin und andererseits auf *p*-Kresol Chlorzink - Anilin einwirken lassen. Beide Mischungen lieferten das zuerst von Hofmann beschriebene Phenyl-*p*-Tolylamin. Schmelzpunkt zu 87° sowie alle andern Eigenschaften gleich.

Das Phenyl-*p*-Tolylamin ist ausserdem durch Erhitzen einer Mischung von *p*-Kresol, Anilin und dreifach Chlorantimon erhalten worden. Dabei hatte sich auch Diphenylamin gebildet, was, da die Antimonverbindung partiell reducirt worden war, nicht überraschen kann.

Durch Einwirkung von Chlorzink - Ammoniak auf *p*-Kresol bei circa 300°, erhielt Hr. Buch *p*-Toluidin (Schmp. 45°; derjenige der Acetylverbindung 147°) und zudem einen Körper, welcher erst bei 165° schmilzt und möglicher Weise ein Tritolylamin ist

Die gleiche Substanz entstand auch beim Erhitzen von *p*-Kresol mit Chlorzink-*p*-Toluidin.

Weitere Versuche mit Resorcin und Amylalkohol hat auf unsere Veranlassung Hr. Calm ausgeführt.

Das Resorcin geht durch Chlorcalcium-Anilin bei 260—280° glatt über in das *m*-Oxydiphenylamin: 
$$\text{N} \begin{array}{l} \nearrow \text{C}_6\text{H}_5 \\ \vdots \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} \\ \searrow \text{H} \end{array}$$

Behandelt man das Produkt der Reaktion mit überhitztem Wasserdampf, so destillirt die Oxyverbindung als ein noch röthliches Oel über; sie erstarrt bald zu einer krystallinischen Masse, welche sich in verschiedener Weise, u. a. durch Umkrystallisiren aus vielem heissen Wasser rein erhalten lässt.

<sup>1)</sup> Dieser Körper, dessen zuerst Dianin (diese Berichte VI, 1252) gedenkt, lässt sich durch Erhitzen des  $\beta$ -Naphtols mit Eisenchlorid speciell in ätherischer Lösung relativ leicht erhalten.

Die am  $\beta$ -Dinaphtol beobachteten Eigenschaften stimmen zu den Angaben von Dianin. Schmp. 217°.

Durch Zinkstaub wird das  $\beta$ -Dinaphtol zu  $\alpha$ -Dinaphtol (Schmp. 154°) reducirt, wornach es ein zweifach hydroxylirtes  $\alpha$ -Dinaphtol sein muss. Seine ausführliche Untersuchung ist im Gange.



erhitzt, so entsteht in sehr grossen Mengen ein Körper, welcher, nach der Zusammensetzung sowie den Eigenschaften, das gewöhnliche Amylanilin sein muss.

Das schon fertig gebildete Amylanilin (aus Salzsäure-Anilin und Amylalkohol) ging durch ein mehrstündiges Erhitzen mit Chlorzink nicht oder wenigstens noch nicht fassbar in primäres Amin über.

Dadurch wird auch sehr wahrscheinlich gemacht, dass das Amido-amylobenzol aus dem Amylalkohol und Chlorzink-Anilin nicht erst in zweiter Linie aus zuvor gebildetem Amylanilin, sondern unmittelbar entsteht — d. h. so, dass Wasserstoff am Kohlenstoff des Anilins direkt durch Amyl ersetzt wird.

Der Amylalkohol reagirt ebenfalls mit dem Chlorzink-Ammoniak. (Intensive Reaktion bei der Pseudocyanürprobe.)

Aehnlich wie der Amylalkohol verhalten sich wahrscheinlich gleichfalls andere Alkohole, vielleicht sogar die Dialkyloxyde; überdies sollen bei den einschlägigen Versuchen auch die sekundären und tertiären Amine mit in Betracht gezogen werden.

Wir haben die hier gemachten Mittheilungen, trotz ihrer Unvollständigkeit, nicht länger zurückhalten wollen, weil die Untersuchung über den unmittelbaren Ersatz des Sauerstoffs in Phenolen und Alkoholen (sowie Dialkyloxyden) durch stickstoffhaltige Radikale voraussichtlich noch geraume Zeit in Anspruch nehmen wird und wir dieses Gebiet uns weiter vorzubehalten wünschen.

Zürich, Universitätslaboratorium, August 1881.

#### 436. Oscar Jacobsen: Ueber die Metatoluylsäure und ihre Derivate.

[Mittheilung aus dem chem. Univ.-Laboratorium zu Rostock.]

(Eingegangen am 22. October; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch die Absicht, die bisher nicht bekannte symmetrische Oxytoluylsäure zu gewinnen, wurde ich in die Lage gebracht, mir völlig reine Metatoluylsäure verschaffen zu müssen, und da diese reine Säure bisher in grösserer Menge nicht dargestellt wurde, habe ich sie mit einigen ihrer näheren Derivate einer eingehenderen Untersuchung unterzogen, deren Resultate ich hier zusammenstelle.

Mehr oder minder reine Metatoluylsäure, oder Säuren, die wenigstens für solche gehalten wurden, sind bereits nach folgenden Methoden gewonnen worden:

1. Oxydation des Theerxylols. Nachdem Schepper<sup>1)</sup> durch partielle Oxydation des Rohxylols mittelst Salpetersäure die Paratoluylsäure (Schmelzp. 176—177°) erhalten hatte, wurde Ahrens<sup>2)</sup> durch ganz dasselbe Verfahren wesentlich zu einer viel niedriger (zwischen 72 und 90°) schmelzenden Säure geführt, welche, so lange man später das Rohxylol nur für ein Gemenge von Para- und Metaxylol hielt, als wesentlich aus Metatoluylsäure bestehend angesehen werden musste.

Tawildarow<sup>3)</sup> erhielt durch Oxydation käuflichen Xylols eine schon bei 85° schmelzende Säure, die er Pseudotoluylsäure nannte, aber für identisch hielt mit Ahrens' Isotoluylsäure aus Bromtoluylsäure.

Brückner<sup>4)</sup> oxydirte durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure gereinigtes Rohxylol, indem er es längere Zeit mit verdünnter Salpetersäure auf 130—150° erhitzte. Er gewann so Metatoluylsäure, die bei 105—106° schmolz.

Ador und Rilliet<sup>5)</sup> oxydirten nach derselben Methode Metaxylol, welches aus metaxylolschwefelsaurem Natrium abgeschieden war. Die bei 85—110° schmelzende Säure wurde in Aethyläther übergeführt. Der bei 224.5—226.5° siedende Hauptantheil des Aethers gab bei 105° schmelzende Metatoluylsäure.

2. Reduktion einer Bromtoluylsäure. Von den beiden Bromtoluylsäuren, welche Ahrens<sup>6)</sup> durch Oxydation eines bei 200 bis 208° siedenden Bromxylols mittelst Chromsäure erhielt, lieferte die bei 205—206° schmelzende sogenannte Parabromtoluylsäure mit Natriumamalgam die „Isotoluylsäure“ (Schmelzp. 90—93°), welche bei weiterer Oxydation in Isophtalsäure übergeführt wurde.

3. Aus rohem Monobromtoluol und Chlorkohlensäureäther gewann Wurtz<sup>7)</sup> neben Paratoluylsäure eine bei 90° schmelzende Isotoluylsäure, die er für identisch mit der von Ahrens dargestellten erklärte.

4. Aus festem Bromnitrotoluol erhielt v. Richter<sup>8)</sup> durch seine Cyankaliumreaktion Metatoluylsäure, deren reinste Antheile bei 108—109° schmolzen und reine Isophtalsäure lieferten.

5. Aus Uvitinsäure, die aus Brenztraubensäure gewonnen worden war, stellte Böttinger<sup>9)</sup> durch Erhitzen mit Kalk Meta-

<sup>1)</sup> Zeitschrift für Chemie 1865, 212; 1866, 19.

<sup>2)</sup> Ebendasselbst 1869, 102.

<sup>3)</sup> Ebendasselbst 1870, 419.

<sup>4)</sup> Diese Berichte IX, 406.

<sup>5)</sup> Diese Berichte XII, 2800.

<sup>6)</sup> Zeitschrift für Chemie 1869, 106.

<sup>7)</sup> Comptes rendues 70, 350.

<sup>8)</sup> Diese Berichte V, 425; VIII, 1420.

<sup>9)</sup> Ann. Chem. Pharm. 168, 253.

toluylsäure dar, deren Schmelzpunkt anfangs bei 105 — 106°, nach zweimaliger Sublimation bei 109—110° lag.

6. Aus Metatolylsenföhl erhielten Weith und Landolt<sup>1)</sup> durch Entschweflung mit Kupfer und Ueberhitzen des Nitrils mit Salzsäure die Metatolylsäure mit dem Schmelzpunkt 109.5°. Ein nach partieller Oxydation mit Chromsäure unangegriffen gebliebener Antheil dieser Säure schmolz bei 111.5°.

Für die Darstellung grösserer Mengen Metatolylsäure, wie ich deren bedurfte, konnte als Ausgangsmaterial nur Theerxylol in Betracht kommen. Ich stellte daraus auf dem früher angegebenen Wege angenähert reine, krystallisirte Metaxylolschwefelsäure und aus dieser völlig reines  $\alpha$ -Metaxylolsulfamid dar. Mehr als 900 g dieses Amids wurden dann durch Kaliumpermanganat zu Sulfamintolylsäure (vgl. diese Berichte XI, 896) oxydirt und diese aus ihrem umkrystallisirten Baryumsalz wieder abgeschiedene Säure durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 230° zerlegt. (Bei 210 — 215° erfolgt die Spaltung nur sehr langsam und unvollständig, wenn man nicht eine unverhältnissmässig grosse Menge Salzsäure anwendet.)

Die entstandene Metatolylsäure wurde mit Wasserdämpfen destillirt. Die ersten und letzten Antheile des Destillats lieferten die Säure vom gleichen Schmelzpunkt 109.5—110°. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren des Calciumsalzes liess sich dieser Schmelzpunkt nur um etwa 0.5° erhöhen. Nach der letzten fraktionirten Krystallisation des Calciumsalzes schmolz die aus den zu allererst und den zu allerletzt krystallisirenden Antheilen abgeschiedene Säure übereinstimmend genau bei 110.5°. <sup>2)</sup> Dieser Schmelzpunkt erwies sich auch als völlig constant beim fraktionirten Krystallisiren der freien Säure aus warmem Wasser; er ist somit der Schmelzpunkt der chemisch reinen Metatolylsäure.

Die Säure schmilzt übrigens schon unter siedendem Wasser, so dass sie aus concentrirten Salzlösungen in Siedhitze durch Salzsäure zunächst ölig abgeschieden wird. Die aus weniger concentrirten, warmen Lösungen krystallinisch abgeschiedene Säure bildet nach dem Trocknen ein grobkörniges Pulver, welches aus wohlausgebildeten, kurzen, derben, durchsichtigen Krystallen besteht. Bei langsamerer Ausscheidung in der Wärme reihen sich diese derben Krystalle zu grösseren, nadelartigen Gebilden an einander, und wenn die Ausscheidung aus sehr verdünnter Lösung erst in niedriger Temperatur stattfindet, so besteht die Säure aus langen, feinen Nadeln. In allen Fällen ist sie wasserfrei.

<sup>1)</sup> Diese Berichte VIII, 720.

<sup>2)</sup> Quecksilberfaden, wie bei allen folgenden Temperaturbestimmungen, ganz eintauchend.

Sie lässt sich bei einer nicht weit über ihrem Schmelzpunkt liegenden Temperatur in Nadeln sublimiren, siedet bei  $263^{\circ}$  und ist ohne die geringste Zersetzung destillirbar.

In Alkohol und Aether ist sie sehr leicht löslich. Die Löslichkeit in Wasser nimmt mit steigender Temperatur rasch zu. Bei  $15^{\circ}$  braucht die Säure 1170 Theile, bei  $100^{\circ}$  nicht ganz 60 Theile Wasser zur Lösung.

Wie der gefundene Schmelzpunkt zeigt, sind die Metatoluylsäuren von v. Richter, Böttinger und Weith und Landolt rein, oder doch fast völlig rein gewesen. Diejenigen von Brückner und Ador und Rilliet müssen mit geringen Mengen von Isomeren verunreinigt gewesen sein.

Für die von Ahrens aus seiner „Parabromtoluylsäure“ erhaltenen „Isotoluylsäure“ hat Ramsay<sup>1)</sup> nachgewiesen, dass sie ein Gemenge von Meta- mit etwas Paratoluylsäure war.

Die von Wurtz aus rohem Monobromtoluol dargestellte, niedriger schmelzende Säure muss, wie schon von Fittig hervorgehoben wurde, etwas verunreinigte Orthotoluylsäure gewesen sein.

Ebenso aber muss die von Tawildarow bei der Oxydation des Rohxylols erhaltene „Pseudotoluylsäure“, sowie die niedrig schmelzende Säure, welche Ahrens auf demselben Wege erhielt, ihrer Entstehungsweise nach nicht unreine Metatoluylsäure, sondern wesentlich Orthotoluylsäure gewesen sein. Ihre Entstehung erklärt sich aus dem später von mir nachgewiesenen Vorkommen des Orthoxylols im Theeröl.

Dass endlich Ahrens auf demselben Wege zu einer bei  $72$  bis  $90^{\circ}$  schmelzenden unreinen Orthotoluylsäure geführt wurde, findet seine Erklärung in der Thatsache, dass im Rohxylol bald grosse Mengen von Orthoxylol neben verschwindend kleinen von Paraxylol vorhanden sind, bald umgekehrt die Menge des letzteren diejenige des Orthoxylols sehr weit übertrifft.

Metatoluylsaures Calcium,  $(C_8H_7O_2)_2Ca + 3H_2O$ , krystallisirt ausgezeichnet schön in büschelförmig vereinigten, oft mehr als fingerlangen, flachen, seideglänzenden Nadeln.

Bei  $15 - 20^{\circ}$  lufttrocken gewordenes Salz verlor bei  $140^{\circ}$  14.86 pCt. Wasser, in einem zweiten Versuch bei  $10 - 12^{\circ}$  lufttrocken gewordenes 14.78 pCt. Das bei  $20 - 30^{\circ}$  aus seiner Lösung ausgeschiedene Salz war von dem zwischen  $0^{\circ}$  und  $10^{\circ}$  krystallisirten in Aussehen und Wassergehalt (gefunden 14.86 und 14.80 pCt.) nicht verschieden.

Das Salz krystallisirt also stets mit  $3H_2O$  (berechnet 14.84 pCt.), nicht, wie v. Richter angab, mit  $3\frac{1}{2}H_2O$  (berechnet 16.9 pCt.).

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 168, 257.



Im Vacuum über Schwefelsäure verliert das Salz allmählich vollständig sein Krystallwasser.

100 Theile Wasser lösen bei 15° nur 3.17 Theile, bei 100° 8.2 Theile des krystallisirten Calciumsalzes.

(Das von Ahrens beschriebene „isotoluylsaure Calcium“ war in Wasser so leicht löslich, dass es aus Weingeist krystallisirt werden musste, woraus es sich mit 2H<sub>2</sub>O abschied.)

Metatoluylsaures Baryum, (C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Ba + 2H<sub>2</sub>O, ist weniger leicht löslich, als das Calciumsalz. Es krystallisirt gut in rhombischen Blättern oder Tafeln. Das lufttrockne Salz verlor bei 140° 8.14 und 8.17 pCt. Wasser. Es enthält also, wie schon Richter fand, 2H<sub>2</sub>O (berechnet 8.12 pCt.), nicht 7½H<sub>2</sub>O, wie Böttinger einem mit sehr wenig Substanz ausgeführten Versuch entnahm.

#### Monobrommetatoluylsäuren.

Reine Metatoluylsäure wurde in sehr überschüssigem Brom gelöst, nach 12 Stunden der Ueberschuss des letzteren unter schliesslichem Erwärmen abdunsten gelassen, der Rückstand mit kohlensaurem Calcium in Lösung gebracht und durch Salzsäure wieder gefällt.

Der Niederschlag bestand aus zwei Monobrommetatoluylsäuren und einem sehr kleinen Rest nicht bromirter Säure. Zur Trennung erwiesen sich die Baryumsalze als sehr geeignet.

γ-Brommetatoluylsäure. Das Baryum Salz dieser in sehr überwiegender Menge entstandenen Säure krystallisirt zuerst und ist durch Umkrystallisiren sehr leicht vollständig zu reinigen. Die daraus abgeschiedene Säure bildet einen flockigen, amorphen, auch in heissem Wasser fast unlöslichen Niederschlag. In heissem Alkohol ist sie leicht löslich und krystallisirt daraus bei langsamem Erkalten in sehr kleinen, derben Prismen. Sie schmilzt bei 209°.

Ihr Baryum Salz, (C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>BrO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Ba + 4H<sub>2</sub>O, ist in kaltem Wasser schwer und auch in heissem nur mässig leicht löslich. Es krystallisirt gut in langen, dünnen Blättchen oder grösseren, flachen Prismen.

Das lufttrockene Salz verlor bei 140° 11.24 und 11.32 pCt. Wasser (berechnet 11.30 pCt.).

Zur Ermittlung ihrer Constitution wurde die Säure mit Kaliumhydroxyd geschmolzen. Es resultirte dabei eine in heissem Wasser ziemlich leicht lösliche, in Chloroform fast unlösliche Oxytoluylsäure, die sich aus heisser, wässriger Lösung in nur kleinen Nadeln oder Schuppen ausschied. Sie wurde mit Wasserdämpfen destillirt. Ihr Schmelzpunkt lag dann bei 174°. Durch Eisenchlorid wurde die Lösung der freien Säure nicht gefärbt, die Lösung ihrer Salze hellbraun gefällt. Die Säure war also Orthohomoparaoxybenzoesäure,

und es ergibt sich daraus für die  $\gamma$ -Monobrommetatoluylsäure die  
 Constitution:  $C_6H_3 \cdot CO_2H \cdot CH_3 \cdot Br$ .

$\beta$ -Brommetatoluylsäure. Die letzten Mutterlaugen vom Baryumsalz der vorigen Säure gaben in geringer Menge ein sehr leicht lösliches, nur schwierig und undeutlich in Warzen krystallisirendes Salz, aus welchem eine viel niedriger schmelzende Säure erhalten wurde. Auch das Calciumsalz dieser Säure ist sehr leicht löslich, bildet indess nach mehrmaligem Umkrystallisiren ziemlich lange, büschelförmig vereinigte Nadeln.

Aus der warmen Lösung des Calciumsalzes wurde die Säure als weiche, aus feinen Nadeln bestehende Krystallmasse ausgeschieden.

Sie schmolz zwischen 140 und 145°. Die Menge der Säure war zu gering, um damit die für eine definitive Schmelzpunktbestimmung nöthigen Reinigungsoperationen vornehmen zu können.

Mit Kaliumhydroxyd geschmolzen gab sie eine Oxytoluylsäure, die sich mit Eisenchlorid violettblau färbte und nach der Destillation mit Wasserdämpfen zwischen 147 und 150° schmolz. Diese Säure war somit Parahomosalicylsäure, und der  $\beta$ -Bromtoluylsäure kommt die Formel  $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot CO_2H \cdot Br$  zu.

Durch Oxydation von Monobromxytol, welches bei 200—208° siedete, erhielt Ahrens<sup>1)</sup> zwei Monobromtoluylsäuren, von denen die erste, als Parabromtoluylsäure bezeichnete, bei 205—206° schmolz und ein Baryumsalz mit 4 H<sub>2</sub>O lieferte.

Meine  $\gamma$ -Brommetatoluylsäure stimmt mit derselben so nahe überein, dass an der Identität dieser Säuren nicht zu zweifeln ist.

Die zweite Ahrens'sche Säure schmolz bei 185—190° und kann nicht meine  $\beta$ -Brommetatoluylsäure gewesen sein.

Damit ist zugleich gesagt, dass sie sich überhaupt nicht vom Metaxytol ableitete, denn beim Bromiren von Metaxytol entsteht ausschliesslich das Monobromxytol 1, 3, 4<sup>2)</sup> und durch dessen Oxydation können nur dieselben beiden Brommetatoluylsäuren entstehen, welche ich auch durch die Bromirung der Metatoluylsäure erhielt.

Um bestimmt zu ermitteln, ob sie bei jener Operation beide entstehen, habe ich aus  $\alpha$ -Sulfamid abgeschiedenes Metaxytol in Monobromxytol übergeführt und dies völlig reine Monobrommetaxytol (Siedep. 207°) durch Chromsäure oxydirt. Die entstandene Monobrommetatoluylsäure schmolz bei 209—210° und lieferte das schwer

<sup>1)</sup> Zeitschrift für Chemie 1867, 525; 1869, 106.

<sup>2)</sup> Ich habe dies früher für einen anderen Zweck dargestellt, indem ich grosse Mengen reinen Metaxylols bromirte und das Produkt der Einwirkung von Natrium und Methyljodid auf das so erhaltene Monobromxytol sorgfältigst untersuchte. Es bestand nur aus Pseudocumol, ohne die geringste Spur eines anderen Trimethylbenzols.

lösliche Baryumsalz mit  $4\text{H}_2\text{O}$ , in dessen Mutterlaugen durchaus kein zweites Salz vorhanden war. Ich habe schliesslich die Gesamtmenge der erhaltenen Säure mit Kaliumhydroxyd geschmolzen. Die dabei gebildete Oxytoluylsäure gab mit Eisenchlorid entweder durchaus keine, oder nach längerem Schmelzen eine schwache, rein rothe Färbung. Bei der Oxydation des Monobrommetaxylols entsteht also ausschliesslich die  $\gamma$ -Brommetatoluylsäure (Ahrens' Parabromtoluylsäure).

Meine  $\beta$ -Brommetatoluylsäure muss dagegen identisch sein mit der von v. Richter aus festem Bromnitrotoluol und Cyankalium erhaltenen.

#### Nitrometatoluylsäuren.

Die Metatoluylsäure wurde allwählig in kalt gehaltene rauchende Salpetersäure eingetragen, bis eine Ausscheidung krystallinischer Nitrosäure begann, welche nach einiger Zeit durch Wasserzusatz vollständig gefällt wurde.

Die Säure besass keinen annähernd constanten Schmelzpunkt, war also augenscheinlich keine homogene Substanz. Bei der Krystallisation der Baryumsalze zeigte sich, dass zwei Nitrosäuren entstanden waren, von denen ich die in weit überwiegender Menge vorhandene als  $\alpha$ -Säure bezeichnen will.

Die Calciumsalze eignen sich nicht zur Trennung der beiden Nitrosäuren, wohl aber die Baryumsalze. Wird die Lösung derselben verdampft, so scheidet sich zunächst bei noch grosser Verdünnung das Baryumsalz der  $\beta$ -Säure, erst nach weiterem Verdampfen dasjenige der  $\alpha$ -Säure aus. Nach zwei- bis dreimaligem Umkrystallisiren der Baryumsalze zeigen die daraus abgetrennten Säuren durchaus constante Schmelzpunkte.

#### $\alpha$ -Nitrometatoluylsäure.

Aus der heissen, mässig verdünnten Lösung ihres Baryumsalzes gefällt, bildet sie mikroskopische, derbe Krystalle; bei langsamer Ausscheidung aus sehr verdünnter Lösung wachsen diese zu grösseren, nadelförmigen Gebilden zusammen.

Aus Alkohol, worin die Säure namentlich in der Hitze leicht löslich ist, scheidet sie sich in grösseren, derben, anscheinend monoklinen Prismen ab. Sie schmilzt bei  $219^\circ$ .

Das Baryumsalz,  $[\text{C}_8\text{H}_6(\text{NO}_2)\text{O}_2]_2\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$ , ist in der Kälte einigermassen schwer löslich und krystallisirt aus der erkaltenden Lösung sehr gut in langen, flachen Prismen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte V, 425.

Das Calciumsalz,  $[\text{C}_6\text{H}_6(\text{NO}_2)\text{O}_2]_2\text{Ca} + 4\text{H}_2\text{O}$ , ist in der Kälte ebenfalls nur mässig leicht löslich; es bildet harte, meistens ziemlich dicht verwachsene rechtwinklige Tafeln oder, bei sehr langsamer Ausscheidung, derbere, kurze Prismen, die, wie das Baryumsalz, über Schwefelsäure nicht verwittern.

$\beta$ -Nitrometatoluylsäure entsteht in sehr viel geringerer Menge, als die  $\alpha$ -Säure. Ihr Baryumsalz ist selbst in der Hitze schwer löslich, in der Kälte fast unlöslich; es bildet kleine, flache Nadeln.

Die daraus abgeschiedene Säure schmilzt bei  $182^\circ$ ; sie ist in ihrem Aeussern der  $\alpha$ -Säure sehr ähnlich.

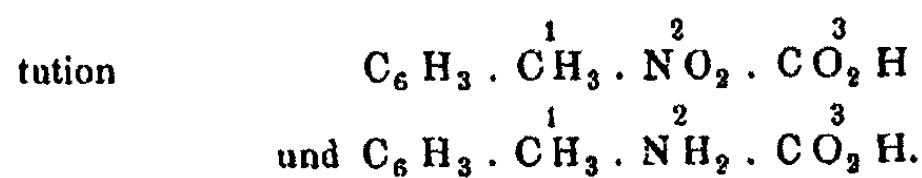
#### Amidometatoluylsäuren.

Die beiden Nitrosäuren wurden mit Zinn und Salzsäure reducirt.  $\alpha$ -Amidometatoluylsäure. In kaltem Wasser sehr wenig, in siedendem ziemlich leicht löslich, sehr leicht in Alkohol und Aether. Sie krystallisirt beim Erkalten der verdünnten wässrigen Lösung ausgezeichnet schön in langen, dünnen, farblosen Blättern. Schmp.  $172^\circ$ .

$\beta$ -Amidometatoluylsäure krystallisirt aus heissem Wasser, worin sie leichter löslich ist, als die  $\alpha$ -Säure, in kleinen, flachen Prismen. Schmp.  $132^\circ$ .

Zur Ermittlung der Constitution der beschriebenen Nitro- und Amidosäuren wurden die letzteren in verdünnter, schwefelsaurer Lösung mit etwas weniger als der berechneten Menge salpetrigsaurem Kalium zum Sieden erhitzt und die entstandenen Oxytoluylsäuren im Dampfstrom abdestillirt.

Aus der bei  $172^\circ$  schmelzenden  $\alpha$ -Amidosäure resultirte hierbei eine Oxytoluylsäure, welche aus heissem Wasser in langen, flachen Nadeln krystallisirte und bei  $163$ – $164^\circ$  schmolz. Ihre Lösung wurde durch Eisenchlorid blau gefärbt. Salzsäure spaltete bei  $210^\circ$  die Säure vollständig in Kohlensäure und Orthokresol, welches in der Kalischmelze ganz reine Salicylsäure lieferte. Die erhaltene Oxytoluylsäure war also die Orthohomosalicylsäure, und es ergiebt sich daraus für die  $\alpha$ -Nitro- und die  $\alpha$ -Amidometatoluylsäure die Consti-



Die bei  $132^\circ$  schmelzende  $\beta$ -Amido-Metatoluylsäure lieferte bei derselben Behandlung eine ebenfalls mit Eisenchlorid sich bläuende Oxytoluylsäure, die aus heissem Wasser in flachen Nadeln krystallisirte. Ihr Schmelzpunkt lag genau bei  $151^\circ$ . Es war also die Parahomo-

salicylsäure, und die  $\beta$ -Derivate der Metatoluylsäure besitzen demnach die Constitution:

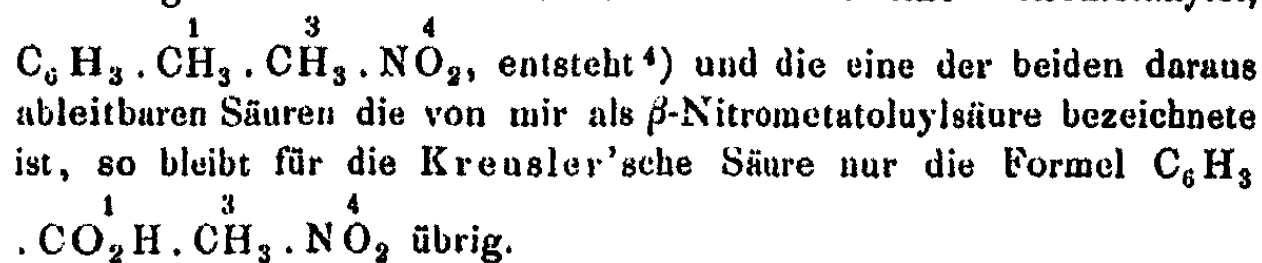


Durch Nitriren eines Toluylsäuregemenges, welches aus Xylol gewonnen war, erhielt Ahrens<sup>1)</sup> drei Nitrotoluylsäuren, deren Schmelzpunkte bei 190°, bei 220° und bei 217—218° lagen. Diejenige dieser drei Säuren, deren Schmelzpunkt bei 220° gefunden wurde, war zweifellos identisch mit meiner  $\alpha$ -Nitrometatoluylsäure (Schmp. 219°) und die einzige, welche sich von der Metatoluylsäure ableitete.

Die bei 190° schmelzende Säure haben schon v. Gerichten und Rössler<sup>2)</sup> mit Sicherheit als Nitroparatoluylsäure identificirt.

Die dritte, bei 217—218° schmelzende Säure von Ahrens war jedenfalls ein Derivat der Orthotoluylsäure.

Für die von Kreuzler durch Oxydation von Nitroxylol mit Chromsäuremischung erhaltene, sogenannte Paranitrotoluylsäure (Schmp. 211°)<sup>3)</sup> macht schon die Art ihrer Gewinnung es höchst wahrscheinlich, dass sie sich vom Metaxylol ableitet. Da nun durch Nitrirung dieses Kohlenwasserstoffs nur das eine Nitrometaxylol,



#### Sulfometatoluylsäuren.

Metatoluylsäure wurde mit der vierfachen Menge Pyroschwefelsäure drei Stunden lang auf 160 bis schliesslich 180° erbitzt. Dabei trat durchaus keine Entwicklung von schwefliger Säure ein, und die Flüssigkeit färbte sich nur wenig. Nach dem Erkalten wurden vorsichtig Eisstückchen hinzugebracht, worauf nach einiger Zeit in der Kälte die entstandene Sulfosäure sich grösstentheils als krümelig krystallinische Masse ausschied. Wurde die Flüssigkeit etwas mehr verdünnt, so krystallisirten statt dessen ziemlich grosse rhombische Tafeln heraus, während die Mutterlauge nun nach Zusatz von etwas concentrirter Schwefelsäure ausschliesslich jene undeutlich krystallisirte Masse gab. Es war danach wahrscheinlich, dass mindestens zwei Sulfosäuren vorlagen. Eine auch nur angenähert vollständige Trennung

<sup>1)</sup> Zeitschrift für Chemie 1869, 108.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XI, 706.

<sup>3)</sup> Zeitschrift für Chemie 1866, 870.

<sup>4)</sup> Harmsen, diese Berichte XIII, 1558.

dieser in Wasser äusserst leicht löslichen Säuren liess sich indess weder an ihnen selbst, noch an ihren Salzen durchführen. Die Baryumsalzlösung trocknet zu einer amorphen, gummiartigen Masse ein; aus der syrupdicken Lösung der Natriumsalze wurden nach längerer Zeit wawellitartige Gruppen haarfeiner Nadeln ausgeschieden; von den ebenfalls sehr leicht löslichen Kupfersalzen bildet das eine blaugrüne, mikroskopische Nadeln, während das zweite garnicht krystallinisch zu werden scheint.

Ich verzichtete somit auf die Isolirung der einzelnen Sulfosäuren und schmolz das Gemenge ihrer Natriumsalze direkt mit Kaliumhydroxyd, um die dabei entstehenden Oxytoluylsäuren näher zu untersuchen.

Von diesen liess sich die eine sehr leicht mit Wasserdämpfen destilliren. Sie krystallisirte aus heissem Wasser in langen, flachen Nadeln, die bei 150—151° schmolzen. Eisenchlorid färbte ihre Lösung violettblau. Durch Erhitzen mit Salzsäure auf 210° wurde ein Kresol abgespalten, welches, anhaltend mit Kaliumhydroxyd geschmolzen, ganz reine Paraoxybenzoësäure lieferte. Die mit Wasserdämpfen verflüchtigte Säure war somit Parahomosalicylsäure, und für eine der Sulfometatoluylsäuren war damit die Constitution  $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot CO_2H$  <sup>1</sup> <sup>3</sup> <sup>4</sup>  $SO_3H$  nachgewiesen.

(Wie ein besonderer Versuch feststellte, ist es diese Sulfosäure, welche aus der schwefelsäurehaltigen Lösung beider Isomeren zuerst in grösseren Tafeln herauskrystallisirt.)

Nachdem die Parahomosalicylsäure mit den Wasserdämpfen übergegangen war, das Destillat sich also mit Eisenchlorid nicht mehr bläute, schied sich aus dem erkaltenden Destillationsrückstand ein krystallinisches Säuregemenge ab, welches sich mit Eisenchlorid roth färbte.

Ein verhältnissmässig sehr kleiner Theil davon, welcher in Wasser erheblich schwerer löslich war, als die Hauptmenge, erwies sich als  $\alpha$ -Oxyisophtalsäure.

Diese wurde nach dem Umkrystallisiren in ihren genau bei 96° schmelzenden Dimethyläther übergeführt und aus diesem ganz rein dargestellt. Sie verdankt ihre Entstehung der Oxydation eines kleinen Theils der Parahomosalicylsäure in der Kalischmelze.

Jene Hauptmenge der mit den Wasserdämpfen nicht verflüchtigten Säure wurde mit Salzsäure auf 210° erhitzt und der kleine Rest der  $\alpha$ -Oxyisophtalsäure auf diese Weise zerstört, während die leichter lösliche Säure dabei nicht angegriffen wurde.

Diese dann mittelst Aether ausgeschüttelte Säure gab ein ausgezeichnet schön krystallisirendes Calciumsalz, aus welchem sie leicht vollständig rein gewonnen werden konnte.

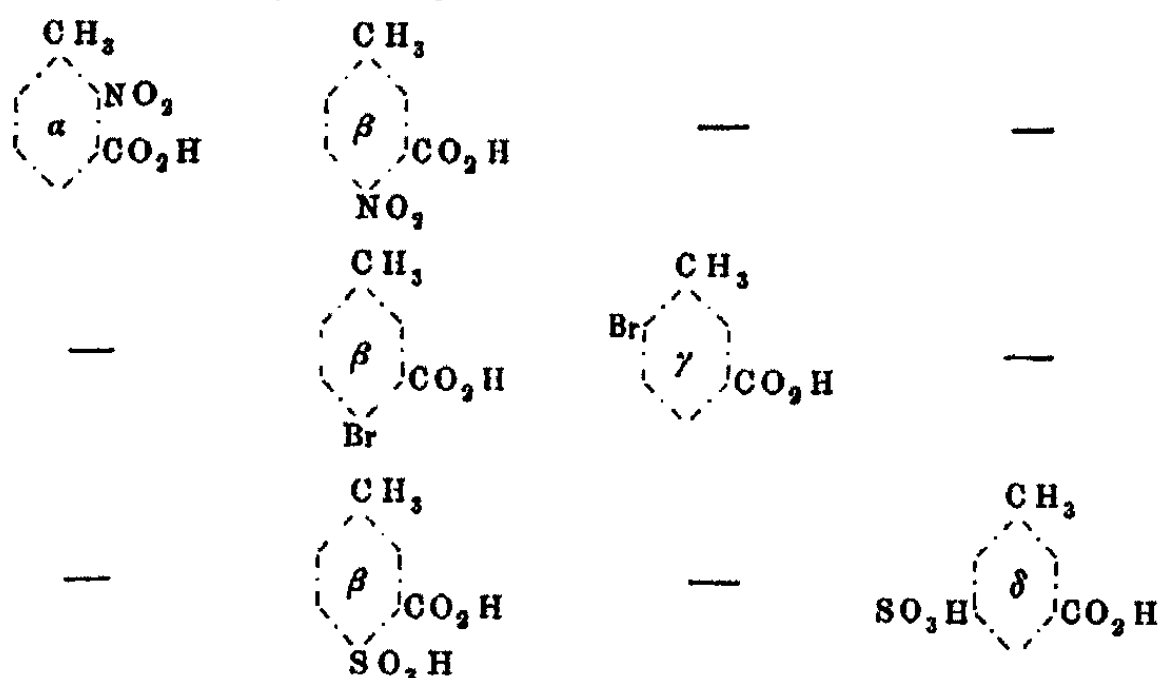
Sie erwies sich als die gesuchte symmetrische Oxytoluylsäure. (Vgl. die folgende Mittheilung.)

Nach diesem Resultat kommt der zweiten Sulfometatoluylsäure die Formel  $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{CO_2H} \cdot \overset{5}{SO_3H}$  zu.

Die beiden Sulfometatoluylsäuren entstehen unter den von mir eingehaltenen Versuchsbedingungen in angenähert gleicher Menge. Eine dritte wird beim Erhitzen von Metatoluylsäure mit rauchender Schwefelsäure nicht gebildet.

Beim Eintritt des Broms, der Nitro- und der Sulfogruppe in die Metatoluylsäure werden somit je zwei Derivate gebildet.

Die Wahl der Stellungen ist in jedem der drei Fälle eine andere, doch so, dass die  $\beta$ -Stellung in allen dreien vorkommt:



Die Zusammenstellung dieser direkt entstehenden Metatoluylsäure-derivate zeigt, dass sich daraus sämtliche Oxytoluylsäuren darstellen lassen, welche sich von der Metatoluylsäure ableiten. Von ihnen war nur diejenige von der Stellung 1, 3, 5 bisher unbekannt.

#### 437. Oscar Jacobsen: Oxytoluylsäuren und Oxyphthalsäuren.

##### IV. Mittheilung.

[Mittheilung aus dem chemischen Univ.-Laboratorium zu Rostock.]

(Eingegangen am 22. Oktober; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Zur Darstellung der symmetrischen Oxytoluylsäure (Meta-homometaoxybenzoësäure) dient nach dem soeben Mitgetheilten das folgende Verfahren.

Das aus Metatoluylsäure und rauchender Schwefelsäure erhaltene Gemenge der beiden Sulfometatoluylsäuren wird in Baryum- und

in Natriumsalz übergeführt und das Gemenge der Natriumsalze mit der 3 bis 4fachen Menge Kaliumhydroxyd kurze Zeit geschmolzen.

Die mit Salzsäure übersättigte Lösung der Schmelze destilliert man zur Gewinnung der Parahomosalicylsäure im Dampfstrom, bis die Hauptmenge jener Säure übergegangen ist, dampft den Destillationsrückstand auf ein kleines Volumen ein, erhitzt die beim Erkalten ausgeschiedene Säure eine Stunde lang mit concentrirter Salzsäure auf etwa  $210^{\circ}$ , um den Rest der Parahomosalicylsäure und die  $\alpha$ -Oxyisophtalsäure zu zerstören, schüttelt dann mit Aether aus und stellt aus der davon aufgenommenen Säure das Calciumsalz dar.

Dieses Salz ist durch Krystallisation von demjenigen der spurweise entstandenen  $\gamma$ -Oxyisophtalsäure sehr leicht vollständig zu befreien.

Die symmetrische Oxytoluylsäure wird von heissem Wasser sehr leicht und auch von kaltem ziemlich reichlich gelöst.

Sie krystallisirt beim langsamen Erkalten der wässrigen Lösung in ziemlich langen, büschelförmig vereinigten Nadeln, die kein Krystallwasser enthalten.

Der Schmelzpunkt liegt bei  $208^{\circ}$ . Die geschmolzene Säure erstarrt zu grossen, derben, durchsichtigen Prismen.

Sie lässt sich zwischen Uhrgläsern ohne Zersetzung sublimiren und bildet dann eine lichte, lockere Masse, die aus hübschen, sternförmig gruppirten Nadeln besteht.

Auffallenderweise ist die Säure, abweichend von allen bekannten Isomeren, mit Wasserdämpfen nicht flüchtig.

Beim Erhitzen mit Kalk liefert sie das in einer Kältemischung nicht erstarrende Metakresol. Durch concentrirte Salzsäure wird sie selbst bei  $230^{\circ}$  nicht gespalten.

Das Calciumsalz,  $(C_8H_7O_3)_2Ca + 2H_2O$ , ist leicht löslich und krystallisirt ausgezeichnet schön in grossen, harten, derben, durchsichtigen Prismen, die schon unter  $100^{\circ}$  ihr Krystallwasser verlieren, aber bei gewöhnlicher Temperatur nicht verwittern.

Das Strontiumsalz,  $(C_8H_7O_3)_2Sr$ , krystallisirt gut in wasserfreien, harten, glänzenden Prismen, die beim Verdunsten der Lösung hauptsächlich an der Oberfläche derselben eine Kruste bilden.

Baryum- und Magnesiumsalz sind nicht krystallisirbar. Ihre syrupdicken Lösungen trocknen schliesslich zu einer ganz amorphen, gummiartigen Masse ein.

Das Bleisalz bildet einen krystallinischen Niederschlag. Es ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich und krystallisirt aus heisser Lösung in kleinen, derben, wasserfreien Krystallen.

Das Silbersalz wird ebenfalls durch Fällung erhalten. In heissem Wasser ist es ziemlich leicht löslich und scheidet sich beim Erkalten in kleinen, glasglänzenden, wasserfreien Prismen aus.



Das Ammoniaksalz ist sehr leicht löslich. Es bildet eine weiche Masse von sehr feinen Nadeln, die zu rundlichen Gruppen vereinigt sind. Seine Lösung giebt beim Verdampfen leicht Ammoniak ab.

Mit der neutralen Ammoniaksalzlösung geben Metallsalze die folgenden Reaktionen:

**Eisenchlorid:** Rehbrauner Niederschlag, amorph, auch in heissem Wasser unlöslich, in sehr überschüssigem Eisenchlorid mit dunkelbrauner Farbe löslich.

Derselbe Niederschlag entsteht auch in der wässrigen Lösung der freien Säure.

**Schwefelsaures Kupfer:** Nur bei grosser Concentration der Lösungen entsteht ein krystallinischer Niederschlag. Werden solche Lösungen lauwarm gemischt, so scheidet sich beim Erkalten das Kupfersalz allmählich in kleinen, harten, dunkelblau grünen Krystallen ab. Beim Kochen entsteht ein heller grünes, basisches Salz.

**Essigsäures Uran.** Gelblich weisser, krystallinischer Niederschlag. Derselbe löst sich in heissem Wasser mit braungelber Farbe und krystallisirt beim Erkalten in hübschen, glänzenden Nadeln, die meistens Zwillinge bilden.

Quecksilberchlorid und die Salze von Zink, Cadmium, Mangan, Kobalt, Nickel und Eisenoxydul geben keine Fällung.

Der Methyläther,  $C_8H_7O_3 \cdot CH_3$ , ist mit Wasserdämpfen ziemlich schwer flüchtig. Das anfänglich milchige Destillat setzt den Aether allmählich in langen, feinen Nadeln ab. Aus sehr verdünntem Weingeist krystallisirt er in zarten Blättchen, die bei  $92-93^\circ$  schmelzen.

**438. Georg Bender: Notiz über die Bildung eines *p*-Amidostyrols und der Paracumarsäure aus *p*-Nitrozimmtsäure.**

(8. Mittheilung aus dem Laboratorium von A. Bernthsen.)<sup>1)</sup>

(Eingegangen am 22. Oktober; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wegen des ausserordentlichen Interesses, das eine synthetische Darstellung des Tyrosins beanspruchen würde, habe ich auf Anregung des Hrn. A. Bernthsen eine Reihe von Versuchen zur Synthese der genannten Substanz aus Paracumarsäure angestellt. Diese Versuche sind leider wie alle früheren dahin zielenden Arbeiten bis

<sup>1)</sup> Mittheilung 6 findet sich in den Compt. rend. 98; Mittheilung 7: „Ueber die Constitution der Thiocarbaminsäurederivate und über die Nomenklatur der näheren Kohlensäureabkömmlinge in den Verhandlungen des Naturhist. Vereins zu Heidelberg, N. F. III. Bd., 1. Heft.

jetzt erfolglos geblieben. Einige gelegentlich derselben gemachten Beobachtungen mögen indess hier eine Stelle finden, um die Richtung weiterer Studien anzudeuten, welche im Laboratorium des Hrn. B. in Angriff genommen werden sollen.

Es wurde zunächst versucht, die schwer zugängliche Paracumarsäure aus der leicht erreichbaren *p*-Nitrozimmtsäure durch Amidiren und Diazotiren zu gewinnen.

Die Amidirung suchten wir — da das Verfahren von Tiemann und Oppermann<sup>1)</sup> für grössere Mengen Nitrosäure zu umständlich erschien — mittelst Zinn und Salzsäure zu erreichen. Der Aethyläther der Nitrosäure [die Säure selbst anzuwenden ist unnöthig, da sich der Aether bei der Reaktion verseift] wird anscheinend glatt auch in grösseren Mengen reducirt. Nach dem Entzinnen und Verdampfen auf dem Wasserbad wurde ein in Wasser sehr leicht lösliches, gelb gefärbtes, salzsaures Salz als zähe, beim Erkalten spröde werdende Masse erhalten.

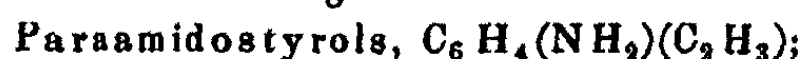
Die aus der wässrigen Lösung durch Natriumacetat (oder Ammoniak) gefällte feste — erst flockige, dann körnige — Amidoverbindung löste sich in Säuren wieder mit grosser Leichtigkeit, hingegen war sie in Alkalien nur theilweise löslich. Die *p*-Amidozimmtsäure ging in Lösung; der feste granweisse Rückstand, welcher sich weder unzeretzt destilliren noch krystallisirt erhalten liess, wurde durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholisch-ätherische Lösung in's salzsaure Salz übergeführt, das aber auch nicht krystallisirt erhalten wurde. Dagegen liess sich ein sehr schwer lösliches Platinsalz herstellen, das die Zusammensetzung:



besass und sein Krystallwasser langsam bei 115–120° verlor (bei zu lange fortgesetztem Erhitzen tritt Bräunung ein). Die Analysen gaben für

	a) wasserfreies-	b) wasserhaltiges Salz		Berechnet	
				a)	b)
Pt	30.88	26.3	25.79	26.17	30.35 25.77
H <sub>2</sub> O	—	14.06	13.61	—	14.24.

Die in Alkali unlösliche Substanz (die in beträchtlicher Menge entsteht und leicht in Alkohol, weniger in Aether löslich ist) besitzt demnach die Zusammensetzung eines



es ist also beim Reduciren der Nitrosäure die gebildete Amidosäure theilweise unter Kohlensäureabspaltung entcarboxylirt worden. Diese

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 2056.

<sup>2)</sup> Die Zahlen würden annähernd auch für 5½ Mol. Wasser stimmen.

Reaktion ist nicht ohne Analogie und ist z. B. auch bei der Reduktion einer Dinitrobenzoesäure beobachtet worden<sup>1)</sup>, wobei *m*-Phenyldiamin entsteht.

Zur Lösung der Frage, in welcher Beziehung die erhaltene Verbindung zu dem eigentlichen *p*-Amidostyrol steht, soll des letzteren Darstellung aus *p*-Nitrostyrol versucht werden. Vorläufig neigen wir zu der Auffassung, ein dem Metastyrol analoges Polymeres des *p*-Amidostyrols vor uns zu haben.

Die Ueberführung der *p*-Amidozimmtsäure in Paracumarsäure scheint, wenn überhaupt, so nur schwierig zu bewerkstelligen. Nur einmal, als mit kleinen Mengen Amidosäure gearbeitet wurde, gelang es, eine Substanz von der Zusammensetzung und den Eigenschaften der Paracumarsäure zu erhalten (gefunden C 66.21 pCt., H 5.53 pCt.; berechnet C 65.85 pCt., H 4.88 pCt.)<sup>2)</sup>. Selbst bei mannigfacher Variation der Bedingungen wurden indess beim Verarbeiten grösserer Mengen kaum Spuren der Säure gewonnen; vielmehr resultirte wesentlich ein gelbbraunes, amorphes, in Alkalien leicht lösliches Pulver, das wir nicht krystallisirt erhalten haben.

Im Anschluss an diese Arbeit werden im Laboratorium zur Zeit Versuche zur Gewinnung des noch unbekanntes *p*-Oxybenzylchlorids angestellt, von welchem aus man durch Benutzung der Conrad'schen Reaktion zur dem Tyrosin nahe stehenden *p*-Oxyphenylmilchsäure zu gelangen hoffen kann.

#### 439. Th. Petersen: Ueber den Tripolith.

(Eingegangen am 6. Oktober; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Gebrüder von Schenk in Heidelberg bringen seit einiger Zeit ein Fabrikat unter dem Namen „Tripolith“ in Form eines hellbläulichgrauen Pulvers in den Handel, welches sich ebensowohl als Baumaterial, wie auch, den Gyps ersetzend, als Verbandmaterial in der Chirurgie, sowie zu anderen Zwecken in der Technik eignen soll. Die genannte Firma hat im Park der Patent- und Musterschutz-Ausstellung einen kleinen Tempel aus diesem Stoff hergestellt und denselben auch an der Façade des Fürstenvillons daselbst verwendet.

<sup>1)</sup> Wurster, diese Berichte VII, 149, 214.

<sup>2)</sup> Nach Entfernung etwa gebildeter Nitrooxysäure durch Zinn und Salzsäure färbte sich die beim Abdampfen der sauren Lösung erhaltene Säure einmal deutlich blau.

Der Tripolith soll fast überall, wo man sich seither des Gypses bedient, mit Vortheil eintreten können, andererseits aber auch den Cement zu ersetzen im Stande sein. Der Preis beträgt pro Centner für Stukarbeiten M. 3.80, für Bauzwecke M. 1.95; zwischen beiden Sorten konnten wir jedoch keinen wesentlichen Unterschied wahrnehmen. Die Verarbeitung geschieht im Allgemeinen wie die des Gypses, dem gegenüber sein rasches Erhärten, seine Leichtigkeit, Widerstandsfähigkeit und Festigkeit gerühmt werden, in welcher letzteren Hinsicht er sogar den Cement in mancher Beziehung überreffen soll.

Nach dem deutschen Patent des Hrn. B. v. Schenk erhält man das Fabrikat in folgender Weise: 3 Theile eines mit Thon durchaderten Gypssteines werden mit 1 Theil kieselsaurer Thonerde (Thon) vermahlen und 9 Theile dieses Gemenges mit 1 Theil Hochofen- oder Gaskokes vermischt; bei Anwendung von Gaskokes sollen auf 10 Theile derselben 6 Theile Eisenglübspäne oder Hammerschlag zugefügt werden. Die innig gemischte Masse wird in einem Kessel zur Austreibung des Wassers langsam auf 120°, nachher auf 260° C. erbitzt, die erhaltene graue Masse sodann durch ein Cylindersieb von 4 mm Maschenweite geschlagen, welches sich zur raschen Abkühlung schnell zu drehen hat, so zwar, dass ein Sieb von 4 cbm Inhalt in 3 Minuten entleert ist. Das englische Patent lässt die Tripolithmasse aus einem Gemisch von 9.5 Theilen Calciumsulfat, 1 Theil Kohlenpulver und 0.6 Theilen Eisenhammerschlag bestehen.

Eine Analyse des Tripoliths von C. Treumann, welche unlängst in der „Pharmaceutischen Zeitschrift für Russland“ (1881, S. 414) veröffentlicht wurde, führt als Bestandtheile auf:

Kieselsäure (Sand) . . . . .	1.16
Schwefelsauren Kalk . . . . .	74.98
Schwefelsaure Magnesia . . . . .	0.11
Kohlensauren Kalk . . . . .	6.44
Kohlensaure Magnesia . . . . .	1.84
Eisenoxyd, einschliesslich etwas Eisen	0.55
Thonerde, Kali, Natron . . . . .	Spuren
Kohle . . . . .	11.60
Wasser . . . . .	3.00
	<hr/>
	99.68

Eine Probe Tripolith für Bauzwecke ergab bei der von mir vorgenommenen Untersuchung folgende Zusammensetzung der bei 100° getrockneten Substanz:

In Salzsäure unlöslich (Sand) . . . . .	1.40
Schwefelsauren Kalk . . . . .	74.90
Kohlensauren Kalk . . . . .	4.61
Kohlensaure Magnesia . . . . .	4.15
Lösliche Kieselsäure nebst wenig Thonerde	1.35
Kali, Natron . . . . .	Spuren
Eisenoxyd . . . . .	0.54
Kohle . . . . .	11.44
Wasser . . . . .	2.86
	101.25

Hierzu möge noch bemerkt sein, dass im schwefelsauren Kalk eine kleine Menge anderer Schwefelcalcium-Verbindung einbegriffen ist (0.40 pCt. Schwefel waren nicht als Schwefelsäure vorhanden) und die gefundene Magnesia als kohlensaure einbezogen wurde; im frisch gebrannten Material ist sie wohl theilweise kaustisch vorhanden.

Nach vorstehendem ist Tripolith nichts anderes als ein durch etwas Kalk- und Magnesiicarbonat und Sand verunreinigter Gypsstein, welcher mit beiläufig  $\frac{1}{10}$  seines Gewichtes Kohle oder Koaks mässig gebrannt worden. Seine Eigenschaften stimmen auch im Wesentlichen mit denen gebrannten Gypses überein; für Wasser ist er nicht undurchdringlicher wie Gyps und seine gerühmte rasche Erhärtung je nach der Behandlungsweise und verwendeten Wassermenge wechselnd. Den Vortheil rascheren Erstarrens gewährt das mit Wasser angerührte Tripolithpulver nur, wenn das Wasser in einem bestimmten Verhältniss zugegeben worden; nimmt man etwas reichlich Wasser, so kann die Erhärtung eines mit dem Brei angelegten Verbandes Stunden lang dauern, nimmt man dagegen wenig Wasser, so erstarrt die Masse vor Beendigung des Verbandes. Professor Vogt, welcher viele vergleichende Versuche mit Tripolith und Gyps angestellt hat, hält darnach ersteren nicht für geeignet, in allen Fällen den Gyps bei Verbänden zu ersetzen, während Treumann bemerkt, dass er beim Vergleich von reinem Gyps in Mischungen mit Kohle keinen wesentlichen Unterschied von Tripolith gefunden.

Der Hauptbestandtheil des Tripoliths ist gebrannter Gyps und dieses bei seiner Verwendung zunächst zu berücksichtigen. Er soll nach Angabe der ihn herstellenden Fabrik mehr als doppelt so grosse Festigkeit geben als Gyps, in Wasser nicht zerfallen, als Luftmörtel wie als Wassermörtel dienlich sein. Letzteres ist offenbar nicht möglich, da ja Gyps nach und nach von Wasser ausgewaschen wird; 1 Theil Gyps löst sich bekanntlich in beiläufig 400 Theilen Wasser auf.

Ich habe 1 Gewichtstheil Tripolith für Bauzwecke mit 3 Gewichtstheilen Sand und zwar sogenanntem Normalsand zur Anstellung von Mörtelproben, reinem gewaschenem Quarzsand von solcher Korngrösse,

dass die Körner auf einem Sieb von 120 Maschen per Quadratcentimeter liegen bleiben, auf einem solchen von 60 Maschen aber durchgehen, sowie mit der vorgeschriebenen Menge Wasser (auf 100 Tripolith 60 Wasser, von welcher Mischung bei 15° C. eine Aufgussprobe auf der Glastafel eine Abbindezeit von 25 Minuten zeigte) nach den bestehenden Vorschriften zur Prüfung von Cement und Mörtel zu Probekörpern verarbeitet und deren nach 7, 28, 90 und 150 Tagen erlangte absolute Festigkeit im Vergleich mit gewöhnlichem Portland-Cement mittelst des Michaelis-Frühling'schen Apparates geprüft. Hierbei ergab sich, dass gegenüber den Cement-Sand-Proben, die im Wasser wie an der Luft stetig fester werden, die Tripolith-Sand-Proben wohl auch an der Luft erhärteten, wenn auch lange nicht so stark wie jene, dass aber in Wasser nur die Cement-Proben stetig an Festigkeit zunahmten, die mit Tripolith hergestellten, an der Luft erhärteten Probekörper aber schon nach einigen Tagen im Wasser weich geworden waren und beim Berühren mit der Hand zerfielen.

Die aus 1 Gewichtstheil Tripolith und 3 Gewichtstheilen Normal-sand mit dem nöthigen Wasser nach Vorschrift angefertigten Probekörper ergaben ein Mittel von je 5 Versuchen

nach 7	28	90	150 Tagen	Erhärtung an der Luft
5.4	7.7	8.7	6.9 kg	Zugfestigkeit p. Quadratcent. Querschnitt,

also nur etwa  $\frac{1}{3}$  soviel als guter Portland-Cement; dabei hatte nach 150 Tagen die Festigkeit schon wieder abgenommen.

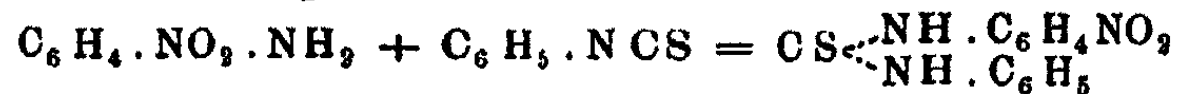
Auch die Aussenseite des kleinen Tripolithtempels auf der Frankfurter Ausstellung hat sich nach wenigen Monaten nicht vortheilhaft verändert. Sie bröckelte theilweise ab und wurde dunkel gefärbt, weil ein Theil des Gypses vom Regen ausgewaschen und Kohle zurückgeblieben war.

Der Tripolith mag für Statuen, Büsten, Formen und Stukarbeiten, besonders wenn solche von der blaugrauen Farbe desselben oder, da er Farben gut annehmen soll, gefärbt gewünscht werden, häufig statt Gyps anzuwenden sein, für Bauzwecke ist zu berücksichtigen, dass er sich analog dem Gyps verhält, als solcher aber für Bauten, welche den Einflüssen des Wetters im Freien oder gar dem Wasser ausgesetzt sind, absolut ausgeschlossen werden muss. Bei der Billigkeit von Gyps und Cement ist der Preis des Tripoliths ziemlich hoch zu nennen; ein weiterer Transport desselben lohnt sich daher für gewöhnlich wohl nicht.

440. S. M. Losanitsch: Ueber die Einwirkung von Phenylsenföl auf die Nitraniline.

(Eingegangen am 24. Oktober; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die drei Nitraniline (ortho, meta und para) haben einen schwachen, aber ausgesprochen basischen Charakter; deswegen war es von gewissem Interesse zu versuchen, ob sich dieselben mit Phenylsenföl nach der Gleichung:



zu Nitrodiphenylthiocarbamid verbinden können.

Ich habe gefunden, dass nur *m*-Nitranilin mit dem Phenylsenföl nach dieser Reaktion sich verbinden kann.

Gleiche Moleküle von *m*-Nitranilin (Schmelzpunkt 112—113°) und Phenylsenföl habe ich in Alkohol aufgelöst. Aus dieser Lösung scheidet sich nach 24 Stunden *m*-Mononitrodiphenylthiocarbamid in gelben Nadeln aus. Es schmilzt bei 155°; löst sich leicht in warmem, wenig in kaltem Alkohol; wenig auch in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Die Analyse zeigte 15.16 pCt. (berechnet 15.38 pCt.) Stickstoffgehalt.

Brückner<sup>1)</sup> hat schon früher diese Verbindung durch Erhitzen von *m*-Nitranilin mit Phenylsenföl im zugeschmolzenen Rohre auf 100° in unreinem Zustande erhalten, da nach ihm der Schmelzpunkt der Substanz 10° niedriger sein soll.

Aehnliche Versuche habe ich mit *o*- und *p*-Nitranilin ausgeführt, aber sie verbinden sich nicht mit dem Phenylsenföl, weder bei längerem Stehen in alkoholischer Lösung noch beim Kochen dieser Lösung, noch auch beim Erhitzen ihrer Lösung in Benzol auf 220°.

Chem. Laboratorium der fürstl. serb. Hochschule zu Belgrad.

441. A. Claus: Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Acetyl- und Benzoyldiphenylamin.

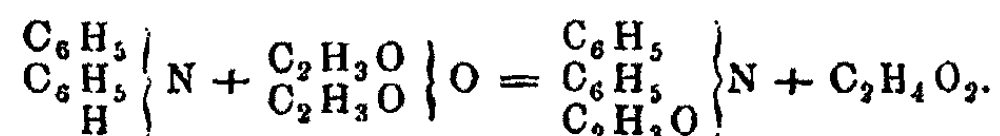
(Eingegangen am 26. Oktober.)

Schon vor mehreren Jahren hatte ich, um die interessantesten, von Hrn. Wallach entdeckten und studirten Reaktionen über die Darstellung von Basen aus Säureamiden durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid näher kennen zu lernen, in dieser Richtung Versuche nachmachen lassen, und ich war dann, um mich über einige, mir

<sup>1)</sup> Diese Berichte VII, 1235.

zweifelhaft erscheinende Punkte zu orientiren, dazu geführt worden, in Gemeinschaft mit Hrn. Michel die Acetyl- und später in Gemeinschaft mit Hrn. Schaare die Benzoylverbindung des Diphenylamins der Einwirkung von Phosphorpentachlorid zu unterwerfen. Die Idee, die diese Versuche zunächst veranlasste, war folgende: Wenn, wie es von Hrn. Wallach von vornherein angenommen worden ist, die Unbeständigkeit der in der ersten Epoche der Umsetzung entstehenden Dichloride nur darauf beruht, dass diese ein Chloratom mit dem Amidwasserstoffatom unter Bildung der von Hrn. Wallach als Imidchloride bezeichneten, sekundären Produkte austreten lassen, dann müssen die Dichloride, welche bei der gleichen Reaktion aus den analogen Derivaten von sekundären Basen entstehen, -- da ja in diesem Fall kein Amidwasserstoff vorhanden ist -- als beständigere Körper sich darstellen lassen. -- Allerdings ist in neuerer Zeit (diese Berichte XIII, 518) von Hrn. Wallach eine die letztere Frage berührende Reaktion angeführt worden: Er hat aus Acetmethylanilid durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid auch unter Salzsäureabscheidung eine neue Base erhalten; allein ganz scharf erledigt diese Reaktion die oben aufgeworfene Frage doch nicht, insofern es wenigstens nicht unmöglich erscheinen muss, dass bei der Reaktion (die bei höherer Temperatur ausgeführt ist) die bekannte und verhältnissmässig leicht erfolgende Umlagerung des sekundären Methylphenylaminrestes in einen primären Toluidinrest der Salzsäureabspaltung vorausgegangen, und die letztere dann in der gewöhnlichen Weise erfolgt ist. In unseren Versuchen, die wir mit Acetyldiphenylamin ausgeführt haben, ist eine solche Möglichkeit wohl ausgeschlossen, da der Uebergang des sekundären Diphenylamins in ein primäres Amin des Diphenyls bis jetzt bekanntlich nicht hat bewirkt werden können.

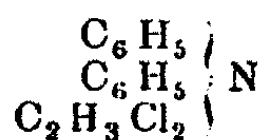
Zur Darstellung des Acetyldiphenylamins in grösseren Mengen ist es am bequemsten, Essigsäureanhydrid auf Diphenylamin im Verhältniss von 1 Molekül: 1 Molekül einwirken zu lassen; die Umsetzung erfolgt glatt nach der Gleichung:



Nach dem Entfernen der Essigsäure durch Auswaschen mit kaltem Wasser erhält man die Verbindung durch Umkrystallisiren aus Aether rein in prachtvollen, farblosen Krystallen, die bei 103° C. (uncorr.) schmelzen. (Merz und Weith, diese Berichte V, 284 und VI, 1511, geben den Schmp. zu 99.5° C., Willm und Girard, diese Ber. VIII, 1196, zu 175° C. an.) Aus Alkohol krystallisirt die Verbindung in keilförmigen Krystallen, wie sie schon von Merz und



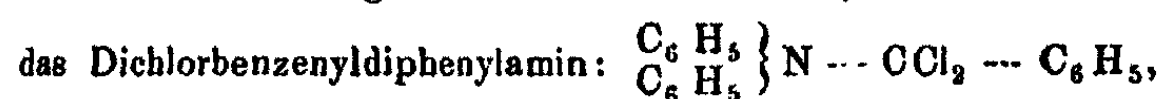
Weith beschrieben sind, aus kochendem Wasser, in dem sie ziemlich löslich ist, scheidet sie sich beim Erkalten in Blättchen ab, ebenso aus heisser Salzsäure, ohne ein Salz zu bilden; sie sublimirt unzersetzt zu feinen Nadeln. Phosphorpentachlorid wirkt auf vollkommen trocknes Acetyldiphenylamin in der Kälte nicht ein, bei über 100° C. gesteigerter Temperatur erfolgt aber sehr energische Reaction, die zur Verkohlung führt. Beim Erwärmen des Gemenges auf etwa 90° C. geht die Einwirkung im Ganzen ruhig vor sich, aber unter fortwährender Entwicklung von salzsaurem Gas. Auch beim vorsichtigen Erhitzen im geschlossenen Rohr, ebenso wie beim Kochen des Gemenges in Chloroformlösung kann die Ausscheidung von Chlorwasserstoff nicht vermieden werden; kurz, auf keine Weise ist es uns gelungen, das erwartete Dichlorid zu erhalten. Aus allen den bei niederer Temperatur, d. h. unterhalb 100° C. geleiteten Versuchen resultirte nach Entfernung der Phosphorverbindungen ein in Chloroform, Aether u. s. w. lösliches, rothgefärbtes Oel, das auf keine Weise zum Krystallisiren gebracht werden konnte, beim Trocknen im Luftbad, aber auch schon beim Stehen im Exsiccator, fortwährend Salzsäure abgab und bei den Analysen zwischen 5 bis 9 pCt. schwankenden Chlorgehalt finden liess. Die bei fortgesetztem Erhitzen dieses Productes entstehenden Verbindungen haben wir nicht weiter verfolgt, da wir fürchten mussten, damit in das von Hrn. Wallach für sich reservirte Untersuchungsgebiet einzugreifen. Es sei nur noch erwähnt, dass wir die durch die Einwirkung von Phosphorpentachlorid bei mässiger Temperatur entstandenen Produkte direkt mit Chloroform und Wasser ausschüttelten, und dabei keinmal, auch wenn nicht viel mehr als  $\frac{1}{2}$  Molekül Phosphorpentachlorid auf 1 Molekül Diphenylamin angewendet war, unverändertes Acetyldiphenylamin wiedererhalten konnten, wie es doch voraussichtlich hätte der Fall sein müssen, wenn sich in der Reaktionsmasse das als primäres Produkt erwartete Dichlorid:



befunden hätte. Dagegen wurde aus den wässrigen Flüssigkeiten, je nach Umständen in bedeutender Menge eine phosphorhaltige, prachtvoll krystallisirende Verbindung gewonnen, von der unten noch weiter die Rede sein wird. Endlich wurde noch constatirt, dass das oben erwähnte chlorhaltige Oel bei der Destillation mit Wasserdämpfen Diphenylamin in beträchtlicher Menge liefert.

Namentlich diese letztere Thatsache, die doch unzweifelhaft beweist, dass bei der Reaction der Diphenylaminrest wesentlich intact geblieben ist, scheint mir für die hier zu erörternde Frage von Bedeutung: für die Frage nämlich, woher in diesem Fall, in wel-

chem kein Amidwasserstoff zur Verfügung steht, der zur Salzsäurebildung dienende Wasserstoff stammt; und es wird dadurch die schon an und für sich am nächsten liegende Ansicht, dass er aus der Methylgruppe des Acetylrestes herrühre, wesentlich gestützt. Dazu muss besonders hervorgehoben werden, dass in dem gleichen Sinn Hr. Wallach schon lange den weitem Salzsäureaustritt aus seinen Imidchloriden interpretirt, und die Berechtigung zu dieser Erklärung dadurch nachgewiesen hat, dass das Benzanilidimidchlorid einer solchen Salzsäureabspaltung sich nicht fähig erweist. — Wenn nun durch diese letztere Beobachtung auch constatirt ist, dass der Wasserstoff von Phenylgruppen im Allgemeinen nicht unter gleichen Umständen, wie der Wasserstoff von Methylgruppen, zur Abspaltung von Salzsäure geneigt ist, so schien es mir doch nicht ganz überflüssig zu sein, zur weitem Feststellung dieser Thatsache noch einen Schritt weiter zu gehen, und die Phosphorpentachloridreaktion auf Benzoyldiphenylamin auszudehnen, zumal zu erhoffen war, dass das aus dieser Verbindung sich ableitende Dichlorid,



nun als beständiger Körper zu isoliren sein dürfte. — In der That hat diese Voraussetzung denn auch durch Versuche, die ich in Gemeinschaft mit Hrn. Schaare ausgeführt habe, wenigstens bis zu einem gewissen Grad ihre Bestätigung gefunden; Allein in wirklich glatter Reaktion dieses Dichlorid als einziges Produkt zu erhalten, ist uns bis jetzt nicht gelungen, vielmehr wurde stets Entbindung von salzsaurem Gas während des ganzen Verlaufs der Einwirkung beobachtet.

Das zu unsern Versuchen dienende Benzoyldiphenylamin haben wir nach Hofmanns Vorschrift (Lieb. Ann. 132, 166) aus Benzoylchlorid und Diphenylamin mit Leichtigkeit rein erhalten: die schönen, farblosen Krystallnadeln, wie sie namentlich aus heisser weingeistiger Lösung anschliessen, schmelzen bei 180° C. — Die Reinheit unseres Präparates beweist die folgende Analyse:

	Berechnet	Gefunden
C	83.51	83.31 pCt.
H	5.50	5.87 -

Phosphorpentachlorid wirkt auf die trockne Verbindung nicht ein, und auch beim Erhitzen des Gemenges auf 100° C. erfolgt die Einwirkung unter schwacher Entwicklung von Salzsäure nur äusserst langsam; am besten gelingt die Umsetzung unter Anwendung eines Ueberschusses von Phosphorpentachlorid (mehr als 1 Molekül) bei einer Temperatur von 140° C., aber auch dabei ist, selbst beim Arbeiten im geschlossenen Rohr, die Abspaltung von Salzsäure nicht

zu vermeiden. — Das Reaktionsprodukt wird in Chloroform aufgenommen, und diese Lösung zur Entfernung der Phosphorverbindungen wiederholt mit kaltem Wasser ausgeschüttelt, bis dieses keine saure Reaktion mehr annimmt; die entwässerte Chloroformlösung hinterlässt dann beim Eindunsten ein Gemenge von Krystallen mit einer rothen, harzartigen Substanz; Letztere, die wir noch nicht weiter untersucht haben, lässt sich durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol entfernen, und man erhält so farblose Krystallnadeln, welche bei  $149^{\circ}$  C. (uncorr.) schmelzen, und das reine Dichlorbenzenyldiphenylamin repräsentiren. Bei der Analyse wurde erhalten:

C	69.18 pCt.
H	5.00 .
Cl	21.61 .

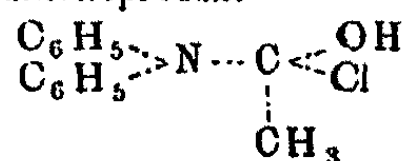
Die Formel:  $(C_6H_5)_2N \cdot CCl_2 \cdot C_6H_5$  verlangt:

C	69.54 pCt.
H	4.60 .
Cl	21.64 .

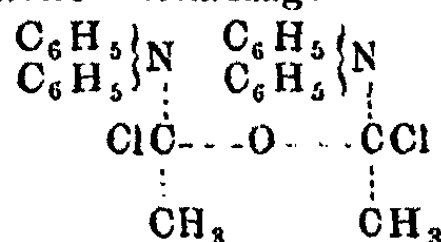
Das Bichlorid ist durch eine auffallend grosse Beständigkeit ausgezeichnet, so dass es selbst beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge keine Veränderung erleidet. — Mit der eingehenderen Untersuchung dieser Verbindung, sowie mit dem fortgesetzten Stadium der ganzen Reaktion sind wir augenblicklich noch beschäftigt, und nur auf 2 Punkte möchten wir hier noch kurz hinweisen: Während nämlich, wie oben erwähnt, nach dem Ausschütteln der aus Acetyldiphenylamin erhaltenen Reaktionsmasse mit Chloroform und Wasser in der letzteren Lösung unter allen Umständen eine schön krystallisirende Phosphorverbindung enthalten ist, scheint ein analoges phosphorhaltiges Produkt aus dem Benzoyldiphenylamin nicht, oder wenigstens nur unter ganz besonderen, noch nicht näher anzugebenden Umständen, zu entstehen. — Und ebenso verläuft die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Benzoyldiphenylamin in Chloroformlösung auffallend verschieden, insofern nach längerem Kochen, nachdem alles Phosphorsuperchlorid (1 Molekül) aufgenommen ist, sich plötzlich eine gelbe Krystallmasse ausscheidet, die, in Chloroform unlöslich, sich von den, ohne Anwendung von Chloroform entstehenden Produkten auch wesentlich durch ihre leichte Zersetzbarkeit beim Zusammenkommen mit Wasser unterscheidet. — Sie scheint ein direktes Additionsprodukt von je einem Molekül Phosphorpentachlorid und Benzoyldiphenylamin zu sein, das durch Wasser in Salzsäure, Phosphorsäure und das ursprüngliche Amid zerlegt wird.

Es wurde bereits oben beiläufig die interessante Beobachtung erwähnt, dass für die Reaktion zwischen Phosphorpentachlorid und

Acetyldiphenylamin weniger als 1 Molekül des erstern genügt, um 1 Mol. des letzteren vollkommen umzusetzen: Ich glaube nicht zu irren, wenn ich für diese, auf den ersten Blick vielleicht auffallend erscheinende Thatsache einfach die Erklärung darin finde, dass die aus dem ursprünglich entstandenen Dichlorid sich abscheidende Salzsäure mit noch unangegriffener Acetylverbindung in Reaktion tritt, entweder ein Additionsprodukt



oder auch die complicirtere Verbindung:



bildend. Ob es zur Erzeugung eines solchen Produktes nöthig ist, dass die Salzsäure in *statu nascendi* auftritt, oder ob auch salzsaures Gas auf die bis zu ihrem Schmelzpunkt erhitzte Acetylverbindung in der gleichen Weise zu wirken vermag, darüber werden Versuche, die eben in Angriff genommen sind, entscheiden; dass aber Herr Wallach bei seinen bis jetzt mitgetheilten Untersuchungen einem analogen Produkt nicht begegnet ist und auch wohl nicht begegnen konnte, das dürfte seinen natürlichen Grund darin haben, dass die von ihm untersuchten Amide von Phosphorpentachlorid schon bei niedriger Temperatur angegriffen werden, als die Salzsäureabspaltung aus den entstandenen Produkten erfolgt, so dass bei Anwendung gleicher Moleküle das Amid dieser Umsetzung schon vollständig anheim gefallen ist, ehe Salzsäure abgeschieden wird. — Freilich haben wir die vermuthete Verbindung selbst als solche nicht isoliren können, aber wir haben unter bestimmten Umständen aus dem Produkt der Phosphorpentachloridreaktion ein weiteres Derivat erhalten können, dessen Entstehung sich auf Grund der eben gemachten Unterstellung am einfachsten erklären dürfte. Wenn man nämlich ein Gemenge von 2 Molekülen Acetyldiphenylamin mit wenig mehr als einem Molekül Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbade vorsichtig bis zum Flüssigwerden erhitzt, dann die Lösung der Reaktionsmasse in Chloroform mit Wasser ausschüttelt und die aus der getrennten Chloroformlösung nach dem Abdestilliren des Chloroforms hinterbliebene gelbrothe, ölige Masse mit einer starken alkoholischen Ammoniaklösung in einem geschlossenen Gefäss mehrere Stunden stehen lässt, so scheiden sich aus der tief dunkelroth gewordenen Lösung Aggregate von sternförmig gruppirtten Krystallnadeln aus. Nach dem Abpressen, Auswaschen mit kaltem Aether und wiederholten Um-

krystallisiren aus Alkohol erhält man diese Krystalle vollkommen farblos und rein mit dem constanten Schmelzpunkt  $186^{\circ}$  C. (uncorr.). — Hat man für die Umsetzung des Acetyldiphenylamins auf 1 Molekül desselben 1 Molekül Phosphorpentachlorid oder mehr angewendet, so wird bei gleicher Behandlung des Reaktionsproduktes diese Substanz nicht erhalten, auch nimmt die alkoholische Ammoniaklösung in diesem Fall beim Stehen die tiefdunkelrothe Farbe nicht an!

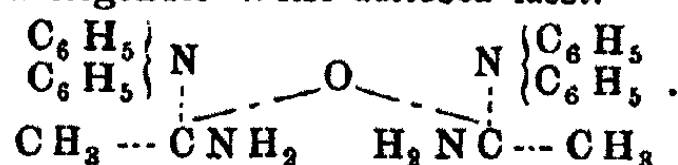
Die beschriebenen Krystallnadeln, vom Schmelzpunkt  $186^{\circ}$  C., sind in Aether nur wenig löslich, ebenso in kaltem Alkohol, dagegen lösen sie sich beim Erwärmen in letzterem leicht auf und werden aus dieser Lösung durch Wasser unverändert ausgefällt, so dass sie auf diese Weise von etwa anhängendem Salmiak leicht getrennt werden können. Beim Erhitzen auf höhere Temperatur, im Luftbad schon bald über  $100^{\circ}$  C., beginnt die Substanz sich braun zu färben und entwickelt dann unter Zersetzung Dämpfe, die dem Geruch nach als Diphenylamin anzusprechen sind. In der That konnte aus den Produkten der trocknen Destillation reines Diphenylamin vom Schmelzpunkt  $54^{\circ}$  C. isolirt werden. — Bei der qualitativen Prüfung erwiesen sich die Krystalle vollkommen chlorfrei und die mit der bei  $100^{\circ}$  C. sorgfältig getrockneten Substanz ausgeführten Analysen ergaben folgende Zahlen:

C	76.65	76.61 pCt.
H	7.71	7.44 -
N	13.07	- -

Es lassen diese Daten keinen Zweifel daran, dass die Substanz sauerstoffhaltig ist — aus der Differenz berechnen sich etwa 3 pCt. O — und stimmen zu der Formel,  $C_{38}H_{30}N_4O$ , welche verlangt:

C	76.71 pCt.
H	6.85 -
N	12.78 -
O	3.66 -

und sich etwa in folgender Weise auflösen lässt:

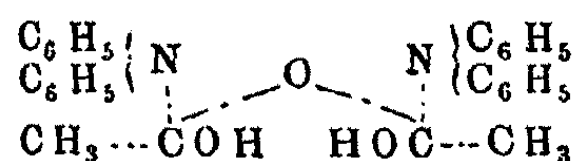


Um für diese Formel noch weitere Belege beizubringen, versuchten wir von unserer Substanz Salze, vor allen Dingen eine Platindoppelverbindung, darzustellen; allein dieses gelingt nicht, da schon in der Kälte beim Zusammenkommen mit Säuren Zersetzung unter Bildung von Ammoniaksalzen erfolgt. Auch

wenn man eine alkoholisch-ätherische Lösung der trocknen Substanz mit ganz schwach saurer Platinchloridlösung versetzt, besteht der sofort ausgeschiedene Niederschlag nur aus Platinsalmiak, (gefunden: 44.03 pCt. Pt). Aus dem Filtrat erhält man nach dem Verdunsten des Aethers durch Fällen der bleibenden alkoholischen Lösung mit Wasser eine neue Substanz, die sich auch ohne Anwendung von Platinchlorid einfach in der Art darstellen lässt, dass man die Amidverbindung in nicht zu verdünnter Salzsäure löst und diese Flüssigkeit mit Aether ausschüttelt. Durch Umkrystallisiren aus heissem Weingeist, oder durch Fällen der alkoholischen Lösung mit Wasser erhält man die neue Substanz in kleinen, glänzenden Nadelchen vom constanten Schmelzpunkt 85° C. (uncorr.) Die mit der über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrockneten Substanz ausgeführten Analysen liessen folgende Zahlen finden:

C	76.65	76.86 pCt.
H	6.67	6.64 -
N	5.80	5.88 - ,

Daten, die mit der Formel  $C_{28}H_{28}N_2O_3$  stimmen, welche sich aus der Formel des oben beschriebenen Körpers dadurch ableitet, dass die zwei Amidreste durch zwei Hydroxylgruppen vertreten sind. Diese Formel:



verlangt:

C	76.37 pCt.
H	6.36 -
N	6.36 -

Wie man sieht, steht diese Formel in naher Beziehung zu der des Acetyldiphenylamins und es konnte immerhin möglich erscheinen, dass durch Erhitzen aus unserer Verbindung unter Wasserabspaltung Acetyldiphenylamin entstände: Bei einem darauf abzielenden Versuch ergab sich jedoch, dass das nicht der Fall ist, sondern dass beim Erhitzen auf höhere Temperatur tiefere Zersetzung unter Abscheidung von Diphenylamin erfolgt.

Wenn die im Vorstehenden gegebenen Formeln und Ableitungen richtig sind, dann muss bei dem Uebergang der Diamidoverbindung in die Dihydroxylverbindung gerade die Hälfte von dem Stickstoffgehalt der ersteren, oder 6.39 pCt. Stickstoff in Form von Ammoniak austreten. — Bei 2 Versuchen aber, die Hr. Michel in dieser Richtung angestellt hat, sind leider keine darauf stimmenden Zahlen erhalten worden: es berechneten sich vielmehr aus der Menge des ausgeschiedenen Platinsalmiaks nur 4.4 pCt. und 4.2 pCt. Stickstoff. — Jedenfalls sollen diese Bestimmungen wiederholt werden.

Endlich sei noch erwähnt, dass, wenn die Diamidoverbindung mit concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft wird, in Folge tiefergehender Zersetzung ein Gemenge von Chlorammonium und Diphenylamin erhalten wird.

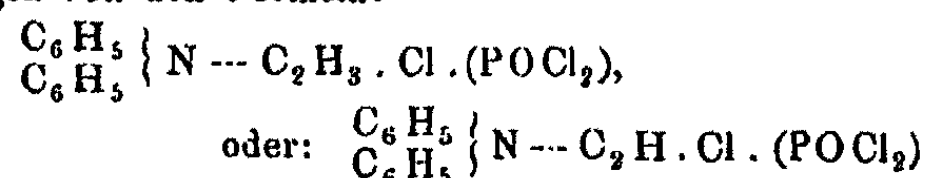
Wie im Vorstehenden schon verschiedentlich erwähnt wurde, erhält man beim Ausschütteln der aus der Einwirkung von Phosphor-pentachlorid auf Acetyldiphenylamin hervorgehenden Reaktionsmasse mit Chloroform und Wasser in der wässerigen Lösung unter allen Umständen eine schönkrystallisirende Phosphorverbindung; die reichlichste Ausbeute an diesem Produkt wird, wie wir durch besondere Versuche nachgewiesen haben, erzielt, wenn ein Ueberschuss (etwa 2 Moleküle) von Phosphor-pentachlorid mit Acetyldiphenylamin etwa 7—8 Stunden auf einem lebhaft kochenden Wasserbade erhitzt werden: Nimmt man dann die ölartige Masse in einer mässigen Menge Chloroform auf und schüttelt diese Lösung mit etwa dem doppelten Volum Wasser tüchtig durch, so scheiden sich schon nach kurzer Zeit aus der wässerigen Flüssigkeit eine Menge kleiner, gelber Krystalle aus. — Durch Auswaschen mit Aether, in dem die neue Substanz unlöslich ist, lässt sich die gelbe Färbung fast ganz entfernen, und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist erhält man dann die reine Verbindung in wahrhaft prachtvollen, grossen, glasglänzenden, durchsichtigen Krystallen, die leicht eine hellmeergüne Farbe annehmen. Diese Krystalle besitzen jedoch nach vorläufigen krystallographischen Untersuchungen, die Hr. Prof. Klocke anzustellen die Güte hatte, nicht immer dieselbe Form, sondern sind theils rhombische Prismen, theils Tafeln, welche dem monoklinen System angehören; dem entsprechend scheinen sie auch einen wechselnden Wassergehalt zu haben, wie sich in den weiter unten angeführten Analysen zu erkennen giebt. Jedenfalls geht aus diesen Analysen hervor, dass die Verbindung auf 14 Kohlenstoffe 1 Chlor, 1 Phosphor und 2 Stickstoffe enthält, und ebenso unzweifelhaft ist es, dass dieselbe eine zweibasische Säure, und zwar

eine Phosphonsäure mit der Gruppe  $\left( \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \text{P} \diagdown \\ \text{OH} \\ \text{OH} \end{array} \right)$  ist.

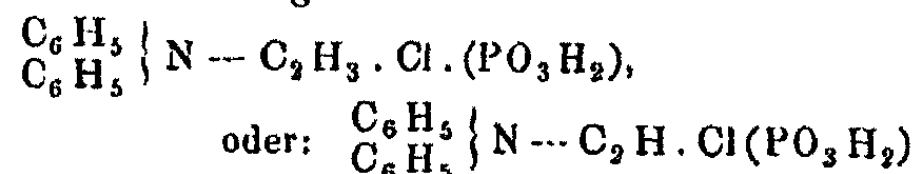
Mit den schon von Hrn. Wallach beobachteten (diese Berichte VIII, 304 u. s. w.) Phosphorderivaten, welche er bei der Einwirkung von Phosphor-pentachlorid auf andere Säureamide erhalten, und in denen er die Gruppe  $(\text{POCl}_2)$  nachgewiesen hat, steht unsere Verbindung offenbar in nächster Beziehung. Die Gruppe

$\left( \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \text{P} \diagdown \\ \text{OH} \\ \text{OH} \end{array} \right)$  ist durch Einwirkung von Wasser aus  $\text{POCl}_2$  ent-

standen. Und ebenso stimme ich mit Hrn. Wallach in der Ansicht überein, dass der phosphorhaltige Rest erst in secundärer Reaktion durch Einwirkung von in erster Phase entstandenem Phosphoroxychlorid in das Molekül eingetreten ist, aber von einer Phosphaminverbindung, welche sich durch Umsetzung des Phosphoroxychlorids mit Amidwasserstoff bilden würde, wie Hr. Wallach angenommen hat, kann offenbar in unserm Falle keine Rede sein, da im Acetyldiphenylamin ja kein Amidwasserstoff vorhanden ist. Da nun weiter, wie schon oben ausdrücklich hervorgehoben wurde, aus dem Benzoyldiphenylamin durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid eine ähnliche Phosphorverbindung nicht, oder wenigstens nur äusserst schwierig in minimalen Mengen, erhalten werden kann, so ist auch die Annahme, dass der Phosphorrest in eine Phenylgruppe eingetreten sei, ausgeschlossen und es bleibt keine andere Wahl, als denselben an ein Kohlenstoffatom des Acetylrestes angelagert aufzufassen. Durch Addition von Phosphoroxychlorid zu, oder durch Umsetzung von Phosphoroxychlorid mit einem der durch Salzsäureabspaltung aus dem ursprünglichen Dichlorid entstandenen, chlorärmeren oder chlorfreien Produkte lassen sich aber Verbindungen von den Formeln:



und nach der Umsetzung mit Wasser:



sehr leicht ableiten, und auf eine derartige Zusammensetzung weisen die mit unserer Verbindung ausgeführten Analysen entschieden hin: Gefunden wurden nämlich bei den Analysen verschiedener Präparate:

	I	II	III
C	47.9	49.37	51.47 pCt.
H	5.93	6.01	6.06 -
Cl	10.16	10.37	10.49 -
P	—	—	9.43 -
N	—	—	4.22 -

Dem gegenüber verlangt die Formel  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_3 \cdot \text{Cl} \cdot (\text{PO}_3\text{H}_2) + 2\text{H}_2\text{O}$ :

C	48.4 pCt.
H	5.4 -
Cl	10.2 -
P	—
N	—



Die Formel  $C_{12}H_{10}N \cdot C_2H_3 \cdot Cl \cdot (PO_3H_2) + H_2O$  verlangt:

C	51.0	pCt.
H	5.17	-
Cl	10.7	-
P	9.41	-
N	4.24	-

Die den Analysen II zu Grunde liegende Substanz verlor nun beim Trocknen bei  $100^\circ C$ . 10.2—10.02 und 10.3 pCt. Wasser, während 2 Moleküle Wasser 10.3 pCt. Wasser entsprechen. — Uebrigens scheint die bei  $100^\circ C$ . getrocknete Substanz beim Erhitzen auf höhere Temperatur noch  $1 H_2O$  abzugeben, wenigstens wurde aus einem bei  $150^\circ C$ . getrockneten Material 10.47 pCt. und 10.13 pCt. Phosphor gefunden, während die Formel  $C_{12}H_{10}N \cdot C_2H_3 \cdot Cl \cdot PO_2$  10.56 pCt. Phosphor verlangt.

Noch sei erwähnt, dass ein durch Neutralisation mit Natron dargestelltes Salz bei der Analyse einen Gehalt von 12.83 pCt. Natrium und ein aus diesem Natronsalz gefälltes Silbersalz einen Silbergehalt von 41.04 pCt. ergab, während die neutralen Salze der Formel  $C_{12}H_{10}N \cdot C_2H_3 \cdot Cl \cdot (PO_3Me_2)$ <sup>1)</sup> 12.96 pCt. Natrium, resp. 41.14 pCt. Silber berechnen lassen. — Die weitere Untersuchung dieser Phosphorsäure wird fortgesetzt.

Freiburg i. B., den 24. Oktober 1881.

#### 442. H. Tappeiner: Die Darmgase der Pflanzenfresser.

(Eingegangen am 27. Oktober.)

Aus den Beobachtungen, dass im Darmkanale der Pflanzenfresser sich constant viel bedeutendere Gasmengen angesammelt zeigen als in jenem der Fleischfresser, dass ferner der Harn jener Thiere viel reicher an jenen aromatischen Substanzen ist, die man mit gutem Recht als durch Fäulnisprocesse im Darmkanale entstanden ansieht, hat man geschlossen, dass diese Processe im Verdauungskanale der Pflanzenfresser viel intensiver ablaufen müssen, sich aber nicht veranlasst gefühlt, sich näher mit ihnen zu befassen, trotzdem sich damit zugleich die Aussicht eröffnete, dem bisher ganz räthselhaften Auflösungsprocesse der Cellulose im Darm der Pflanzenfresser näher zu treten, denn die Möglichkeit, dass derselbe ganz oder theilweise auf

<sup>1)</sup> Natürlich muss es bei diesen Formeln noch unentschieden gelassen bleiben, ob das Chloratom und die Phosphongruppe an demselben, oder an je einem andern Kohlenstoffatom des Acetylrestes angelagert zu betrachten sind.

Gährungsvergänge (Thätigkeit von Spaltpilzen) zurückzuführen sei, ist nicht von der Hand zu weisen.

Ich will in den folgenden zwei Abhandlungen eine kurze Uebersicht der Gährungen im Darne der Pflanzenfresser, soweit dieselben durch die Untersuchung der dabei in den verschiedenen Darmabtheilungen gebildeten, leichter fassbaren Produkte, der Gase und der flüchtigen aromatischen Körper, charakterisirt werden können, zu geben versuchen und beginne mit den Gasen.

Das Auffangen derselben geschah unmittelbar nach dem Tode des Thieres unter den nöthigen Cautelen, ferner wurden jedesmal Proben des Inhalts der einzelnen Darmabschnitte unter Bedingungen, welche dem Organismus möglichst angepasst waren, weiterer Gährung überlassen und die dabei entwickelten Gase ebenfalls analysirt. Die Analysen geschahen zumeist nach den von Hempel ausgearbeiteten Methoden mit dem Apparate, den er Seite 126 seines Buches „Neue Methoden zur Analyse der Gase“ beschrieben hat. Ich habe denselben für derartige Untersuchungen sehr bewährt befunden, da er rasches und doch genügend genaues Arbeiten gestattet. In den Analysen der folgenden Tabellen, welche eine Uebersicht der an den grossen Pflanzenfressern Pferd und Wiederkäuer erhaltenen Resultate gibt, sind mit Ausnahme des Schwefelwasserstoffs, der immer nur in Spuren vorkommt, meist alle Bestandtheile eines Gases direkt bestimmt. Ihre Summe auf 100 Theile berechnet, weicht von dieser Zahl selten um mehr als  $\pm 0.3$  im Maximum ab.

#### Darmgase des Rindes bei Heufütterung.

	Pansen	Dünndarm			Dickdarm	Mastdarm
		Anfang	Mitte	Ende		
Direkt auf- gefangen	$\left. \begin{array}{l} \text{CO}_2 \\ \text{SH}_2 \end{array} \right\} 65.27$	$\text{CO}_2$ 17.69	—	—	$\left. \begin{array}{l} \text{CO}_2 \\ \text{SH}_2 \end{array} \right\} 36.35$	$\left. \begin{array}{l} \text{CO}_2 \\ \text{SH}_2 \end{array} \right\} 14.46$
	H 0.19	H 3.96	—	—	H 2.29	H —
	$\text{CH}_4$ 30.55	$\text{CH}_4$ 49.15	—	—	$\text{CH}_4$ 38.21	$\text{CH}_4$ 44.23
	N 3.99	N 29.26	—	—	N 23.14	N 41.31
Durch Gährung erhalten	$\left. \begin{array}{l} \text{CO}_2 \\ \text{SH}_2 \end{array} \right\} 75.47$	$\left. \begin{array}{l} \text{CO}_2 \\ \text{SH}_2 \end{array} \right\} 62.06$	$\left. \begin{array}{l} \text{CO}_2 \\ \text{SH}_2 \end{array} \right\} 81.65$	$\left. \begin{array}{l} \text{CO}_2 \\ \text{SH}_2 \end{array} \right\} 92.33$	$\left. \begin{array}{l} \text{CO}_2 \\ \text{SH}_2 \end{array} \right\} 80.84$	—
	H 0.07	H 37.64	H 17.60	H 0.01	H —	—
	$\text{CH}_4$ 23.27	$\text{CH}_4$ 0.41	$\text{CH}_4$ —	$\text{CH}_4$ 6.59	$\text{CH}_4$ 17.25	—
	N 1.31	N —	N 0.71	N 1.20	N 1.97	—

Ich füge dieser Tabelle einige Erläuterungen bei.

Die Gas Mengen, welche im ersten Magen der Wiederkäuer (Pansen) enthalten sind, sind immer sehr bedeutend. Ihre Zusammensetzung ist bei allen untersuchten Thieren, (Rind, Schaf, Ziege) ganz constant. Sie bestehen neben Spuren von Schwefelwasserstoff vorwiegend aus Kohlensäure und Grubengas im annähernden Verhältniss von 2:1. Wasserstoff ist entweder nur in ganz geringen Mengen vorhanden oder fehlt vollständig. Auch Stickstoff findet sich immer nur in kleinen Mengen. Da mit dem verschluckten Heu sicherlich viel atmosphärische Luft in den ersten Magen gelangt, so weist dieser Umstand darauf hin, dass die Gasentwicklung im Pansen sehr intensiv sein muss, das Fehlen des Sauerstoffs aber deutet an, dass derselbe dabei rasch verbraucht wird.

Die Gase, welche der Panseninhalt durch Gährung ausserhalb des Organismus entwickelt, zeigen dieselbe Zusammensetzung; die ursprünglich schwach alkalische Reaction desselben schlägt hierbei constant sehr bald in eine saure um, die bei weiterer Gährung sehr intensiv wird. Die Gährung im Pansen kann somit als Sumpfgasgährung verbunden mit Säurebildung angesprochen werden.

Die Gase des 2., 3. und 4. Magens wurden nicht untersucht, weil sie ohne Vermischung mit denen des ersten Magens nicht aufzufangen sind. Eine Gasentwicklung im 4. Magen, dem Labmagen, findet nicht statt, dieselbe beginnt erst wieder im Dünndarm, ist aber viel geringer als im Pansen, so dass selbst beim Rinde nur aus der oberen Hälfte eine zur Analyse genügende Menge aufgefangen werden konnte; und auch diese erwies sich als grösstentheils nicht hier entwickelt, sondern aus den Vormägen (Pansen zumal) herübergewandert, wobei ihre Zusammensetzung durch Diffusion in das Blut bedeutende Aenderungen erfuhr. Es diffundirt nämlich die Kohlensäure am raschesten, Wasserstoff und Grubengas viel langsamer, am langsamsten der Stickstoff. Dies Verhalten fand sich auch in allen anderen Fällen von Wanderung eines Gases von einer Darmabtheilung in die nächste benachbarte und ist darin begründet, dass das Blut chemische Absorption auf Kohlensäure ausübt, während es Wasserstoff, Grubengas und Stickstoff nur durch einfache Lösung aufnimmt, von Stickstoff aber deshalb am wenigsten, vielleicht gar nicht, weil es mit Stickstoff schon beim Durchgang durch die Lungen nahezu gesättigt wird. Wenn ich dem noch hinzufüge, dass ich bei den Gährungen des Darminhalts ausserhalb des Organismus nie eine Entwicklung von Stickstoff beobachten konnte, so wird es nicht mehr zweifelhaft bleiben, dass das relative Ansteigen und Absinken des Stickstoffs in den Gasen der verschiedenen Darmabtheilungen, als des einzigen Bestandtheiles, der seiner absoluten Menge nach sich nahezu gleich bleibt, ein brauchbares Maass für die Intensität der dort stattfindenden Gasentwicklung abgibt.

Die wahre Zusammensetzung der im Dünndarm entwickelten Gase geben die Nachgärungen, sie ist qualitativ dieselbe, wie sie von Planer im Dünndarm des Hundes gefunden wurde, unterscheidet sich aber quantitativ durch einen grösseren Gehalt an Kohlensäure im Verhältniss zum entwickelten Wasserstoff.

Im letzten Fünftel des Dünndarmes (bei der Ziege schon früher) ändert sich der Charakter der Gärung, der Wasserstoff tritt fast ganz zurück und an seiner Stelle wird Grubengas entwickelt, er nähert sich der Gärung im Blind- und Dickdarm, die in ihren gasförmigen Produkten genau der Gärung im Pansen entspricht, im übrigen aber von ihr ganz verschieden ist. Denn während der Inhalt des Pansens bei der Nachgärung sehr bald intensiv sauer wird, reagirt der Inhalt des Blinddarms constant alkalisch und bleibt es so selbst nach wochenlanger Gärung. Die Nothwendigkeit, zwei verschiedene Arten von Sumpfgasgärung anzunehmen, geht aus diesen Beobachtungen noch nicht hervor. Man könnte sich nämlich denken, dass die Grubengasgärung im Pansen mit der Säurebildung dortselbst in keinem causalen Zusammenhang stände, sondern dass letztere ein eigener Gärungsprocess (hervorgerufen durch andere Spaltpilzarten) wäre, welcher im Dickdarm nicht vorkommt; oder dass Grubengasentwicklung und Säurebildung allerdings Erscheinungen ein und desselben Gärungsprocesses sind, letztere aber im Dickdarm nur deshalb nicht bemerkbar wird, weil in diesem Darne gleichzeitig noch eine andere Gärung statthat, welche alkalisch reagirende Produkte liefert und die sauren neutralisirt. Ob eine dieser Unterstellungen thatsächlich realisirt ist, lässt sich durch einen Versuch prüfen. In beiden Fällen müsste nämlich die Grubengasgärung noch weitergehen, wenn man den Dickdarminhalt mit Essigsäure schwach ansäuert, da auch im Panseninhalte erst nach Bildung grosser Säuremengen die Gärung gehemmt wird. Der Versuch ergab aber, dass kein Grubengas, sondern nur Wasserstoff neben Kohlensäure entwickelt wurde. Woraus zu schliessen ist, dass im Verdauungskanal der Wiederkäuer zwei Arten von Sumpfgasgärung stattfinden, die eine mit Bildung von Säuren, die andere ohne solche.

Im Mastdarm findet wegen der trockenen Beschaffenheit des Inhaltes nur geringe Gasentwicklung statt. Der grösste Theil der aufgefangenen Gasmengen ist aus dem Dickdarme herübergewandert, verändert in seiner Zusammensetzung nach den oben angegebenen Regeln.

## Darmgase des Pferdes bei Heufütterung.

	Magen	Dünndarm		Blinddarm	Grimmdarm	Maetdarm
		Anfang	Ende			
Direkt aufge- fangen	CO <sub>2</sub> 75.20	CO <sub>2</sub> 42.70	CO <sub>2</sub> 15.65	CO <sub>2</sub> } 85.47	CO <sub>2</sub> } 55.18	CO <sub>2</sub> 29.19
	SH <sub>2</sub> —			SH <sub>2</sub> }	SH <sub>2</sub> }	
	O 0.23					
	H 14.56	H 19.38	H 24.06	H 2.33	H 1.69	H 0.83
	CH <sub>4</sub> —			CH <sub>4</sub> 11.16	CH <sub>4</sub> 32.73	CH <sub>4</sub> 56.62
	N 9.99	N 37.44	N 59.62	N 0.90	N 9.99	N 13.44
Durch Gährung erhalten	—	—	CO <sub>2</sub> 80.60	CO <sub>2</sub> } 85.40	CO <sub>2</sub> } 70.49	
			SH <sub>2</sub> —	SH <sub>2</sub> }	SH <sub>2</sub> }	
			H 15.65	H 0.50	H —	
			CH <sub>4</sub> 0.09	CH <sub>4</sub> 13.40	CH <sub>4</sub> 26.08	
			N 3.66	N 1.20	N 3.43	

Was beim Pferde zunächst auffällt, ist, dass die Magengase im Gegensatze zum Fleischfresser neben Kohlensäure auch noch bedeutende Mengen von Wasserstoff enthalten und dass der Stickstoffgehalt desselben constant viel geringer als der des oberen Dünndarms ist. Dies lässt sich nur dadurch erklären, dass im Magen des Pferdes im Gegensatze zum Labmagen des Fleischfressers und der Wiederkäuer Gährungen unter Entwicklung von Kohlensäure und Wasserstoff stattfinden. Wie diese trotz der Gegenwart der Salzsäure des Magens möglich sind, scheint ein Räthsel. Bei näherer Untersuchung gewahrt man indess, dass die Reaktion des Mageninhalts nur in der rechten Hälfte, die den charakteristischen Bau der Labmagenschleimhaut besitzt, stark sauer ist, in der linken Hälfte, der sogenannten Schlundportion, aber neutrale oder schwach saure Reaktion herrscht. Hier hat also ohne Zweifel die Gährung stattgefunden und dieselben Gase entwickelt, wie Heu, welches mit Wasser bei Körpertemperatur stehen gelassen wird.

Die Gährung im Dünndarm des Pferdes liefert dieselben Produkte wie der Dünndarm des Rindes, nur in grösserer Menge, so dass aus allen Theilen desselben zur Analyse ausreichende Mengen genommen werden konnten; auch ändert sie sich nicht wie beim Rinde im untersten Theile, sondern Grubengas tritt erst im Dickdarm auf und bildet hier neben Kohlensäure den einzigen wesentlichen Bestandtheil der sehr

bedeutenden hier entwickelten Gasmengen, wobei es merkwürdig ist, dass das Verhältniss des Grubengases zur Kohlensäure hier in derselben Ordnung die gleiche Aenderung durchmacht, wie beim Rinde. Dort war beim Beginn der Grubengasgährung im untersten Theile des Dünndarms dieses Verhältniss 1:12, im Dickdarm aber 1:5; hier ist es im Blinddarm 1:7, im Grimmdarm aber 1:3, also gerade so wie bei der Gährung des Inhaltes vom Pansen des Rindes, mit der die Grimmdarmgährung des Pferdes auch sonst die grössten Analogien zeigt. Es wird nämlich der ursprünglich meist schwach alkalisch oder neutral reagirende Inhalt des Blind- und Grimmdarms vom Pferde bei der Nachgährung auch intensiv sauer, noch rascher als der Panseninhalt, woher es vermuthlich auch rührt, dass die entwickelten Gasmengen wohl bedeutend, aber doch nicht ganz so gross sind, wie bei der Pansengährung.

Im Blind- und Grimmdarme des Pferdes findet also eine Sumpfgasgährung statt, die im Gegensatze zum Dickdarm des Rindes mit Säurebildung einhergeht. Diese Säurebildung findet natürlich auch im Darne des lebenden Thieres statt, sie wird nur für gewöhnlich nicht bemerkt, weil ebenso wie im Pansen durch den Speichel auch hier eine fortwährende Neutralisation durch Zufluss der alkalisch reagirenden Sekrete des Dün- und Dickdarms stattfindet. Sobald aber diese Sekrete aufhören zuzufliessen, wie nach dem Tode, oder infolge von Stauungen im Darmkanal sich nicht mehr mit dem Darminhalte vermischen, tritt sie regelmässig auf. Darum reagirt auch der Dickdarminhalt getödteter Pferde, da die Gährungen in demselben infolge des langsamen Absinkens der Körpertemperatur bei diesen grossen Thieren noch längere Zeit nach dem Tode fort dauern, einige Zeit nach dem Tode untersucht, constant sauer, der Inhalt an Kolik erkrankter und gefallener Pferde aber auch ganz frisch untersucht schon sauer. J. Munk und Terek<sup>1)</sup> hielten, da ihnen die normalen Vorgänge unbekannt waren, diese Säurebildung für eine der Kolik speciell eigenthümliche Erscheinung.

Bezüglich der Gase des Mastdarms ist zu erwähen, dass hier das schon beim Wiederkäuer Gesagte Geltung hat.

Nach Kenntnissnahme der Gase bei ausschliesslicher Fütterung der Thiere mit Heu war es mir noch von Interesse zu erfahren, welche Aenderung deren Zusammensetzung erfährt, wenn zum Heu noch Kohlenhydrate gegeben würden. Ich war der Meinung, dass diese sehr bedeutend sei, dass insbesondere die Kohlenhydrate zur Entwicklung bedeutender Mengen von Wasserstoff im Pansen und Dickdarm Veranlassung geben würden, da in ihnen so leicht Milchsäure- und Buttersäuregährung eintritt.

<sup>1)</sup> Arch. f. Physiologie, 1880, Supplementband.

Ich war darum sehr erstaunt, als sich von allem diesen keine Spur zeigte, die Gährung bei Fütterung mit Heu und Hafer vielmehr in allen Beziehungen ganz so verlief, wie bei Gaben von Heu allein, trotzdem die beigegebenen Hafermengen gross waren und sich auch überall im Verdauungskanal bis in den Dickdarm Stärkekörner nachweisen liessen. Ich gebe zur Bestätigung des Gesagten die bei dieser Futterungsweise erhaltenen Resultate in tabellarischer Uebersicht, ohne noch Weiteres hinzuzufügen.

Darmgase der Ziege bei Fütterung mit Heu und Hafer.

	Pansen	Mitte des Dundarms	Dickdarm	Mastdarm	
Direkt aufge- fangen	CO <sub>2</sub> {	—	CO <sub>2</sub> 55.35	CO <sub>2</sub> 12.27	
	SH <sub>2</sub> }		58.57		
	H 0.13			H 0.81	H —
	CH <sub>4</sub> 30.98			CH <sub>4</sub> 38.32	CH <sub>4</sub> 37.11
	N 10.57		N 5.90	N 50.25	
	CO <sub>2</sub> {	CO <sub>2</sub> {	CO <sub>2</sub> }		
	SH <sub>2</sub> }	SH <sub>2</sub> }	SH <sub>2</sub> }		
	H —	H 2.59	H 0.62		
	CH <sub>4</sub> 24.53	CH <sub>4</sub> 14.56	CH <sub>4</sub> 17.86		
	N 0.15	N 14.56	N 1.24		

Darmgase des Pferdes bei Fütterung mit Heu und Hafer.

Pansen	Mitte des Dundarms	Blinddarm	Mastdarm
CO <sub>2</sub> 67.73	CO <sub>2</sub> 11.33	CO <sub>2</sub> {	CO <sub>2</sub> {
H 12.66	O 0.69	SH <sub>2</sub> }	SH <sub>2</sub> }
N 19.54	H 4.15	H 0.38	H 3.11
	N 83.89	CH <sub>4</sub> 17.68	CH <sub>4</sub> 40.05
		N 5.92	N 11.86

**443. H. Tappeiner: Ueber die Bildungsstätten des Phenols, Indols und Skatols im Darmkanal der Pflanzenfresser.**

(Eingegangen am 27. Oktober.)

Zur weiteren Charakteristik der Gährvorgänge im Verdauungskanal der Herbivoren schien es mir von Interesse, auch alle Abtheilungen derselben auf das Vorkommen der flüchtigen, aromatischen Fäulnisprodukte, der Phenole, des Indols und eventuell auch des Skatols, falls dasselbe bei diesen Thieren sich finden sollte, zu prüfen. Ich betrat damit kein neues Gebiet, denn es hatten bereits Brieger<sup>1)</sup> und J. Munk<sup>2)</sup> den Darmkanal des Pferdes und Rindes nach diesen Stoffen durchsucht, ohne sie indess mit Ausnahme des untersten Theils des Mastdarms, wo Brieger Indol und Phenol nachweisen konnte, zu finden, woraus sie schlossen, dass dieselben zwar im Darm gebildet, aber so rasch resorbirt würden, dass sie sich nirgends in nachweisbarer Menge anhäuferten.

Nach dem folgenden bekannten Verfahren gelingt es indess un schwer, in jeder Darmabtheilung Phenol und einen der Stoffe aus der Indigogruppe, Indol oder Skatol, nachzuweisen.

Der Darminhalt wurde nach dem Coliren mit Essigsäure angesäuert und destillirt. Um alles Indol oder Skatol in das Destillat zu bekommen, genügt es, ein Viertel der angewendeten Flüssigkeit abzu destilliren; die Phenole gehen schwerer über, daher die Destillationen meist so lange fortgesetzt wurden, bis für jeden Liter angewandter Flüssigkeit auch ein Liter Destillat gewonnen war. Das Destillat wurde genau neutralisirt, mit Aether ausgeschüttelt, dieser verjagt und der Rückstand in kleinen Kölbchen zuerst bei alkalischer, dann bei ganz schwach saurer Reaktion destillirt. Im ersten Destillat wurde mit rauchender Salpetersäure oder Salzsäure und Pikrinsäure auf Indol resp. Skatol, im zweiten mit Bromwasser und Millon's Reagens auf Phenole geprüft. Die krystallisirten Niederschläge von Tribromphenol wurden gewogen.

Das Resultat dieser Untersuchungen ist nun kurzgefasst einmal, dass im Verdauungskanal des Rindes Phenol überall entsteht und zwar im Pansen und Dickdarm in wägbarer Menge. Es wurden in mehreren Versuchen aus je 2 Litern Inhalts dieser Darmabtheilungen 0.014 bis 0.022 g gut krystallisirten Tribromphenols gewonnen; 2—5 Liter Dünndarminhalt hingegen gaben zwar deutlich erkennbare, aber nicht wägbare Mengen Phenols, erst als 2 Liter dieser Masse einer Nachgährung überlassen wurden, häufte sich die Menge auf 0.234 g an.

<sup>1)</sup> Zeitschrift für physiolog. Chemie Bd. III.

<sup>2)</sup> Archiv f. Physiologie 1880. Suppl.



Sehr merkwürdige Resultate ergab die Untersuchung auf Indol und Skatol. Aus Panseninhalt wurde nur einmal eine ganz schwache auf Indol deutende Reaktion erhalten, wogegen die Reaktionen auf Skatol immer sehr deutlich waren und ganz mit denen, welche aus anderen faulenden Massen dargestelltes Skatol giebt, übereinstimmen. Bedeutend ist die Menge indess gleichwohl nicht, denn als die von 80 Litern destillirten Panseninhalts gesammelten Pikrinsäureniederschläge über Ammoniak destillirt wurden, reichte die Menge des krystallisirten Skatols nur hin, eine Bestimmung des Schmelzpunkts vorzunehmen, die zu 89—90° C. (uncorr.) gefunden wurde. Reichere Ausbeute würde man wohl durch Verarbeitung des Harns, in dem das Skatol sicherlich enthalten ist, oder durch Nachgährung des Panseninhaltes bei Körpertemperatur erhalten. Die Gährung geht stark und, wenn man von Zeit zu Zeit neutralisirt, auch lange vor sich, ohne die Geruchsnerve dabei so zu beleidigen wie andere Fäulnisversuche.

Im Dünndarme und Dickdarme zeigten die Reaktionen nur die Gegenwart von Indol an, und zwar in letzterem viel stärker als in ersterem entsprechend der Reichlichkeit der Phenolbildung.

Zum Pferde übergehend war das Verhalten seines Dünndarminhaltes das gleiche wie das des Rindes. 7 Liter gaben Tribromphenol nur in Spuren und auch die Reaktionen auf Indol waren zwar deutlich, aber nicht besonders stark. Ganz verschieden verhielt sich indess sein Dickdarm zu dem des Rindes. Als 7 Liter seines gesammten Inhalts destillirt wurden, erhielt man sehr starke Trübung auf Zusatz von Bromwasser, aber es erstarrte nur ein Theil in den Nadeln des Tribromphenols, der grössere blieb als bräunlich zähflüssige Masse. Das von Preusse im Pferdeharn aufgefundene Orthokresol zeigt bekanntlich ein gleiches Verhalten, und es wird somit wahrscheinlich, dass der Dickdarm des Pferdes die Bildungsstätte für dasselbe ist.

Die Prüfung auf Indol und Skatol ergab die Anwesenheit beider Stoffe. In der vorausgehenden Abhandlung wurde gefunden, dass die Gährung im Pansen des Rindes der Gährung im Grimmdarm des Pferdes analog sei. Da nun die Bildung des Skatols beim Rinde sich für die Gährung im Pansen charakteristisch erwies, wurde es wahrscheinlich, dass auch die Hauptstätte der Skatolbildung beim Pferde der Grimmdarm sei, das Indol aber im Blinddarm gebildet werde, wo die Gährung zwar der des Grimmdarms resp. Pansens ähnlich, aber doch noch nicht gleich ist. Ein erneuter Versuch hat diese Annahme vollauf bestätigt. Denn als je 7 L Blinddarm- und Grimmdarminhalt gesondert destillirt wurden, ergab die Prüfung im ersten Falle starke Reaktionen auf Indol, die Prüfung im zweiten Falle aber keine Spur davon, dagegen starke Trübung mit rauchender Salpetersäure und reichliche rothe Niederschläge auf Zusatz von Salzsäure und Pikrin-

säure. Dieselben krystallisirten in Benzol gelöst in rothen Nadeln und durch Destillation desselben mit Ammoniak wurden die Blättchen von den Eigenschaften des Skatols erhalten.

Der Bromphenolniederschlag war in beiden Fällen theils amorph, theils krystallisirt. Der Grimmdarm war reicher an letzterem Antheil, es wurden 0.117 g Tribromphenol aus ihm erhalten. Die vorliegende Untersuchung ergiebt als Hauptresultat einmal die Zusicherung, dass die Aufstellung zweier Arten von Sumpfgasgährung in der vorausgegangenen Abhandlung berechtigt war, indem sie denselben neue Eigenschaften zuerkennt, der sauren Sumpfgasgährung die Skatolbildung, der alkalischen Sumpfgasgährung die Indolbildung.

Sie bestätigt dann ausserdem noch die Richtigkeit der Ansicht, dass die Gährung im Dickdarm des Pferdes nicht identisch mit der im Dickdarm des Rindes ist, wie man bisher anzunehmen gewohnt war, sondern mit der Gährung im Pansen der Wiederkäuer in nächster Beziehung steht.

Sie zeigt endlich im Vereine mit den Ergebnissen der vorigen Abhandlung, wie mannigfaltig die Gährungsprocesse, welche unter dem Namen Darmfäulniss zusammenzuwerfen gebräuchlich geworden, mit den Darmabtheilungen wechseln können.

Diese Verschiedenheiten können nicht allein von den Bedingungen abhängig sein, welche am jeweiligen Orte der Gährung sich finden, denn die Gährungen können bei verschiedenen Thierarten noch selbst in Darmabschnitten differiren, welche anatomisch und physiologisch, so weit wir wissen, als vollkommen gleichwerthig anzusehen sind, sie werden erst durch die Annahme verständlich, dass auch die Verhältnisse, welche der Darminhalt beim Passiren der vorausgegangenen Darmabschnitte dort vorfand, auf die Gestaltung der Gährungen in der folgenden Darmabtheilung von bestimmendem Einflusse sind, dadurch, dass sie die Entwicklung und physiologische Thätigkeit der Spaltpilze, von deren Lebenserscheinungen die Bildung und Ausscheidung der Gährungsprodukte einen Theil ausmachen, beeinflussen. Dies näher auszuführen, soll einer ausführlicheren Publikation überlassen sein.

Bei dieser Untersuchung haben mich die Herren Böhm und Schwenk eifrigst unterstützt.

---

## 444. E. Jahns: Ueber das Kämpferid.

(Eingegangen am 27. Oktober.)

In der Galangawurzel wurde von Brandes<sup>1)</sup> eine von ihm Kämpferid genannte Substanz aufgefunden, die sich aus dem balsamartigen Verdunstungsrückstande des ätherischen Auszuges der Wurzel in Krystallen ausschied. Unsere Kenntniss dieses Körpers beschränkt sich auf die Angaben, welche von dem Entdecker herrühren, weitere Mittheilungen von anderer Seite liegen nicht vor. Dass jene Angaben indessen einer Controle sehr bedürftig sind, konnte schon bei einigen, zur Orientirung über diesen Gegenstand angestellten vorläufigen Versuchen constatirt werden, denn es stellte sich hierbei heraus, dass Brandes ein Gemenge von mehreren Körpern als vermeintlich einheitliche Substanz unter Händen gehabt hat. Durch wiederholtes Umkrystallisiren des Rohproduktes aus Weingeist konnte es in drei Gemengtheile zerlegt werden, in einen schwerer löslichen, für den der Name Kämpferid beibehalten ist, und zwei leichter lösliche, im folgenden als Galangin und Alpinin<sup>2)</sup> bezeichnet.

Zur Darstellung wurde die zerkleinerte Galangawurzel durch zweimaliges Digeriren mit 90 procentigem Weingeist erschöpft, von den filtrirten Tinkturen der Weingeist abdestillirt und das honigdicke Extrakt mit Aether ausgezogen, solange dieser noch gefärbt wurde. Von den ätherischen Auszügen wurde der Aether abdestillirt und der zurückbleibende Balsam nach dem Einrühren einer sehr geringen Menge Wasser (wodurch die Krystallisation beschleunigt wird) der Ruhe überlassen. Nach einigen Tagen war derselbe durch Ausscheidung von Krystallen zu einem steifen, trüben Brei erstarrt. Er wurde mit dem gleichen bis doppelten Volum Chloroform verdünnt, die Masse auf ein Filter gebracht und mit Chloroform nachgewaschen. Das Krystallgemenge blieb hierbei ungelöst, während das Harz und ätherische Oel beseitigt wurde. Nach dem Abpressen des Filterinhaltes wurde derselbe, um noch beigemengten rothbraunen Gerbstoff zu entfernen, mit kaltem 50 procentigen Weingeist angerührt, auf einem Filter mit Weingeist derselben Stärke wenig abgewaschen, scharf gepresst und getrocknet. Zur weiteren Reinigung wurde das nunmehr hellgelb gewordene Rohprodukt, 0.3—0.35 pCt. der Wurzel betragend, zweimal aus 90 procentigem Weingeist umkrystallisirt und hierdurch von anhaftendem braunen Farbstoffe befreit.

Zur Trennung der Gemengtheile von einander wurde das Rohkämpferid in der 30—40fachen Menge heissem 75 procentigen Weingeist gelöst. Beim Erkalten krystallisirte fast nur Kämpferid in

<sup>1)</sup> Arch. d. Pharm. (2) 19, 52.

<sup>2)</sup> Vom Namen der Stammpflanze der Galanga abgeleitet.

gelben Nadeln aus. Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit, erhitzt und mit einem Fünftel ihres Gewichts heissen Wassers versetzt, lieferte beim Erkalten eine zweite, aus Alpinin und Galangin mit wenig Kämpferid gemengte Krystallisation. Aus dem Filtrat wurden durch successives Eindampfen noch zwei Abscheidungen von Galangin gewonnen. Das Kämpferid war durch so oft wiederholtes Umkrystallisiren aus 90procentigem Weingeist, bis der Schmelzpunkt bei 221 bis 222° constant blieb, leicht zu reinigen. Bei einer späteren Darstellung desselben fand sich ihm noch ein anderer, schwer schmelzbarer (noch nicht bei 250°) und selbst in siedendem Alkohol schwer löslicher Körper beigemischt, der sich durch Lösen des Kämpferids in der eben genügenden Menge kalten absoluten Alkohols und längeres Stehenlassen der Lösung ziemlich vollständig abscheiden liess. Die übrigen der anfänglich erhaltenen, aus Alpinin und Galangin bestehenden Krystallisationen wurden einer oft wiederholten, theilweise fraktionirten Krystallisation aus absolutem Alkohol unterworfen. Das Galangin krystallisirt in reinem Zustande aus absolutem Alkohol in blassgelben, verlängert sechseitigen Tafeln, aus verdünntem Weingeist in wasserhaltigen, gelblichweissen Nadeln und schmilzt bei 214—215°. Das Alpinin konnte bis jetzt noch nicht rein erhalten werden, es krystallisirte in körnigen Krystallen, deren Schmelzpunkt zwischen 180 und 190° schwankte, meist lag er bei etwa 185°.

Von diesen Körpern ist zunächst nur das Kämpferid untersucht, über die anderen wird später berichtet werden.

#### Kämpferid, $C_{16}H_{12}O_6 + H_2O$ .

Das Kämpferid krystallisirt in schwefelgelben, flachen Nadeln, schmilzt bei 221—222° und ist vorsichtig stärker erhitzt zum Theil unzersetzt sublimirbar. Es ist fast unlöslich in Wasser, löslich in etwa 400 Theilen kaltem, leichter in siedendem, 90procentigen Weingeist, ferner in Aether und Eisessig, wenig in siedendem Chloroform und Benzol. In Alkalien und Ammoniakflüssigkeit löst es sich mit intensiv gelber Farbe, wenig in Natriumcarbonatlösung, ohne hierbei Kohlensäure auszutreiben. Concentrirte Schwefelsäure löst es, besonders beim Erwärmen, mit gelber Farbe, nach einiger Zeit zeigt die Lösung ausgezeichnete blaue Fluorescenz. Rauchende Schwefelsäure in nicht zu grossem Ueberschuss löst es mit grauer Farbe, die auf Zusatz überschüssiger Säure in weinroth übergeht. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid olivengrün gefärbt, durch Bleiacetat gelb gefällt. Silberlösung und alkalische Kupferlösung werden durch das Kämpferid beim Erwärmen reducirt. Durch Kochen mit verdünnten Säuren wird es nicht verändert.

Das Krystallwasser des Kämpferids entweicht bei 130—140°. Bei vier Versuchen wurden 6.29—6.35 pCt. gefunden (berechnet 5.6 pCt.). Die Analyse der wasserfreien Substanz ergab folgende Zahlen:

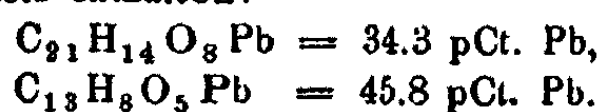
	Gefunden					Berechnet für $C_{16}H_{12}O_6$
	I	II	III	IV	V	
C	63.74	63.51	63.39	64.04	63.53	64.0 pCt.
H	4.34	4.23	4.08	4.22	4.19	4.0 -

Aus den gefundenen Zahlen lassen sich ebensogut auch die Formeln  $C_{21}H_{16}O_8$  (verlangt 63.63 pCt. C und 4.04 pCt. H;  $1\frac{1}{2}H_2O = 6.3$  pCt.) und  $C_{13}H_{10}O_5$  (verlangt 63.41 pCt. C und 4.06 pCt. H;  $H_2O = 6.81$  pCt.) berechnen. Den Beweis für die Richtigkeit der angenommenen empirischen Formel lieferte die Zusammensetzung von Verbindungen, welche das Kämpferid mit Basen eingeht, sowie die Untersuchung einiger gut charakterisirten anderen Derivate.

Die Bleiverbindung wurde durch Fällung einer alkoholischen Kämpferidlösung mit einer alkoholischen Lösung von neutralem Bleiacetat erhalten. Orangegelber, amorpher Niederschlag. Zur Analyse wurde die Verbindung bei 120° getrocknet.

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{10}O_6Pb$
C	37.96	38.01 pCt.
H	2.32	1.98 -
Pb	40.52	40.98 -

Dagegen müsste enthalten:



Wie ersichtlich, lässt der Versuch keinen Zweifel über die zu wählende Formel.

Eine basische Bleiverbindung wurde durch Fällung mit Bleiessig erhalten. Der orangegelbe, amorphe Niederschlag nahm beim Auswaschen eine etwas dunklere Farbe an und wurde beim Trocknen braun. Der Wassergehalt entwich erst vollständig bei 150°.

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{10}O_6Pb + PbO$
Pb	56.77	56.86 pCt.

Die Barytverbindung wurde auf Zusatz von Barytwasser zu einer alkoholischen Kämpferidlösung, besser durch Fällung einer mit Barymacetat versetzten Kämpferidlösung mit Ammoniak als orangegelber, bald braun werdender Niederschlag erhalten. Er wurde bei 120° getrocknet.

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{12}O_6, Ba(OH)_2$
Ba	29.2	29.08 pCt.

Eine entsprechende Kalkverbindung konnte ebenso dargestellt werden. Auf Zusatz einer unzureichenden Menge Ammoniak zu einer gemischten Lösung von Kämpferid und Chlorcalcium fiel eine Verbindung  $(C_{16}H_{12}O_6)_2 \cdot Ca(OH)_2$  (gefunden 6.04 pCt. Ca, berechnet 5.93 pCt.) nieder.

Diacetylkämpferid,  $C_{16}H_{10}O_6(C_2H_3O)_2$ , entsteht leicht beim Kochen gleicher Theile Kämpferid und wasserfreien Natriumacetates mit einem Ueberschusse von Essigsäureanhydrid, schon nach wenigen Minuten verschwindet die anfänglich gelbe Farbe der Lösung. Die noch heisse Flüssigkeit wird anfangs mit wenig Wasser und nach erfolgter Lösung des Essigsäureanhydrids mit mehr Wasser versetzt, wodurch das Acetylkämpferid ausgefällt wird. Durch Umkrystallisiren aus siedendem Weingeist wird es gereinigt. Farblose, feine Nadeln, unlöslich in Wasser, schwerlöslich in Weingeist, bei 188—189° schmelzend. Beim Uebergiessen mit verdünnter Kalilauge tritt keine Gelbfärbung ein, erst nach einiger Zeit färbt sie sich schwach.

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{10}O_6(C_2H_3O)_2$
C	62.15	62.50 pCt.
H	4.39	4.16 -

Wegen der wenig differirenden procentischen Zusammensetzung des Diacetyl- und Triacetylderivates (letzteres erfordert 61.97 pCt. C und 4.22 pCt. H) lässt die Elementaranalyse nicht sicher erkennen, welche dieser beiden Verbindungen vorliegt. Versuche, die Verbindung zu verseifen, und die Anzahl der Acetylgruppen direkt zu bestimmen, haben jedoch kein befriedigendes Resultat ergeben.

Die Methode von Schiff war nicht anwendbar, weil das Kämpferid mit Magnesia eine, wenn auch schwer lösliche Verbindung eingeht. Ebenso wenig eignete sich Kalilauge zur Spaltung, weil die Verbindung hierbei eine tiefergehende, über die Verseifung hinausgreifende Veränderung erleidet.

Dibenzoylkämpferid,  $C_{16}H_{10}O_6(C_7H_5O)_2$ , wird durch Erhitzen von Kämpferid mit überschüssigem Benzoësäureanhydrid erhalten. Beim Auskochen der erkalteten Masse mit Alkohol bleibt das Benzoat ungelöst und wird durch Krystallisation aus einer Mischung von Benzol und absolutem Alkohol rein erhalten. Gelblich weisse, feine Nadeln, unlöslich in Wasser, kaum löslich in Weingeist, bei 185—186° schmelzend.

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{10}O_6(C_7H_5O)_2$
C	70.56	70.86 pCt.
H	4.09	3.93 -

Der Versuch lässt keinen Zweifel, dass das Kämpferid zwei durch Säureradikale leicht substituierbare Wasserstoffatome resp. zwei Hy-

droxylgruppen enthält, da die Theorie für ein Tribenzoylderivat erheblich abweichende Zahlen fordert.

Dibromkämpferid,  $C_{16}H_{10}Br_2O_6$ , scheidet sich auf Zutropfen von 1 Theil Brom zu einer Lösung von 2 Theilen Kämpferid in Eisessig in gelben Nadeln aus. Schwer löslich in Weingeist, schmilzt, wie es scheint, unter Zersetzung bei  $224-225^\circ$ . Gefunden 34,33 pCt. Brom (berechnet 34,93 pCt.).

Bei weiterem Zusatz von Brom löst sich das Dibromid wieder auf, das hierbei entstandene höher bromirte Produkt lässt sich durch Wasser in gelblichen Flocken ausfällen.

Durch Einwirkung von Natriumamalgam wird das Kämpferid in einen in Alkalien löslichen, durch Säuren in purpurrothen Flocken fällbaren Farbstoff übergeführt.

Beim Erhitzen von Kämpferid mit concentrirter Schwefelsäure auf  $120^\circ$  wird eine Sulfosäure gebildet, die auf Zusatz von wenig Wasser in gelben Nadeln auskrystallisirt. Sie ist in Wasser leicht löslich, weniger in mässig verdünnter Schwefelsäure und lässt sich daher aus der wässrigen Lösung durch Zumischung von concentrirter Schwefelsäure fällen.

Beim Erwärmen mit Salpetersäure von 1,18 spec. Gewicht wird das Kämpferid leicht oxydirt und gelöst. Theilweise aus der noch warmen Flüssigkeit, vollständiger nach dem Erkalten krystallisirt eine Säure in farblosen Nadeln aus, welche sich als identisch mit Anissäure erwies. Die Identität wurde festgestellt durch Analyse der freien Säure sowohl als des Silbersalzes, durch Darstellung des Aethyläthers, durch Ueberführung in Paraoxybenzoësäure beim Schmelzen mit Aetzkali, endlich durch sorgfältige Vergleichung ihrer Eigenschaften und Reaktionen mit denjenigen, welche aus Anisöl dargestellte Anissäure darbot. Als zweites Hauptprodukt der Oxydation war Oxalsäure nachzuweisen, ausserdem in geringerer Menge eine gelbe, in Wasser lösliche Substanz.

Die beim Schmelzen des Kämpferids mit Aetzkali entstehenden Produkte konnten, weil das vorhandene Material zur Neige ging, nicht eingehender untersucht werden. Es scheinen hierbei Phloroglucin, Oxalsäure, Ameisensäure und eine durch Bleiacetat fällbare Säure zu entstehen.

Das Kämpferid hat in seinen Eigenschaften und Reaktionen sehr viel Aehnlichkeit mit manchen anderen, natürlich vorkommenden oder aus Glykosiden darstellbaren gelben Farbstoffen, besonders mit dem Quercetin, Rhamnetin und Morin. Erhöht man die für das Kämpferid aufgestellte Formel um die Hälfte, so tritt die offenbar nahe Verwandtschaft der genannten Körper auch in den Formeln hervor. Man hätte: Quercetin,  $C_{24}H_{16}O_{11}$ , Rhamnetin,  $C_{24}H_{18}O_{10}$  (bei verdop-

pelter Formel), Kämpferid,  $C_{24}H_{18}O_9$ . Da diese Formel sich mit den Resultaten der Untersuchung ebenso gut vereinigen lässt, als jene den einfachsten Ausdruck repräsentirende mit 16 Atom Kohlenstoff, so ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass die erstere der wahren Molekulargrösse des Kämpferids entspricht. So lange indessen nicht Thatsachen vorliegen, welche zur Annahme der complicirteren Formel nöthigen, liegt keine Veranlassung vor, die einfacheren aufzugeben.

#### 445. C. Böttinger: Ueber den Zucker der Eichenrindengerbsäure.

(Eingegangen am 27. Oktober.)

Der mir verspätet zu Gesicht gekommene Aufsatz von C. Etti<sup>1)</sup>, „Ueber Lävulin in der Eichenrinde“ nöthigt mich in Kürze die Gründe anzugeben, welche mich veranlassten Zucker als Bestandtheil der Eichenrindengerbsäure anzusehen. Als ich die Flüssigkeit, welche ich in meiner Abhandlung<sup>2)</sup> als „wesentlich“ aus Gerbsäure bestehend bezeichnete, mit Emulsin versetzte, trat keine Zuckerbildung, resp. Gährung ein. Ebenso wenig konnte Zucker nachgewiesen werden, als die Lösung der nach den Angaben von C. Etti und J. Löwe mittelst Essigäther isolirten Gerbsäure mit Emulsin versetzt wurde. Meine Gerbsäurelösung<sup>2)</sup> lieferte, mit Fehling'scher Lösung versetzt, einen braunrothen Niederschlag, der aber, selbst nach längerem Erhitzen mit Wasser, in verdünnter Essigsäure löslich war. Der von mir isolirte Traubenzucker reducirte Fehling'sche Lösung, seine Lösung lenkte den Lichtstrahl nach rechts ab und lieferte nach dem Zusatz von gut gewaschener Bierhefe Kohlensäure und Alkohol. Ich musste also annehmen, dass in der von mir untersuchten Gerbsäurelösung freier Zucker nicht vorhanden war, oder dass Gerbsäure die Gährung vorhandenen Zuckers verhindert. Ein in meiner Lösung vorhandenes Kohlehydrat, welches unter dem Einfluss von Säuren Zucker erzeugt, kann nicht Lävulin gewesen sein, denn dasselbe wird von Säuren nicht in Traubenzucker umgewandelt. Uebrigens habe ich kein Lävulin gefunden, bezweifle aber nicht, dass Etti diesen Körper fand, denn nach meiner Ansicht ist das Alter und der Standort des Eichbaums von wesentlichem Einfluss auf Menge und Natur der zuckerartigen Körper, welche durch Gährungsprocesse die für die Gerberei so wichtigen Säuren liefern. Die Verbindung des gerbenden Principes mit Zucker ist aber zweifelsohne eine sehr lockere und

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 1826.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 202, 269. Diese Berichte XIV, 1599.



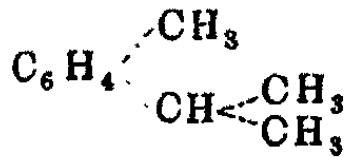
scheint schon beim Erwärmen der wässrigen Lösung grösstentheils zu zerfallen, denn man „riecht“ den Zucker, wenn die wässrige Lösung des Gerbeextrakts auf dem Wasserbad verdampft wird. Ich halte es daher für eine Sache der Uebereinkunft, ob man die Eichenrindegerbsäure nach wie vor zu den Glycosiden zählen will, oder ob man als Eichenrindegerbsäure den in Wasser löslichen gerbenden Stoff ansprechen will, welcher bei Behandlung mit Säuren zu Eichenroth condensirt wird.

Worms a./Rh., 25. Oktober 1881.

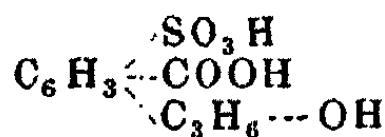
#### 446. Richard Meyer und Heinrich Boner: Hydroxylierung durch direkte Oxydation.

(Eingegangen am 27. Oktober.)

Wir sind in der Lage, ein weiteres Beispiel von direkter Hydroxylierung eines tertiären Wasserstoffatoms mitzutheilen. Nachdem wir Cymol- und Isocymolsulfosäure mittelst Kaliumpermanganat oxydirt hatten,<sup>1)</sup> war es von Interesse für uns, auch das Verhalten eines oder des anderen der in neuerer Zeit dargestellten isomeren Cymole gegen Kaliumpermanganat zu untersuchen. Wir sind daher Hrn. W. Kelbe zu aufrichtigstem Danke verpflichtet, da derselbe die grosse Freundlichkeit hatte, uns eine Probe seines, aus dem Harzöl dargestellten<sup>2)</sup> Metaisocymols behufs einer solchen Untersuchung zu übersenden. Die Zugehörigkeit seiner Verbindung zur Metareihe hat der Entdecker durch ihre Ueberführung in Isophtalsäure bewiesen; durch die Synthese hat er dieselbe ferner als Isopropyltoluol



charakterisirt<sup>3)</sup>. Das Metaisocymol bildet zwei Monosulfosäuren (von Kelbe durch  $\alpha$  und  $\beta$  unterschieden). Die  $\alpha$ -Säure giebt ein leicht krystallisirendes Baryumsalz, welches nach der Vorschrift von Kelbe dargestellt und in das Kaliumsalz verwandelt wurde. Letzteres haben wir dann in derselben Weise mit Kaliumpermanganat oxydirt, wie es bei früheren Fällen beschrieben wurde. Der Verlauf und das Produkt der Oxydation entsprach vollkommen den früheren Erfahrungen. Es wurde eine Säure von der Formel



<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 1495; XIV, 1185.

<sup>2)</sup> Ebendasselbst XIII, 1157.

<sup>3)</sup> Ziegler und Kelbe, ebendasselbst XIII, 1399.

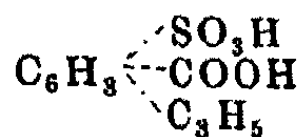
erhalten, also isomer mit der aus der Cymol- und Isocymolsulfosäure dargestellten Oxypropylsulfobenzoësäure. Das Kaliumsalz krystallisiert aber, ganz verschieden von dem der letzteren Säure, sehr schwierig und wurde nicht im reinen Zustande erhalten. Ueberhaupt krystallisieren die Salze dieser Metaoxypropylsulfobenzoësäure nicht sonderlich gut. Genauer untersucht wurden:

Metaoxypropylsulfobenzoësäures Baryum,  $C_{10}H_{10}SO_6Ba$  scheidet sich aus wässriger Lösung undeutlich krystallinisch und wasserfrei ab. Mikroskopische Blättchen.

Metaoxypropylsulfobenzoësäures Blei,  $C_{10}H_{10}SO_6Pb$ . Gleicht ganz dem vorigen.

Das Magnesiumsalz krystallisiert nicht.

Das in die Propylgruppe eingetretene Hydroxyl gab sich auch hier dadurch zu erkennen, dass das Baryumsalz durch Abdampfen mit Salzsäure die Eigenschaft annahm, Bromwasser zu entfärben, was die Bildung einer ungesättigten Säure



anzeigt.

Wir haben ferner auch den in Aussicht gestellten Versuch gemacht, die Mandelsäure,  $C_6H_5 \cdot CH(OCH_3) \cdot COOH$  in eine Oxysäure,  $C_6H_5 \cdot C(OH)(OCH_3) \cdot COOH$ , überzuführen, jedoch ohne den gewünschten Erfolg. Indessen wurden bei dieser Gelegenheit einige Beobachtungen gemacht, welche hier in Kürze folgen mögen.

Als Ausgangspunkt für die Darstellung der Mandelsäure diente uns die Phenylchloroessigsäure,  $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot COOH$ . Diese bereiteten wir nach der vortrefflichen Methode von Spiegel<sup>1)</sup>. Wir erhielten sie durch Umkrystallisieren aus Ligroïn, in kleinen, aus Nadelchen bestehenden Warzen vom Schmelzpunkt 78°. Radziszewski<sup>2)</sup> giebt den Schmelzpunkt zu 75° an.

Aus der Säure wurde durch Einleiten von Salzsäure in die methylalkoholische Lösung der Methylester,  $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot COOCH_3$  dargestellt, welcher gereinigt ein wasserhelles, die Augen stark reizendes Oel bildet und mit geringer Zersetzung bei 248° (corr.) siedet. Dieser Ester liefert durch Einwirkung der äquivalenten Menge Natriummethylat mandelsäures Methyl,  $C_6H_5 \cdot CH(OCH_3) \cdot COOCH_3$ , aus welchem durch Verseifung die freie Säure erhalten wird.

Die Mandelsäure,  $C_6H_5 \cdot CH(OCH_3) \cdot COOH$  scheidet sich aus ihren Salzen zunächst ölig ab, erstarrt aber, wenn sie

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 239.

<sup>2)</sup> Diese Berichte II, 208.

rein ist, allmählich und wird aus Ligroin in kleinen, tafelförmigen Krystallen erhalten. Schmelzpunkt 71—72°.

Natriumsalz,  $C_9H_9O_3Na + 2H_2O$  bildet, aus Wasser krystallisiert, feine weisse Nadeln; aus verdünntem Alkohol wird es in schönen perlmutterglänzenden Blättchen von derselben Zusammensetzung erhalten.

Baryumsalz,  $(C_9H_9O_3)_2Ba + 2H_2O$ . Kleine weisse Nadeln, die unter dem Mikroskop als lange, schmale, oft schief abgeschnittene Tafeln erscheinen.

Calciumsalz,  $(C_9H_9O_3)_2Ca$ , schöne Blättchen, die unter dem Mikroskop als langgezogene sechsseitige Tafeln erscheinen.

Kupfersalz,  $(C_9H_9O_3)_2Cu + 2H_2O$ . Hellblauer Niederschlag, aus mikroskopischen, glatten Nadeln bestehend.

Silbersalz,  $C_9H_9O_3Ag$ . Weisser, aus kleinen Blättchen bestehender Niederschlag.

Mit  $Fe_2Cl_6$  geben die methylmandelsauren Salze einen braunen Niederschlag; mit  $Hg_2N_2O_6$  und mit Bleisalzen weisse, welche alle drei in kochendem Wasser schmelzen und sich theilweise darin auflösen.  $FeSO_4$  und  $HgCl_2$  geben keine Niederschläge.

Methylester,  $C_9H_9(OCH_3)O_2$ . Farbloses, schwach riechendes Oel. Siedepunkt 246°.

Bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  gab die Methylmandelsäure nicht die erwartete Oxysäure, sondern, ebenso wie Mandelsäure, nur Phenylglyoxylsäure,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot COOH$ . Dabei muss sich Methylalkohol abgespalten haben, welcher dann offenbar durch das Oxydationsmittel verbrannt worden ist.

Wir glaubten nun unser Ziel besser erreichen zu können, wenn wir statt des Methyls die widerstandsfähigere Phenylgruppe in das Mandelsäuremolekül einführten und die so zu erhaltende Phenylmandelsäure,  $C_6H_5 \cdot CH(OC_6H_5) \cdot COOH$  oxydirten. Allein auch hier war der Erfolg derselbe: als Oxydationsprodukt konnte nur Phenylglyoxylsäure — neben kleinen Mengen von Benzaldehyd und Benzoëssäure — aufgefunden werden.

Wir stellten die Phenylmandelsäure ganz in analoger Weise wie die Methoxylverbindung dar: durch Einwirkung gleicher Moleküle von phenylchloroessigsäurem Methyl und Phenolkalium. Die Säure scheidet sich aus ihren Salzen zunächst in halbflüssiger Form ab, wird aber bald fest. Sie ist in kaltem Wasser schwer löslich, auch in heissem nicht leicht; doch kann sie aus kochendem Wasser umkrystallisiert werden. Sie bildet dann feine, büschelförmig gruppirte Nadeln, welche mehrere Millimeter lang werden können und bei 108° schmelzen.

Natriumsalz,  $C_{14}H_{11}O_3Na + 3H_2O$ . Krystallisiert aus Wasser in kleinen, strahlig gruppirten Nadeln.

Kupfersalz,  $(C_{14}H_{11}O_3)_2Cu$ . Hellgrüner, wasserfreier Niederschlag. Zersetzt sich leicht schon bei gelindem Erwärmen.

Silbersalz,  $C_{14}H_{11}O_3Ag$ . Weisser, ziemlich lichtbeständiger Niederschlag.

Gegen  $Fe_2Cl_6$ ,  $Hg_2(NO_3)_2$ ,  $HgCl_2$  und Bleisalze verhalten sich die Salze der Phenylmandelsäure wie die der Methylmandelsäure; mit  $FeSO_4$  dagegen geben sie einen weissen, gleichfalls in heissem Wasser schmelzenden Niederschlag.

Chur, 25. Oktober 1881.

#### 447. Richard Meyer: Notiz über Darstellung und Eigenschaften des Benzylalkohols.

(Eingegangen am 27. Oktober.)

Schon vor längerer Zeit hat Hr. Joh. Rosicki auf meine Veranlassung einige gelegentliche Versuche über die Darstellung des Benzylalkohols aus Benzaldehyd angestellt. Da dieselben zu einer nicht unerheblichen Verbesserung der Methode geführt haben, so möge ihr Ergebniss hier eine Stelle finden.

Veranlassung zu diesen Versuchen war die Beobachtung, dass die Zersetzung des Benzaldehyds in Benzalkohol und Benzoësäure durch die Einwirkung von alkoholischem Kali, selbst bei längerem Stehen und Kochen am Rückflusskühler ziemlich unvollständig ist. Auch entsteht ein nicht unbeträchtlicher Verlust durch Verharzung.

Weit glatter verläuft die Umsetzung, wenn man statt der alkoholischen eine wässrige Kalilösung anwendet. Nach mehrfachen Versuchen blieb man schliesslich bei dem folgenden Verfahren stehen.

10 Theile Benzaldehyd (es wurde natürlicher verwendet) werden, am besten in einem Stöpselcylinder, mit einer Lösung von 9 Theilen Kaliumhydroxyd in 6 Theilen Wasser versetzt, bis zur bleibenden Emulsion geschüttelt und die Mischung eine Nacht sich selbst überlassen. Durch Ausscheidung von benzoësaurem Kalium findet man dann das Ganze zu einem Krystallbrei erstarrt. Man fügt nun soviel Wasser hinzu, als zur Auflösung der Krystalle erforderlich ist, wobei auch der entstandene Benzalkohol vollständig in Lösung geht. Hierauf wird die Lösung mit Aether ausgeschüttelt, der letztere abdestillirt und das zurückbleibende Oel, ohne zu trocknen, rectificirt. Nachdem der Rest des Aethers und etwas Wasser fortgegangen, steigt das Thermometer rasch auf den Siedepunkt des Benzylalkohols, und es geht sofort das Meiste innerhalb zwei bis drei Graden über. Ganz zuletzt steigt das Thermometer sehr hoch und im Kolben bleibt ein wenig einer harzigen, nach dem Erkalten fest werdenden Masse.

Die Ausbeute betrug, im Mittel aus drei Operationen, 92 pCt. der theoretischen, während bei einer Darstellung mit alkoholischem Kali nur 43 pCt. erhalten wurden. Niederist <sup>1)</sup> stellte den Benzylalkohol aus Benzylchlorid durch 23stündiges Kochen mit der ca. 25fachen Menge Wasser dar und erhielt 76 pCt. der theoretischen Ausbeute. <sup>2)</sup>

Wie bereits erwähnt, ist es nicht zweckmässig, den Benzylalkohol vor der Destillation zu trocknen. Mit Chlorcalcium verbindet er sich <sup>3)</sup>, und festes Kali scheint ihn anzugreifen; wenigstens beobachtet man, wenn man mit Kali trocknet, die Bildung eines sehr hoch siedenden Körpers, und bei der Destillation bleibt eine krystallinische Substanz zurück.

Die im obigen beschriebene Methode dürfte sich auch für die Spaltung anderer Aldehyde eignen.

Der Benzylalkohol wird in den Lehrbüchern als unlöslich in Wasser bezeichnet. Nach den soeben mitgetheilten Beobachtungen ist diese Angabe nicht correct. Auch aus der Abhandlung von Niederist geht hervor, dass dieser Chemiker die Löslichkeit des Benzalkohols in Wasser gleichfalls beobachtet hat, ohne es aber direct auszusprechen <sup>4)</sup>. Es schien mir der Mühe werth, dieses Löslichkeitsverhältniss quantitativ zu ermitteln.

Zu dem Versuche diente ein Präparat, welches durch Schütteln zuerst mit einer verdünnten Lösung von  $\text{NaHSO}_3$ , dann mit Soda-lösung, von etwa beigemengtem Benzaldehyd und Benzoëssäure sorgfältig befreit war. Den corrigirten Siedepunkt desselben fand ich bei  $204^\circ$ .

Der Alkohol wurde mit einer, zur völligen Lösung unzureichenden Menge Wasser geschüttelt, die Lösung abgehoben und durch zweimaliges Filtriren vollkommen klar erhalten. Ihre Menge betrug 53.8 g; die Versuchstemperatur  $17^\circ$ .

Die wässrige Lösung wurde nun wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, der ätherische Auszug abgedampft und der zurückbleibende Alkohol nach längerem Stehen über Schwefelsäure gewogen. Sein Gewicht betrug 2.068 g. Danach lösen 100 Theile Wasser bei  $17^\circ$

$$\frac{2.068 \cdot 100}{53.8 - 2.068} = 4.0 \text{ Theile Benzalkohol.}$$

<sup>1)</sup> Liebig's Annalen 196, 353.

<sup>2)</sup> Hiernach scheint das Benzylchlorid ein besseres Material zur Darstellung des Benzalkohols zu sein, als der Benzaldehyd, da ersteres ganz, letzterer aber nur zur Hälfte in den Alkohol verwandelt wird. Immerhin dürfte für die Benutzung des Benzaldehyds der Umstand sprechen, dass er leichter chemisch rein erhalten werden kann als Benzylchlorid, also auch leichter zu einem reinen Alkohol führen wird.

<sup>3)</sup> In der Kälte erfolgt die Verbindung langsam. Erwärmt man aber, so erstarrt beim Erkalten das Ganze krystallinisch.

<sup>4)</sup> S. auch Kachler, diese Berichte II, 514.

Diese Bestimmung kann keinen hohen Grad von Genauigkeit beanspruchen; sie ist vielmehr nur als eine Annäherung zu betrachten. Aber sie zeigt uns im Benzalkohol ein neues Beispiel, dass ölige, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeiten in letzterem oft durchaus nicht unlöslich sind, wie so häufig angegeben wird <sup>1)</sup>.

Chur, 25. Oktober 1881.

#### 448. H. W. Bakhuis Roozeboom: Notiz über tertiäres Butylbromür.

Die einzige Angabe über diesen Körper findet sich in diesen Berichten VI, 1258 in einer Mittheilung des Hrn. Elketoff, der es beim Erhitzen von Isobutylbromür auf 230° erhielt. Er giebt aber nichts weiteres darüber an.

Ich stellte diese Verbindung dar durch Einleiten von Isobutylene (aus Isobutylbromür und alkoholischem Kali) in rauchende Bromwasserstoffsäure von 1.7 spec. Gew.

Am vortheilhaftesten gelang die Darstellung, wenn ich die Säure in ein langes, schwach schief gestelltes Glasrohr brachte und das Gas aus einem Gasometer in kleinen Blasen durchstreichen liess. Das Bromür sammelt sich am oberen Ende, und wenn das Butylen frei von Luft ist, wird es vollständig aufgenommen in einem Rohr von etwa 1 m Länge.

Das so dargestellte Produkt, mit Wasser gewaschen, und über CaCl<sub>2</sub> getrocknet, ist nach einmaligem Rectificiren schon gänzlich rein.

Die Analyse gab:

	I	II	Theorie
C	35.24	35.16	35.04 pCt.
H	6.62	6.60	6.57 -
Br	58.54	58.62	58.40 -

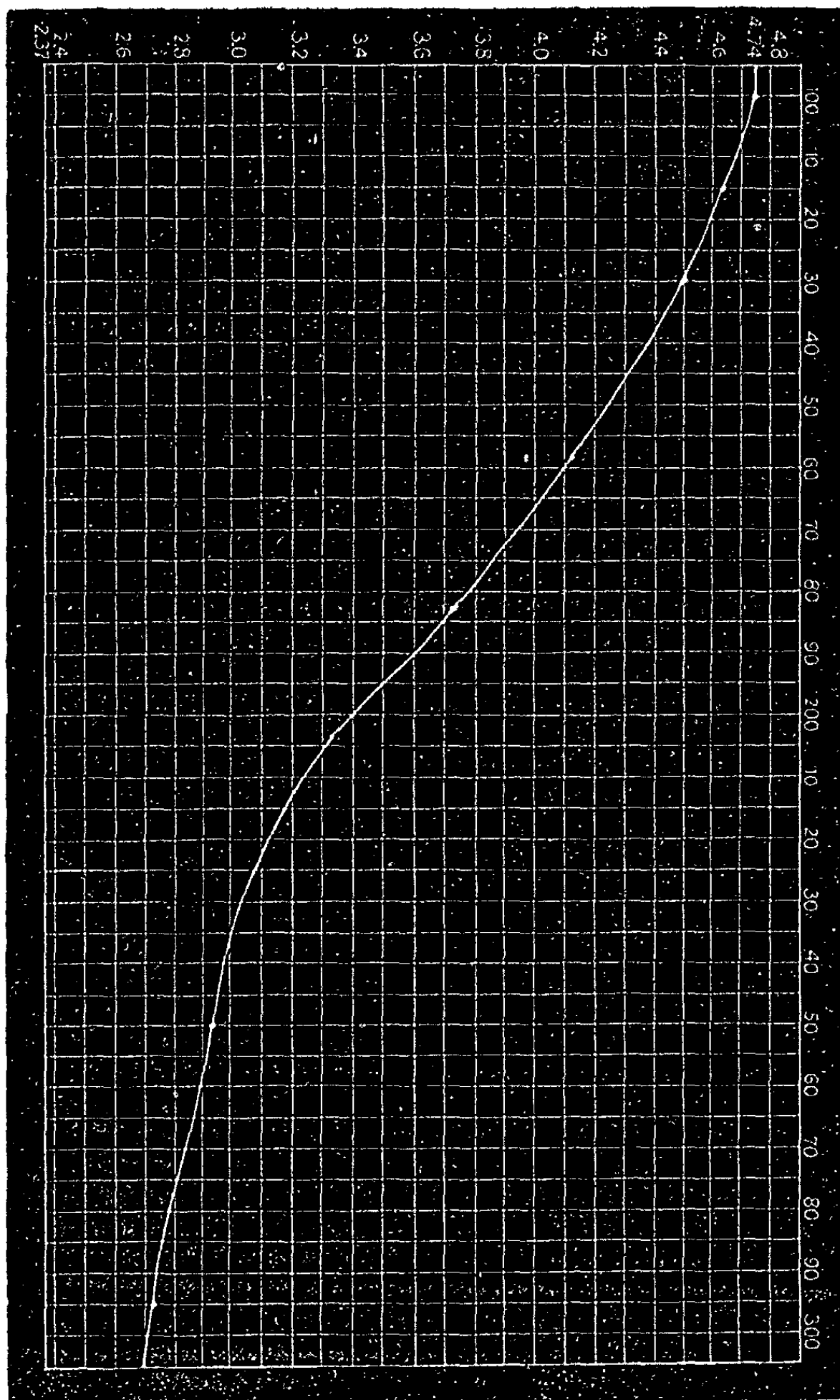
Bei 761.5 mm Druck (auf 0° reducirt) ist sein Siedepunkt 72° C. Das specifische Gewicht ist 1.215 bei 20° C. Bei längerem Aufbewahren färbt es sich ein wenig gelb. Es ist inactiv.

Nach der Meyer'schen Methode wurden einzelne Dampfdichtebestimmungen gemacht.

Temperatur	Theor.	100°	115°	130°	150°	188°	204°	250°	300°
Dampfdichte	4.74	4.70	4.64	4.50	4.12	3.73	3.32	2.94	2.72
Anzahl Procente dissociirt		0	4.2	10	26.2	42.6	60	76	85.2

<sup>1)</sup> Vom Aethyläther ist diese Löslichkeit in Wasser längst bekannt; für das Anilin und einige andere Flüssigkeiten ist sie von Alexejeff (diese Berichte X, 708) quantitativ bestimmt worden.

Die Bestimmungen wurden gemacht: in Wasserdampf, Essigsäure, Xylol, Terpentinöl, Anilin, Nitrobenzol, Benzoësäure, Naphtol.



Von 115° an wurde jedesmal die Anwesenheit freier Bromwasserstoffsäure constatirt, durch schnelles Austreiben des Gases

mittelst Luft, nach Beendigung des Versuchs, und Reaktion auf Lackmus.

Ein Bild obiger Zersetzung giebt vorstehende Curve, worin die Abscissen die Temperatur, und die Ordinaten die Dampfdichte angeben.

Leiden, Universitätslaboratorium, 24. October 1881.

#### 449. H. W. Bakhuis Roozboom: Ueber Ammoniumtribromid.

Veraulast durch eine Bemerkung des Prof. Michaëlis in der neuen Auflage des Lehrbuchs von Graham-Otto, dass die Elektrolyse des Bromammoniums zur Darstellung des Bromstickstoffs noch nicht versucht ist, prüfte ich erst das Verhalten freien Broms gegen eine concentrirte Lösung dieses Salzes. Es löste sich viel Brom, ohne irgend welche andere Erscheinung, als ziemlich starke Erwärmung.

Als ich dann eine starke Lösung des Bromammoniums der Elektrolyse unterwarf, wobei die Elektroden durch Pergamentpapier getrennt waren, entwickelte sich am negativen Pol Wasserstoff, und wurde die Lösung dort durch Ammoniak stark alkalisch. Am positiven Pol entstand eine Lösung von Brom in Bromammonium, die allmählig dunkler ward; aber keine Spur einer explosiven Verbindung wurde gebildet.

Da ich weiter keine einzige Angabe fand über Polybromide des Bromammoniums, versuchte ich die Darstellung derselben.

Wenn man zu einer gesättigten Lösung von Bromammonium soviel Brom fügt als nöthig ist zur Bildung von  $\text{H}_4\text{NBr}_3$ , und über Schwefelsäure stehen lässt, erhält man schon nach ein bis zwei Tagen ziemlich grosse säulenförmige Krystalle, etwa von der Farbe des Kaliumbichromats.

Die Bildungswärme dieses Körpers ist bedeutend. Beim Vermischen einer Lösung von 9.8 g Bromammonium in 13.93 g Wasser, mit 8.39 g Brom (etwas mehr als 1 Molekül) stieg das Thermometer von  $20^\circ$  auf  $28.6^\circ \text{C}$ . Die Krystalle gehören zum rhombischen oder monoklinen System, und bilden leicht verwachsene Aggregate. Bei gewöhnlicher Temperatur verlieren sie an der Luft, je nach Grösse, in 1 bis 2 Stunden alles freie Brom; im Luftbade, bei  $50^\circ$  und höher, schon in weniger als 10 Minuten. Sie ziehen kein Wasser an aus der Luft. In Wasser sind sie leicht löslich; die Lösung riecht stark nach Brom, stärker als die Krystalle selbst. Bei stärkerer Verdünnung bleibt alles Brom gelöst.





Durch  $\text{CS}_2$  und  $\text{CHCl}_3$  wird alles freie Brom dieser Lösung gezogen. Auch beim längeren Durchleiten von Luft bleibt keine Spur davon übrig.

Da Lösung und Krystalle so leicht Brom verlieren, konnte ich anfangs keine stimmenden analytischen Zahlen erhalten. Es gelang jedoch in befriedigender Weise, nachdem ich in den Exsiccator so viel Brom brachte, dass sein Raum mit Dampf gesättigt sein konnte, und die entstandenen Krystalle zwischen Filtrirpapier schnell trocknete.

Das eine Mal wog ich sie zwischen Uhrgläsern und bestimmte den Gewichtsverlust bei  $100^\circ$ .

Das andere Mal warf ich die Krystalle in ein Wägefäßchen, gefüllt mit Jodkaliumlösung, und bestimmte das in Freiheit gesetzte Jod titrimetrisch.

Nach der ersten Methode erhielt ich folgende Zahlen, auf Moleküle berechnet (1 Molekül Brom = 16 mg genommen):

	I	II
$\text{H}_4\text{NBr}$	16.57	25.73 Mol.
$\text{Br}_2$	16.67	25.87 -

Nach der zweiten Methode:

	I	II
$\text{H}_4\text{NBr}$	21.22	12.29 Mol.
$\text{Br}_2$	20.82	11.90 -

Ich glaube diese Ziffern für sehr befriedigend halten zu können. Aus der Uebereinstimmung der zwei Versuchsreihen ergibt sich noch, dass das  $\text{H}_4\text{NBr}_2$  kein Wasser enthält.

Als ich die Hälfte weniger Brom zu einer Lösung von Bromammonium fügte, also entsprechend einer Zusammensetzung  $\text{H}_4\text{NBr} \cdot \text{Br}$ , erhielt ich bei Verdampfung zuerst eine Krystallisation von  $\text{H}_4\text{NBr}$  (nur ein wenig gefärbt durch die Mutterlauge) und danach eine vom Tribromid.

Es kann übrigens noch mehr Brom gelöst werden, ungefähr bis zu einer Zusammensetzung  $\text{H}_4\text{NBr} \cdot \text{Br}_4$ . Auch dieses zweite Molekül Brom wird noch mit deutlich wahrnehmbarer Wärmeentwicklung gebunden 9.8 g  $\text{H}_4\text{NBr}$  gelöst in 14 g  $\text{H}_2\text{O}$ , mit 15.98 g Brom gemischt (beinahe 2 Moleküle) machten das Thermometer um  $13.2^\circ$  steigen.

Ich habe dieses Pentabromid noch nicht isolirt, will es aber versuchen und zugleich das Verhalten anderer Bromide prüfen.

Nach Analogie mit Johnston's Trijodiden (Journal of the Chem. Soc. 187, 397) wird auch wohl  $\text{KBr}_3$  zu erhalten sein.

Von anderen Bromiden scheinen z. B. auch  $\text{MgBr}_2$  und  $\text{ZnBr}_2$  leicht Perbromide bilden zu können. Auch werde ich versuchen, über die Wirkung des Broms in wässriger Lösung auf Chloride näheren Aufschluss zu erlangen, was eine gewünschte Ergänzung der inter-

essanten Arbeiten des Hrn. Potilitzin über die Verdrängung der Halogene auf trockenem Wege sein würde.

Ich überzeugte mich schon, dass Brom auf  $H_4NCl$  in Lösung substituierend einwirkt. Vielleicht ist hierbei etwaige Bildung von Perbromiden von grossem Einfluss.

Durch die vorläufige Mittheilung möchte ich mir gern dieses Arbeitsfeld sichern.

Leiden, Universitätslaboratorium, 24. Oktober 1881.

450. C. Binz und H. Schulz: Zur chemischen Theorie der Arsenwirkungen.

(Eingegangen am 31. Oktober.)

Unsere im Jahre 1879 veröffentlichte Theorie der Arsenwirkungen<sup>1)</sup>, die sich auf das chemische Verhalten der arsenigen Säure und der Arsensäure im Organismus, sowie bei dem Zusammentreffen mit organischer Materie ausserhalb desselben stützte, hat in neuerer Zeit von zwei Seiten her Angriffe erfahren, die zur Entgegnung nöthigen.

Es ist uns der Nachweis gelungen, dass aus Arsensäure im Organismus arsenige Säure und umgekehrt aus arseniger Säure Arsensäure wird. Dieser doppelte Vorgang vollzieht sich, wenn lebende Gewebe und das entsprechende Oxyd des Arsens zusammengerathen, er bedingt ein heftiges Hin- und Herschwingen von Sauerstoffatomen zwischen dem lebenden Protoplasma und dem Arsen, zu Ungunsten des ersteren. Das Protoplasma erleidet eine „Arsengung“, wie wir die durch die verstärkte Sauerstoffzu- und Abfuhr bedingte Veränderung, beziehentlich Zerstörung desselben genannt haben. Dieser Arsengung erliegen unter den gewöhnlichen Verhältnissen zumal die Zellen der drüsigen Organe, besonders die der Magendrüsen. Filehne<sup>2)</sup> kann sich nun das Zustandekommen der gewaltigen Zerstörungen in der Magenschleimbaut so nicht erklären, sondern hält vielmehr den ganzen Vorgang für einen „peptischen“. Er konnte nämlich durch Einführen von grossen Mengen gebrannter Magnesia mit Wasser in den Magen das Auftreten der für Arsenwirkung charakteristischen Zerstörungen unterdrücken. Dabei aber bedachte er nicht, dass durch das Uebermaass von Alkalität, unter welche die

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 2199 und Archiv für exp. Pathologie und Pharmakologie 1879, Bd. XI, 200, und 1880, Bd. XIII, 256.

<sup>2)</sup> Virchow's Archiv f. pathol. Anatomie u. Physiologie 1881, Bd. 83.

Drüsenzellen bei dieser Methode gesetzt werden, die spezifische Energie derselben beeinflusst werden musste. Wir haben nachgewiesen, dass lebenskräftiges und unverändertes Zellprotoplasma dazu gehört, arsenige Säure innerhalb einer bestimmten Zeit zu oxydiren.

Weiterhin wendet Filehne ein, dass die Vergiftungen mit dem, dem Arsen so nahestehenden Phosphor sich durch unsere Theorie gar nicht erklären liessen. Er sagt nämlich: „Ebenso, wie es in Wirklichkeit gleichgültig ist, ob Arsensäure oder arsenige Säure gereicht wird, müsste es gleichgültig sein, ob Phosphor als höhere oder niedere Oxydationsstufe oder als sauerstoffreicher, gelber Phosphor gereicht wird. Aber die gleiche Menge Phosphor, welche in Gestalt des gelben Phosphors, noch so verdünnt gelöst, ein tödliches Gift ist, ist in Gestalt der Oxydationsstufen (bei einiger Verdünnung) ein unschuldiges Fiebertränkchen.“ Offenbar wusste Filehne nicht, dass, wie schon Gamgee nachgewiesen hat, die meta- und pyrophosphorsauren Salze giftig sind; und zweitens scheint es ihm völlig unbekannt zu sein, dass noch nie Jemand mit der dreibasischen Phosphorsäure irgend eine Verbindung in eine höhere Oxydationsstufe übergeführt hat, während die Verwendung der dreibasischen Arsensäure zum selben Zweck sattsam bekannt und im Brauche ist. Aus dem Vergleich der nicht oxydierenden Phosphorsäure mit der scharf oxydierenden Arsensäure auf unserem Gebiet folgt somit das genaue Gegentheil von dem, was Filehne sonderbarer Weise daraus schliesst.

Den zweiten Einwand haben wir von Dogiel<sup>1)</sup> erfahren, der denselben auf eigene, angeblich den unsrigen nachgeahmte Versuche stützt. Es würde für dieses Blatt zu weitläufig werden, im Einzelnen die Unrichtigkeit der Versuchsmethode und demgemäss auch der Resultate und Schlüsse Dogiel's hier zu erörtern; wer sich dafür interessirt, findet das Nöthige in Dogiel's Arbeit, sowie in unserer dritten Abhandlung zur Theorie der Arsenwirkung (Archiv für exp. Pathologie und Pharmakologie 1881, Bd. XIV, 345). Nur soviel sei hier bemerkt:

1. Dogiel experimentirte mit dem Blut durch Arsen vergifteter Thiere. Nun haben wir bereits in unserer ersten Abhandlung angegeben, dass es nicht gelinge, durch Blut arsenige Säure höher zu oxydiren.

2. Analysirt er vollkommen falsch, indem er zur Dialyse des Arsenblutes eine „geringe“ Menge Wasser im Aussengefässe nimmt, während es ihm doch hätte bekannt sein sollen, dass man stets mit grossem Ueberschuss von Aussenwasser arbeiten muss, wenn man durch Dialyse dem zu untersuchenden Gemenge von organischer und

<sup>1)</sup> Pflüger's Archiv für die gesammte Physiologie. 1880, Bd. 24.

unorganischer Materie die Salze entziehen will, und endlich hat Dogiel sich kein einzigesmal die Mühe gemacht, in dem Dialysat durch Magnesiämischung die etwa vorhandene Arsensäure von der arsenigen Säure zu trennen, vielmehr immer sich nur darauf beschränkt, den Nachweis von Arsen mit dem Marsh'schen Apparat oder den von arseniger Säure mit Silbernitrat oder Schwefelwasserstoff zu führen. Dass in dem Dialysat Chloride enthalten sein mussten, die die Silberreaktion beeinträchtigen, scheint Dogiel einer näheren Berücksichtigung nicht für werth gehalten zu haben, dass er überhaupt je ernstlich nach Arsensäure gesucht habe (wir thaten das mit Hilfe der bekannten Reaktion der etwaigen Bildung von Silberarsenat) geht aus seiner Arbeit nirgends hervor. Ferner behauptet Dogiel, dass man durch Zusammenbringen von arseniger Säure mit Hühnereiweiss keine Oxydation der arsenigen Säure erzielen könne. Das haben wir längst dargethan und mitgetheilt. Ebenso wenig gelang es aber Dogiel auch, mit Hühnereiweiss Arsensäure zu reduciren und das ist einfach unrichtig, ebenso wie die Angabe, dass Eiweiss mit Arsensäurelösung gekocht eine Gallerte gebe. Wir erhielten bei eigens dahin angestellten Versuchen immer Gerinnung. Was aber das Nichtreduciren der Arsensäure durch Hühnereiweiss anbelangt, so haben wir diesen Punkt sorgfältig geprüft und daran das Studium des Verhaltens anderer Componenten des Organismus gegenüber der Arsensäure angeknüpft.

Es wurde allemal 1.0 g frisch bereiteter Arsensäure mit der organischen Materie und Wasser zusammen digerirt, dann dialysirt und aus dem Dialysat die Arsensäure ausgefällt. Dann wurde nach Abfiltriren des Tripelarsenats und Einengen des Filtrats die etwa vorhandene arsenige Säure durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff als Schwefelarsen bestimmt. Dabei zeigte sich, dass Eiweiss am schwächsten reducirt, wenn es unverändert mit Arsensäure digerirt wird; stärkere Reduktion tritt ein, wenn man das Eiweiss mit Arsensäure kocht. Ferner ergab sich, dass faules Fibrin stärker reducirt wie frisches, sowie endlich, dass frisches Leberprotoplasma ungleich stärker reducirt wie Hühnereiweiss. Grade für das Verhalten des Leberprotoplasma haben wir schon früher dargethan, dass dieses sehr kräftig oxydirend auf arsenige Säure einwirkt, dem entsprechend finden wir jetzt auch die ausgesprochene Fähigkeit desselben Materials, Arsensäure zu reduciren. Zur besseren Uebersicht des hier Mitgetheilten lassen wir eine Tabelle folgen, zu deren Erklärung folgendes diene:

Bei I wurde unverändertes Hühnereiweiss genommen, bei IIa und b dasselbe mit der Arsensäure Stunden lang gekocht. Der Verbrauch an Arsensäure ( $H_3AsO_4$ ) ist auf  $As_2O_5$  berechnet:

	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Reducirte Arsensäure As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
			absolut	in pCt.
I. Eiweiss . . . . .	0.009	0.007	0.008	<b>0.99</b>
IIa. Eiweiss . . . . .	0.039	0.031	0.036	<b>4.44</b>
IIb. Eiweiss . . . . .	0.023	0.018	0.021	<b>2.59</b>
III. Eiweiss . . . . .	0.036	0.029	0.034	<b>4.20</b>
IV. Fibrin faulig . . . .	0.311	0.250	0.290	<b>35.81</b>
V. Fibrin faulig . . . .	0.244	0.196	0.228	<b>28.15</b>
VI. Leber frisch . . . .	0.218	0.175	0.204	<b>25.19</b>
VII. Leber frisch . . . .	0.186	0.149	0.174	<b>21.49</b>

Bonn. Pharmakologisches Institut.

#### 451. A. Ladenburg: Zerlegung des Tropins.

##### II. Mittheilung.

(Eingegangen am 5. November.)

In meiner ersten Abhandlung über diesen Gegenstand habe ich gezeigt, dass durch Anwendung der Hofmann'schen Methode das Dimethyltropin in Trimethylamin und in zwei stickstofffreie Körper von den Formeln C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O und C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>, zerlegt werden kann. Da diese beiden Verbindungen hier nur in äusserst geringen Mengen auftreten und ihr Studium für die Constitution des Tropins von hervorragender Bedeutung ist, so habe ich nach andern Methoden zu ihrer Gewinnung gesucht. Diese wurden gefunden, einerseits in der Zerlegung des Monomethyltropidiniodürs, andererseits in der Zersetzung des Dimethyltropiniodürs. So habe ich ganz ansehnliche Mengen namentlich von der Verbindung C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O darstellen können.<sup>1)</sup> Ich hatte übrigens früher versäumt, für diese neuen Körper Namen einzuführen. Ich hole dies nach, indem ich das sauerstoffhaltige Oel C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O Tropilen und den Kohlenwasserstoff C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> Tropiliden benenne.

Die Wirkung des Methylamin auf Tropilen wurde unter den mannigfachsten Verhältnissen studirt: es wurde sowohl trocknes gasförmiges Methylamin, als auch wässrige Lösungen dieser Base auf

<sup>1)</sup> Neuerdings habe ich noch ein drittes N-freies Zersetzungsprodukt des Tropins gefunden, das nur in sehr geringer Menge entsteht, bei etwa 205° siedet, dessen Formel ich aber noch nicht habe feststellen können.

Tropilen reagiren lassen, und zwar sowohl bei gewöhnlicher als auch bei höherer Temperatur. Es wurden ferner die Verbindungen des Tropilens mit Salzsäure und mit Brom mit Methylamin zusammengebracht, ohne dass es bisher möglich gewesen wäre, ein gut charakterisirtes Produkt zu fassen.

Es wurde weiter auch die Einwirkung von Dimethylamin auf Tropilen studirt, in der Erwartung so Methyltropin regeneriren zu können.

Tropilen, welches in wässrigen Lösungen von Dimethylamin zunächst ganz unlöslich ist, wird beim Stehen und Schütteln davon aufgenommen und nach kurzer Zeit vollständig gelöst. Die erhaltene wässrige Lösung wurde im luftverdünnten Raum von Wasser und Dimethylamin befreit und dann der Destillation unterworfen. Die Hauptmenge ging zwischen 198 und 205° und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet f. $C_9H_{17}NO$
C	71.43	69.68
H	10.53	10.96.

Einstweilen habe ich mich nicht mit der Reindarstellung dieser Base beschäftigt, da das daraus gewonnene Goldsalz bei der Analyse Zahlen lieferte, die wenigstens annähernd mit den theoretisch geforderten Werthen übereinstimmen:

	Gefunden	Berechnet $C_9H_{17}NOHClAuCl_3$
C	22.13	21.8
H	4.27	3.8
Au	39.69	39.70.

Dass nun dieses Methyltropin von dem schon in der ersten Mittheilung (diese Berichte XIV, 2126) beschriebenen aus Tropin durch Methylierung entstehenden Methyltropin verschieden ist, ergibt sich schon aus den sehr verschiedenen Siedepunkten beider Basen. Ich werde deshalb die aus Tropilen und Dimethylamin gewonnene Base  $\beta$ -Methyltropin nennen, während ich die aus Tropin dargestellte bei 243° siedende Base als  $\alpha$ -Methyltropin bezeichne.

Diese letztere löst sich ungemein leicht und klar in Wasser auf, was bei dem  $\beta$ -Methyltropin nicht der Fall ist. Hier bleiben immer kleine Oeltröpfchen ungelöst, die selbst durch Zusatz von verdünnten Säuren nicht vollständig verschwinden. Danach scheint es, als ob das  $\beta$ -Methyltropin bei der Destillation sich theilweise zerlege und Tropilen regenerire.

Gold- und Platinsalze beider Basen sind einander ziemlich ähnlich. Die Goldsalze fallen aus concentrirten Lösungen ölig aus und krystallisiren bald in hübschen Prismen. Dabei hebe ich hervor, dass das  $\alpha$ -Methyltropingoldchlorid, welches ich jetzt etwa 6 Monate auf-

bewahrt habe, in den letzten Wochen verharzte. — Die beiden Platindoppelsalze sind ungemein löslich und schwer krystallisierbar, immerhin scheint das Salz der  $\beta$ -Base schwerer löslich zu sein.

Sehr wesentlich unterscheiden sich die beiden Methyltropine im Verhalten gegen gasförmige Salzsäure, welche übrigen beide Basen leicht zerlegt. Das  $\alpha$ -Methyltropin giebt dabei Chlormethyl ab und liefert Chlorhydrate von Basen, welche zwischen den Siedepunkten von Tropidin und Tropin, zwischen  $170^{\circ}$  und  $220^{\circ}$  destilliren, aber da sie in Wasser schwer löslich sind<sup>1)</sup>, von diesen höchstens Spuren enthalten.

Das  $\beta$ -Methyltropin giebt bei der Einwirkung von Salzsäure kein oder nur sehr wenig Chlormethyl und spaltet ziemlich glatt in seine Componenten Tropilen und Dimethylamin. Das erstere giebt sich sofort bei Zusatz von Wasser zu dem Zersetzungsprodukt kund, indem es sich als Oelschicht auf der salzsauren Lösung abscheidet. Es wird durch Aether aufgenommen und hinterbleibt nach dem Trocknen und der Destillation des letztern als ein Oel, welches durch Siedepunkt und Geruch erkannt wurde.

Die salzsaure Lösung wurde mit überschüssiger Kalilauge der Destillation unterworfen, wodurch ein stark alkalisches Destillat erhalten wurde, welches neben Dimethylamin  $\beta$ -Methyltropin enthält. Dieses letztere wurde durch sein Goldsalz erkannt.

	Gefunden	Berechnet
Au	39.89	39.7.

Das aus der Lösung dargestellte Platindoppelsalz gab sich bei der Analyse als ein Gemenge von Dimethylamin und Methyltropin zu erkennen.

Nach diesen Versuchen darf die Constitution des  $\beta$ -Methyltropins der Formel  $\text{C}_7\text{H}_{10}(\text{OH})\left\{\begin{array}{l} \\ (\text{CH}_3)_2 \end{array}\right\}\text{N}$  entsprechend aufgefasst werden, dagegen ist die Formel  $\text{C}_7\text{H}_{10}(\text{OCH}_3)\left\{\begin{array}{l} \\ \text{CH}_3 \end{array}\right\}\text{N}$  für das  $\alpha$ -Methyltropin noch nicht als erwiesen anzusehen.

Hinsichtlich der Constitution des Tropilens kann ich heute noch keine bestimmten Angaben machen, doch mögen mir die folgenden Bemerkungen gestattet werden.

Sowohl die Formel des Tropilens wie sein Siedepunkt erinnern an die betreffenden Eigenschaften des Suberons. Beide Verbindungen konnte ich sofort vergleichen, da ich schon vor etwa 2 Jahren Suberon dargestellt hatte, um daraus die Synthese des Tropins zu versuchen.

<sup>1)</sup> Meine früheren Angaben über die Löslichkeit des Tropidins in Wasser muss ich dahin berichtigen, dass dasselbe wie Coniin in heissem Wasser schwer, in kaltem sehr leicht löslich.

Es zeigte sich, dass auch der Geruch des Suberons dem des Tropilens sehr ähnlich ist. Dagegen unterscheidet es sich von dem letztern durch seinen viel grösseren Widerstand gegen Oxydationsmittel. Fehling'sche Lösung wird dadurch selbst beim Erhitzen kaum reducirt und es liefert keinen Silberspiegel. Trotzdem habe ich versucht dem Suberon Wasserstoff zu entziehen, um es in Tropilen zu verwandeln, und dem letzteren Wasserstoff zu addiren, um es in Suberon überzuführen. Beide Versuche misslangen.

Das Suberon nimmt sehr leicht Brom auf, welches allmählig zu dem in einer Kältemischung befindlichen Oel gesetzt wurde. Anfangs bleibt das Produkt farblos, färbt sich aber schliesslich dunkel. Das Bromadditionsprodukt, welches schon bei gewöhnlicher Temperatur Bromwasserstoff entwickelt, wurde wiederholt über festem Kali destillirt, bis es sich als bromfrei erwies. Die Hauptmenge des so gewonnenen Oels destillirte unzersetzt zwischen  $180^{\circ}$  und  $185^{\circ}$  und gab bei der Analyse Zahlen, die annähernd auf Suberon  $C_7H_{12}O$ , aber nicht auf  $C_7H_{10}O$  stimmen.

Andrerseits lieferte die Behandlung von Tropilen mit Natriumamalgam ein über  $300^{\circ}$  siedendes Oel, offenbar ein Condensationsprodukt, das vorläufig nicht näher studirt wurde. Die Reduktion mit Jodwasserstoff und Phosphor gab ein zur Untersuchung wenig einladendes Harz.

Die schon in meiner vorigen Mittheilung geäusserte Vermuthung, dass das Tropilen zu den Aldehyden gehöre, habe ich durch Oxydation desselben zu bestätigen gesucht, ohne bisher einen Erfolg zu erzielen.

Andrerseits habe ich Versuche im Gange, ähnlich wie Chiozza, Kekulé u. A. durch Condensation zweier Aldehyde neue Aldehyde von der Formel des Tropilens zu erhalten und mit diesem zu vergleichen. Darüber denke ich demnächst berichten zu können.

#### 452. A. Ladenburg: Die Alkine.<sup>1)</sup>

Zweite Mittheilung.

(Eingegangen am 5. November.)

Im Anschluss an die jüngst veröffentlichten Beobachtungen, kann ich heute folgende Ergänzungen bringen:

V. Das Piperpropylalkin  $C_8H_{17}NO$ . Darstellung, Analyse und Siedepunkt der freien Base wurden schon früher mitgetheilt. Ich

<sup>1)</sup> Ich habe schon kürzlich erwähnt, dass ich den zunächst gewählten Namen Alkamin durch die kürzere Bezeichnung Alkin ersetzt habe.



habe jetzt die Zusammensetzung des Alkins durch Darstellung und Analyse seines Gold- und Platindoppelsalzes controlirt.

Die Base löst sich in Wasser unter Erwärmen auf. Die concentrirte wässrige Lösung wird durch Zusatz von wenig Salzsäure getrübt und scheidet einen Theil der Base wieder ab. Durch überschüssige Salzsäure wird selbstverständlich Alles in Lösung gebracht. Durch Goldchlorid entsteht in der concentrirten Lösung des Chlorhydrats sofort ein schön krystallisirtes Doppelsalz, welches nach dem Trocknen bei 100° analysirt wurde:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{17}NOHClAuCl_3$
Au	40.61	40.69 pCt.

Das Platindoppelsalz ist sehr löslich und krystallisirt beim Stehen der concentrirten Lösungen in prachtvollen grossen Prismen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_8H_{17}NOHCl)_2PtCl_4$
Pt	27.88	27.98 pCt.

VI. Das Diäthylpropylalkin  $C_7H_{17}NO$  wurde aus Diäthylamin und Propylenchlorhydrin nach der früher bei dem Piperäthylalkin angegebenen Methode dargestellt. Die Base siedet bei 158—159°. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	63.89	64.12 pCt.
H	12.77	12.97 -

Das Platindoppelsalz ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt gut.

	Gefunden	Berechnet
Pt	29.08	29.2 pCt.

Jodmethyl ist auf das Alkin zunächst ohne Einwirkung, nach kurzer Zeit entsteht aber eine heftige explosionsartige Reaktion und das Ganze erstarrt. Das Produkt ist vorläufig noch nicht untersucht.

VII. Das Dimethylpropylalkin  $C_5H_{13}NO$  wurde aus Dimethylamin und Propylenchlorhydrin gewonnen. Die Base wurde in wässriger Lösung angewendet und mit dem Chlorhydrin auf 100° erwärmt. Das erhaltene sehr zähflüssige Produkt wurde mit verdünnter Salzsäure neutralisirt, auf dem Wasserbad von etwa überschüssig vorhandenem Chlorhydrin befreit, und der Rückstand mit festem Kali der Destillation unterworfen. Aus dem Destillat wurde durch Kali die Base abgeschieden und diese über Kali getrocknet und durch mehrfache Rektifikation gereinigt.

Die Hauptmenge siedet bei 124.5—126.5° und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

Gefunden	Berechnet für $C_5H_{13}NO$
58.01	58.26 pCt.
12.80	12.62 -

Ein kleiner Theil der Base wurde in Platindoppelsalz verwandelt, welches sehr leicht löslich ist und in hübschen Prismen beim Verdunsten gewonnen wird. Die Analyse derselben ergab folgende Zahlen:

Gefunden	Berechnet für $(C_5H_{13}NOHCl)_2PtCl_4$
31.42	31.61 pCt.

Zu einem anderen Theil der zwischen  $124^\circ$  und  $126^\circ$  siedenden Base, die der Analyse nach als wasserfrei angesehen werden muss, wurde metallisches Natrium gebracht. In der Kälte fand nur schwache Einwirkung statt, nach gelindem Erwärmen aber entstand eine sehr energische Wasserstoffentwicklung und die ganze Masse ward zähflüssig. Ich glaube demnach annehmen zu dürfen, dass der Wasserstoff der Hydroxylgruppe der Alkine eine Vertretung durch Natrium zulässt. Die so entstehenden Natriumverbindungen denke ich später zu beschreiben.

VIII. Dimethyläthylalkin. Die Einwirkung von wässrigem Dimethylamin auf Aethylenchlorhydrin ist vor nicht langer Zeit durch Morley studirt worden.<sup>1)</sup> Dieser hat jedoch so gearbeitet, indem er alle mit Wasserdämpfen flüchtigen Produkte verjagte, dass er das in Rede stehende Alkin übersehen musste. Ich will übrigens bemerken, dass die Isolirung dieser Base wirkliche Schwierigkeiten bietet, so dass es mir nicht gelang, sie in absolut reinem Zustand zu erhalten. Die Methode der Darstellung und Reinigung war dieselbe wie sie beim Dimethylpropylalkin beschrieben wurde. Sie führte aber hier, obgleich weit grössere Mengen von Ausgangsmaterial benutzt wurden, doch nicht zu einem gut siedenden reinen Produkt, weil die Base weder durch Kali noch durch Natrium vollständig von Wasser befreit werden kann.

Die Analyse einer zwischen  $130^\circ$  und  $134^\circ$  siedenden Portion ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_{11}NO$
C	51.66	53.93 pCt.
H	12.18	12.36 -
N	15.79	15.72 -

Die Herstellung reiner Salze dieses Alkins gelingt sehr leicht. Das Goldsalz ist in kaltem Wasser nur mässig löslich und fällt aus concentrirten Lösungen in hübschen seideglänzenden Nadeln aus. Es

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 222.

wurde aus heissem Wasser, in dem es sich sehr leicht löst, umkrystallisirt und gab dann bei der Analyse folgende Resultate:

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_{11}NOHClAuCl_3$
C	11.40	11.21 pCt.
H	3.23	2.80 -
Au	45.96	45.82 -

Das Platinsalz, das in Wasser sehr leicht löslich ist, krystallisirt in prachtvollen Prismen. Gefunden: 33.18 pCt. Pt.; berechnet: 33.13 pCt. Pt.

IX. Conyläthylalkin,  $C_{10}H_{21}NO$ , aus Coniin und Aethylenchlorhydrin dargestellt, siedet bei  $240-242^\circ$ , gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{21}NO$
C	70.04	70.18 pCt.
H	12.52	12.20 -

Schliesslich bemerke ich noch, dass die Alkine auch durch Einwirkung von Säurechloriden in Alkine verwandelt werden. Einstweilen habe ich aus Piperpropylalkin durch Acetylchlorid das Chlorhydrat einer Base von der Formel  $C_{10}H_{19}NO_2$  dargestellt, deren Goldsalz sehr schwer löslich ist und bei der Analyse die von der Theorie geforderten Zahlen liefert.

	Gefunden	Berechnet
C	23.12	22.91 pCt.
H	4.01	3.79 -
Au	37.31	37.45 -

## Referate.

### Allgemeine, physikalische und anorganische Chemie.

Studien über die chemische Wirkung des Lichts von G. Lemoine (*Compt. rend.* 98, 514). Das Licht besitzt, wie eine Reihe von Beobachtungen ergeben hat, ähnliche Wirkung wie die Wärme. So erleiden bekanntlich Schwefel und Phosphor dieselben Umwandlungen durch das Licht wie durch die Wärme. Verfasser hat nun gefunden, dass das Styrol, im geschlossenen Rohr dem Sonnenlicht ausgesetzt, innerhalb 20—30 Tagen sich in Metastyrol verwandelt, dass ferner das Chloral in eine feste Modifikation übergeht, indem zugleich ein Theil unter Entwicklung nahezu gleicher Volumen Kohlenoxyd und Salzsäure sich zersetzt und dass das Acetylen innerhalb dreier Jahre unter Annahme einer schwach grauen Farbe eine merkliche Condensation (7 pCt.) erleidet. Dagegen konnte beim Cyan und Terpentinöl keine Veränderung wahrgenommen werden. Die Wirkung des Lichts wird häufiger beeinträchtigt, wenn der betreffende Körper sich in Lösung befindet. So wird freilich Styrol auch in weingeistiger Lösung durch das Licht in Metastyrol verwandelt, ebenso wie Schwefel und Phosphor auch in Lösung am Licht sich ändern; aber während die gasförmige Jodwasserstoffsäure am Licht sich leicht zersetzt, bleibt ihre Lösung völlig farblos und auch das Chlorsilber bleibt in ammoniakalischer Lösung selbst nach jahrelanger Belichtung unverändert. — Wärme befördert die Wirkung des Lichts. So war Styrol, vom 8. bis 31. Juli 1880 dem Licht ausgesetzt, bei 100° völlig fest geworden, bei 25° hatte es nur seine Leichtflüssigkeit verloren. Eine verdünnte Jodstärke war farblos geworden: im direkten Sonnenlicht bei 5° in 6 Stunden, bei 20° in 3 Stunden 40 Minuten, bei 35° in 18 Minuten; im Dunkeln bei 35° in 1 Stunde 40 Minuten. — Auf manche oxydirende Stoffe wirkt das Licht nur bei Gegenwart organischer Substanzen. So lieferten je 4 g Chromsäure, die in evacuirten Röhren eingeschlossen waren, nach 13 monatlicher Exposition in blauem Glas nur 2.1 ccm, in rothem Glas 0.8 ccm, im Dunkeln aufbewahrt 0.3 ccm Gas. Silberoxyd liefert unter denselben Bedingungen nur 0.1 ccm, und Quecksilberoxyd gar kein Gas; Goldchlorid giebt in 2 Jahren nur einen minimalen Absatz und Zuckerlösung verändert sich kaum merklich in einem Jahre. — Dass auch hier mit der Brechbarkeit der Lichtstrahlen

die Wirkung derselben zunimmt, wurde durch folgende Beobachtungen erhärtet. 15.2 g Salpetersäure, in luftleeren Gefässen 13 Monate dem Licht ausgesetzt, entwickelten in weissen Gläsern 120 ccm Gas, in blauen Gläsern 120 ccm, in rothen Gläsern 20 ccm (im Dunkeln 6 ccm); Styrol wird in weissen und blauen Gefässen schon nach 27 Tagen, in rothen Gefässen erst nach 6 Monaten völlig fest; Jodwasserstoffsäuregas zersetzt sich leicht in blauen, nicht aber in rothen Gefässen; Jodstärke entfärbte sich in weissem Gefäss nach 18 Stunden, in blauem nach 27 Stunden, in gelbem nach 42 Stunden, in rothem nach 60 Stunden, in grünem nach 78 Stunden. Pinner.

Ueber die Untersuchung der Kohlensäure in den Libellen des Topas von A. A. Julien (*Amer. chem. soc.* 1881, 41). Die Einschlüsse von flüssiger Kohlensäure in Quarzen (s. *diese Berichte* XIV, 480) verwandeln sich, wie man weiss, bei einer dem kritischen Punkt der Kohlensäure nahe liegenden Temperatur in Gas, welches sich bei geringer Abkühlung wieder zu Flüssigkeit condensirt. Um den Temperaturgrad des Verschwindens und Wiedererscheinens der Libellen genau festzustellen, hat der Verfasser ein kleines Wasserbad construirt, in welches er das Object legt. Er kommt zu dem Resultat, dass die Temperatur des Verschwindens etwas unter  $30^{\circ}$  liegt und diejenige des Wiedererscheinens etwa  $0.2-0.3^{\circ}$  unter der des Verschwindens. Dies ist die Bestätigung der dem Verfasser offenbar unbekannt gebliebenen Beobachtungen von Erhard und Stelzner (*Tschermak's mineral. Mittheil.* I, 1878, 450—458), welche letztere, unter weit günstigeren Bedingungen arbeitend, keine oder nur eine Differenz von  $0.03^{\circ}$ , in anderen Fällen bis  $0.9^{\circ}$  steigend, zwischen den Temperaturen des Verschwindens und Wiedererscheinens der Libellen wahrnahmen. Sie kamen schon zu dem Schluss, dass es sich hier nicht um reine, sondern mit andern Gasen verunreinigte Kohlensäure handelte, da sie den kritischen Punkt der eingeschlossenen Flüssigkeit bei  $26-29^{\circ}$  fanden, während derjenige der reinen Kohlensäure bei  $30.92^{\circ}$  liegt. Mylus.

Neue, aus Phosphorsesquisulfid dargestellte Schwefelsalze von G. Lemoine (*Compt. rend.* 98, 489). Wässerige Kali- oder Natronlauge wirkt auf das vom Verfasser 1864 entdeckte Phosphorsesquisulfid,  $P_4S_3$ , heftig ein und es entsteht unter Entwicklung von Wasserstoff und Phosphorwasserstoff ein beim Verdunsten der Flüssigkeit im Vacuum in Nadeln krystallisirendes Salz,  $P_2O_3 \cdot 2Na_2S \cdot 6H_2O$ , welches Verfasser  $P_2OS_2 \cdot 2Na_2O \cdot 6H_2O$  schreibt. Natriumsulfhydrat erzeugt aus Phosphorsesquisulfid unter Wasserstoff- und Phosphorwasserstoffentwicklung eine Verbindung  $P_2O_3 \cdot 2Na_2S \cdot 2H_2S \cdot 4H_2O = P_2OS_2 \cdot 2Na_2O \cdot 2H_2S \cdot 4H_2O$ . Ammoniumsulfhydrat liefert die Verbindung  $P_2O_3 \cdot 2(NH_4)_2S \cdot 3H_2S$ , die bei  $100^{\circ}$  im Schwefelwasser-

stoffstrom getrocknet in  $P_2O_5 \cdot 2(NH_4)_2S \cdot H_2S \cdot H_2O$  übergeht, während aus der Mutterlauge das Salz  $P_2O_5 \cdot 2(NH_4)_2S \cdot 2H_2O$  krystallisirt. Alle diese Salze geben mit Bleiacetat einen gelben bis rothen Niederschlag, der schnell zu Schwefelblei und phosphoriger Säure sich zersetzt. Mit Salzsäure übergossen entwickeln sie Schwefelwasserstoff, ebenso beim Erhitzen auf  $200-240^\circ$ , behalten jedoch hartnäckig einen Theil ihres Schwefels zurück; dagegen gehen sie beim Erhitzen mit Wasser, schliesslich auf  $180^\circ$ , in phosphorigsaure Salze über.

Pinner.

Ueber Borwolframsäure und ihre Salze von D. Klein (*Compt. rend.* 93, 492). Verfasser fasst die Ergebnisse seiner zum Theil bereits publicirten Untersuchungen über diesen Gegenstand zusammen. Die Borwolframsäure,  $9WO_3 \cdot B_2O_3 \cdot 2H_2O + 18aq$ , aus dem Baryumsalz mittelst Schwefelsäure dargestellt, bildet gelbe, glänzende Quadratoctaëder, ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, und verhält sich wie Phosphorwolframsäure gegenüber Peptonen und Alkaloiden. Von Salzen sind saure und neutrale dargestellt worden. Das Baryumsalz,  $9WO_3 \cdot B_2O_3 \cdot 2BaO + 16aq$ , ist schon beschrieben. Das saure Natriumsalz,  $9WO_3 \cdot B_2O_3 \cdot Na_2O \cdot H_2O + 22aq$ , durch Zusatz stark überschüssiger Salzsäure zu der aus wolframsaurem Natrium und Borsäure gewonnenen Lösung zu erhalten, löst sich in  $\frac{1}{4}$  seines Gewichts Wasser. Das neutrale Salz,  $9WO_3 \cdot B_2O_3 \cdot 2Na_2O + 11aq$ , aus dem Baryumsalz dargestellt, bildet orthorhombische Octaëder und ist in weniger als  $\frac{1}{3}$  seines Gewichts Wasser löslich. Das Kaliumsalz,  $9WO_3 \cdot B_2O_3 \cdot 2K_2O + 13aq$ , bildet stark gestreifte Prismen, das Ammoniumsalz,  $9WO_3 \cdot B_2O_3 \cdot 2(NH_4)_2O + 18aq$ , bildet Octaëder, das Magnesiumsalz,  $9WO_3 \cdot B_2O_3 \cdot 2MgO + 22aq$ , ist äusserst leicht löslich, das Aluminiumsalz,  $3(9WO_3 \cdot B_2O_3) \cdot 2Al_2O_3 + 70aq$ , ist eine krystallinische Masse, das genau ebenso zusammengesetzte Chromsalz bildet kleine Nadeln, das Mangansalz,  $9WO_3 \cdot B_2O_3 \cdot 2MnO + 17aq$ , glänzende, sehr schnell verwitternde Krystalle, das Cadmiumsalz,  $9WO_3 \cdot B_2O_3 \cdot 2CdO + 18aq$  und die ebenso zusammengesetzten Kobalt- und Nickelsalze sind schon beschrieben. Gleiche Zusammensetzung besitzen ferner das Kupfer- und das Zinksalz. Das Uransalz,  $2(9WO_3 \cdot B_2O_3) \cdot 3UO_3 \cdot H_2O + 30aq$ , bildet äusserst lösliche Krusten, das Bleisalz,  $9WO_3 \cdot B_2O_3 \cdot 2PbO + 11aq$ , ist wenig in der Kälte, sehr leicht in der Hitze löslich, das Thalliumsalz,  $9WO_3 \cdot B_2O_3 \cdot 2Tl_2O + 5aq$ , bildet äusserst lösliche Blättchen, das Silbersalz,  $9WO_3 \cdot B_2O_3 \cdot 2Ag_2O + 14aq$ , ist ein wenig lösliches Krystallpulver, das Cersalz,  $9WO_3 \cdot B_2O_3 \cdot 2CeO + 19aq$ , bildet ziemlich lösliche, rosafarbene Octaëder, das Quecksilberoxydsalz,  $9WO_3 \cdot B_2O_3 \cdot 2Hg_2O$ , ist ein hellgelber, schwerer Niederschlag.

Pinner.

**Ueber Analoga der Ferrocyanüre** von A. Descamps (*Ann. chim. phys.* 24, 178—199). Kaliummanganocyanür scheidet sich nach dem Auflösen von Manganoxydul oder Mangancarbonat in einer concentrirten 40—50° warmen Lösung von Kaliumcyanid beim Erkalten als dunkel violete, vierseitige Tafeln aus, welche aus der Luft rasch Sauerstoff aufnehmen, unter Bildung von Mangancyanür und Manganesquioxid. Seine Formel ist  $K_4 Mn Cy_6$ . Durch viel Wasser zerfällt das Salz in 6 KCy und das grüne Pulver  $Mn_2 K_2 Cy_6$ , welches auch durch Fällung der concentrirten Lösung des Kaliummanganocyanürs mit Mangansalzen erhalten wird. In Cyankaliumlauge löst es sich mit gelber Farbe. Durch Zersetzung des Bleimanganocyanürs wurde die sehr leicht zersetzbare, wasserlösliche Mangaucyanwasserstoffsäure erhalten. — Ein grünes Doppelsalz aus Kaliummanganocyanür und Kaliumferrocyanür wurde durch Digestion von Ferrocyanmangan mit Cyankalium dargestellt. Chlorkalium-Kaliummanganocyanür ist ein blaues, durch viel Wasser wie das Kaliummanganocyanür zerfallendes Salz. Natriummanganocyanür ist blau, ebenfalls leicht zersetzlich; Baryummanganocyanür, blaue, kleine Krystalle, Kalium-Baryum-Manganocyanür  $[(K_2 Ba) Mn_2 Cy_6]$ , Strontium-Manganocyanür, Calcium-Manganocyanür, Baryum-Strontium-Manganocyanür, sämmtlich von blauer Farbe, wurden ebenfalls dargestellt. Das Manganocyanür des Zinks endlich ist ein violeter, des Cadmiums ein violeter, des Aluminiums ein blauer, des Cobalts ein rothbrauner, des Bleis ein gelber, des Kupfers ein rothbrauner Niederschlag. — Von analogen Cobaltverbindungen wurde das Kalium-Cobaltcyanür in amethystrothen Krystallen, deren Lösung roth ist, Kalium-Cobalt-Cobaltcyanür als grüner Niederschlag, Baryum-Cobaltcyanür, Blei-Cobaltcyanür und Strontium-Cobaltcyanür erhalten. Die Cobaltcyanwasserstoffsäure konnte nur als farblose Lösung gewonnen werden. Endlich wurden folgende Chromverbindungen dargestellt: Chromcyanüre des Kaliums, des Strontiums und Baryums, sämmtlich blaue Krystalle von grosser Unbeständigkeit, welche rothe Lösungen liefern.

Myllus.

**Ueber das Ammoniumbicarbonat** theilt Melsens (*Bull. Acad. Belg.* 1881, (3) 2, 7) mit, dass dasselbe, obgleich wenig flüchtig in trockner Luft von gewöhnlicher Temperatur, sich sehr leicht in feuchter Luft oder nach Befeuchten mit Wasser verflüchtigt, in Folge stattfindender Dissociation.

Myllus.

**Ueber einige bisher nicht beschriebene Selenverbindungen** von Ch. A. Cameron und Edm. W. Davy (*Chem. News* 84, 63—64). Selensaures Quecksilberoxyd,  $HgSeO_4$ , ein weisses, in Selen-säure lösliches Salz, kann durch freiwillige Verdunstung dieser Lösung in kleinen Krystallen erhalten werden. Auch Schwefelsäure, Salpeter-

säure und Salzsäure lösen es, Wasser aber zersetzt es in basisches Salz und Selensäure. Das so entstehende basisch selensaure Quecksilberoxyd ist von rother Farbe und in Wasser sehr wenig löslich. Ein saures Salz scheint es nicht zu geben. — Selensaures Quecksilberoxydul ist ein graues, in Wasser schwer lösliches Pulver, welches durch Salzsäure gelöst und durch Kochen mit Salpetersäure in selensaures Quecksilberoxyd verwandelt wird. Im zerstreuten Licht schon, weit schneller im unmittelbaren Sonnenlicht schwärzt es sich. — Dimerkurammoniumselenat,  $(\text{NHg}_2)_2\text{SeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , erhalten durch Fällung des selensauren Quecksilberoxyds mit Ammoniak und hinreichender Menge Wasser, löst sich leicht in Salzsäure und starkem Ammoniak; anfangs von weisser Farbe schwärzt es sich am Licht. — Quecksilberselencyanid,  $\text{Hg}(\text{CySe})_2$ , aus essigsaurem Quecksilberoxyd durch Selencyankalium als weisser Niederschlag erhalten, muss über Schwefelsäure getrocknet werden, da es schon bei Wasserbadtemperatur sich zersetzt. In kaltem Wasser ist es sehr wenig, in heissem mehr löslich, leichter noch in Cyaniden, Selencyaniden und Sulfocyaniden, mit denen allen es Doppelsalze bildet. Aus heisser Quecksilberchloridlösung schießt es beim Erkalten in fedrigen Krystallen an. Bei starkem Erhitzen verbrennt es unter ähnlicher Erscheinung wie das Schwefelcyanquecksilber. — Quecksilberselencyanür, durch Fällung von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit Selencyankalium erhalten, ist ein leicht zersetzlicher, olivengrüner Niederschlag. — Ammoniumselenacyanid wurde durch Digestion von Ammoniumsulfat und Kaliumselenacyanid in Alkohol erhalten. — Kaliumquecksilberselencyanid,  $\text{KCySe} + \text{HgCy}_2$ , krystallisirt in weissen, nadelförmigen, mikroskopischen Prismen, ist wenig löslich in kaltem Alkohol und Wasser, viel leichter beim Erwärmen. — Kaliumselenacyanidquecksilbersulfocyanid, dargestellt durch Erhitzen einer wässrigen Lösung von Kaliumselenacyanid mit Rhodanquecksilber, krystallisirt beim Erkalten des Filtrats in langen Nadeln. — Kaliumselenacyanidquecksilberselencyanid, lange sechsseitige Prismen von grosser Löslichkeit in Wasser, ist schwer löslich in Alkohol. — Kaliumselenacyanidquecksilberjodid, durch Lösen von Quecksilberjodid in einer wässrigen Lösung von Kaliumselenacyanid darstellbar, bildet dünne unregelmässig begrenzte Blätter und ist schwer löslich in kaltem Wasser. — Kaliumselenacyanidquecksilberchlorid bildet, wenn bei der Fällung ein Ueberschuss von Quecksilberchlorid vermieden wird, einen weissen, krystallinischen Niederschlag. Bei Ueberschuss von Quecksilberchlorid entsteht das von Crookes beschriebene, gelbe Quecksilberselencyanidquecksilberchlorid. — Kaliumselenacyanidquecksilberbromid, in flachen Prismen krystallisirend, ist dem vorhergehenden ähnlich. Mylus.



**Die Valenz des Phosphors** von Heinr. Goldschmidt (*Chem. Centralbl.* 1881, 489). Auf diese Abhandlung, in welcher der Verfasser die Verbindungen des Phosphors zusammenstellend, zu dem Schluss gelangt, dass sich der Glaube von der constanten Valenz nicht recht mit den Thatsachen verträgt, kann nur verwiesen werden.

Mylius.

**Ueber Ammoniumnitrit und die Reaction von Wasserstoff auf Stickstoff in Gegenwart von Platinschwamm** von L. Wright (*Chem. soc.* 1881, 357). Verfasser hat die Versuche von Johnson (*diese Berichte* XIV, 1102) wiederholt und gefunden, dass sich Wasserstoff und Stickstoff nicht zu Ammoniak vereinigen. Eisensulfat, welches Johnson zur Reinigung des Stickstoffs benutzte, vermag denselben nicht von Stickoxyd zu befreien. Verfasser hat das Eisensulfat nur mit gutem Erfolg durch eine alkalische Lösung von Natriumsulfid ersetzt. Stickoxyd bildet, mit einem grossen Ueberschuss von Wasserstoff (etwa 1 : 7) über Platinschwamm streichend, nicht erst bei hoher Temperatur — wie bereits bekannt — sondern schon bei gewöhnlicher Temperatur reichlich Ammoniak. Aus Stickoxydul und Wasserstoff entsteht unter denselben Bedingungen kein Ammoniak.

Schotten.

**Ueber die Löslichkeit des Magnesiumcarbonats in mit Kohlensäure gesättigtem Wasser** von P. Engel und J. Ville (*Compt. rend.* 98, 340—341). Die Verfasser fanden, dass die Löslichkeit des Magnesiumcarbonats in Kohlensäurelösung unter grösserm als Atmosphärendruck durch die Temperatur bedeutend beeinflusst wird. Mit dem Druck wächst die Löslichkeit nach folgender Tabelle:

Druck in Atmosphären	Temperatur	Menge des gelösten Magnesiumcarbonats im Liter
1.0	19.5	25.79
2.1	19.5	33.11
3.2	19.7	37.3
4.7	19.0	43.5
5.6	19.2	46.2
6.2	19.2	48.5
7.5	19.5	51.2
9.0	18.7	56.59

Bei 751 mm Druck und 13.4° löst ein Liter kohlensäuregesättigtes Wasser 28.45 g Magnesiumcarbonat, bei 90° nur 2.4 g. Mylius.

**Ueber die Einwirkung von Schwefel auf verschiedene Metallsalzlösungen** von E. Filhol und Senderens (*Compt. rend.* 98, 152). Kocht man Silbersulfatlösung mit Schwefel, so entsteht Schwefelsilber neben freier Schwefelsäure nach der Gleichung  $3 \text{Ag}_2 \text{S O}_4 + 4 \text{S} + 4 \text{H}_2 \text{O} = 3 \text{Ag}_2 \text{S} + 4 \text{H}_2 \text{S O}_4$ . Verfasser erklärt, dass

die Reaction nach den Gesetzen der Thermochemie vorhergesehen werden konnte, weil die Summe der Bildungswärmen der linken Seite obiger Gleichung = 380.7 Cal., die der rechten Seite = 423.3 Cal. sei, so dass ein Energieüberschuss zu Gunsten der Reaction von 43.6 Cal. vorhanden sei. In gleicher Weise entsteht beim Kochen von Silbernitratlösung mit Schwefel Schwefelsilber nach der Gleichung  $6\text{AgNO}_3 + 4\text{S} + 4\text{H}_2\text{O} = 3\text{Ag}_2\text{S} + 6\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ , welche für die Reaction einen Energieüberschuss von + 48.6 Cal. ergibt. Ebenso wird Silberoxalat, -carbonat und -acetat durch Schwefel zersetzt, nicht aber Chlorsilber. Bleisulfat wird mit grosser Leichtigkeit von Schwefel zersetzt, jedoch ist die vom Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit nicht sauer, was auf die Bildung von Bleibisulfat hinzudeuten scheint. Kupfersulfat, Kupfernitrat und Kupferchlorid werden von Schwefel nicht merklich zersetzt.

Pinner.

### Organische Chemie.

**Dichlorhydrin und seine Oxydationsprodukte** von W. Markownikoff (*Ann. Chem.* 208, 349—363) ist eine Uebersetzung einer im Jahre 1873 in russischer Sprache publicirten Abhandlung, über welche in diesen Berichten VI, 1210 bereits referirt worden ist.

Pinner.

**Ueber substituirte Glycolsäuren** von M. Senf (*Ann. Chem.* 208, 270—277). Durch Erhitzen von Monochloressigäther mit den Natriumsalzen organischer Säuren auf 175—180° hat Verfasser eine Reihe von Glycolsäureäthern dargestellt, deren Hydroxylwasserstoff durch Säureradiale ersetzt ist. Propionylglycolsäureäther,  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4 = \text{CH}_2(\text{OC}_3\text{H}_5\text{O})\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , siedet bei 200—201°,  $D = 1.0052$  bei 22°; Butyrylglycolsäureäther hat das specifische Gewicht 1.0288 bei 22°; Isobutyrylglycolsäureäther siedet bei 197—198°,  $D = 1.0240$  bei 22.5°; Benzoylglycolsäureäther,  $\text{CH}_2(\text{OC}_7\text{H}_5\text{O})\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , ist nicht ohne Zersetzung destillirbar, ebenso der Salicylglycolsäureäther und der Phtalylglycolsäureäther. Bei Verseifung dieser Aether mit Hilfe von Säuren oder Alkalien fand stets wenigstens zum grösseren Theil Spaltung in die beiden Säuren statt.

Pinner.

**Ueber das Calciumdoppelsalz der Methylcrotonsäure und der Isobutylameisensäure** von E. Schmidt (*Ann. Chem.* 208, 268—270). Dieses bereits früher beschriebene Doppelsalz,  $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2 \cdot \text{Ca} \cdot \text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2 + 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , welches Conrad und Bischoff als methyläthyllessigsäures Salz ansprechen zu müssen glaubten, hat Verfasser aus Methylcroton-

säure und synthetisch bereiteter Isobutylameisensäure jetzt dargestellt und es in allen Punkten identisch mit dem früher gewonnenen gefunden.

Pinner.

Zur Kenntniss der Methylorotonsäure und der Angelica-säure von E. Schmidt (*Ann. Chem.* 208, 249–268). Dem in diesen Berichten XII, 252 bereits Mitgetheilten ist nur hinzuzufügen, dass die aus den erwähnten beiden Säuren durch Reduktion gewonnene Valeriansäure in der That identisch ist mit Methyläthyllessigsäure.

Pinner.

Ueber Anhydrobasen von H. Hübner (*Ann. Chem.* 208, 278–332). Die ausgedehnten, zum grösseren Theil in den Berichten kurz mitgetheilten Untersuchungen des Verfassers über die Anhydrobasen sind in einer ausführlichen Abhandlung zusammengefasst. Nachzutragen ist folgendes: Das Benzparamidoanilid,  $C_6H_4NH_2 \cdot NHC_7H_5O$ , schmilzt bei  $128^\circ$ ; sein Chlorhydrat,  $C_{13}H_{12}N_2O \cdot HCl$ , bildet kaum in kaltem, schwer in heissem Wasser lösliche, perlmutterglänzende Nadeln; das Sulfat,  $(C_{13}H_{12}N_2O)_2H_2SO_4$ , schwer in kaltem, leichter in kochendem Wasser lösliche Nadeln. Das Benzmetanitranilid schmilzt in ganz reinem Zustande bei  $155.5^\circ$  das Benzmetamidoanilid bei  $260^\circ$ . Das Benzenyldiamido-

benzol  $C_6H_4 \begin{matrix} \nearrow NH \\ \searrow N \end{matrix} C_6H_5$  schmilzt bei ca.  $280^\circ$ ; sein Chlor-

hydrat,  $C_{13}H_{10}N_2 \cdot HCl$ , bildet leicht lösliche, farblose Nadeln; das Platinsalz,  $(C_{13}H_{10}N_2)_2 \cdot H_2PtCl_6$ , ist ein gelber Niederschlag; das Jodhydrat,  $C_{13}H_{10}N_2 \cdot HJ + H_2O$ , bildet hellgelbe Nadeln; das Sulfat,  $(C_{13}H_{10}N_2)_2 \cdot H_2SO_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$ , farblose, wenig in kaltem, leicht in kochendem Wasser lösliche Nadeln, das Nitrat,  $C_{13}H_{10}N_2 \cdot HNO_3$ , farblose Nadeln, die kaum in kaltem, ziemlich leicht in kochendem Wasser sich lösen, das Oxalat schwer lösliche Nadeln.

Das Metanitroparatoluidin schmilzt bei  $114^\circ$ ; sein Chlorhydrat bildet hellgelbe, durch Wasser zersetzbare Prismen, sein Nitrat hellgelbe Tafeln oder feine Nadeln. Bei der Reduktion wird das Benzmetanitroparatoluidin zunächst in Benzamidotoluidin,  $C_7H_6 \cdot NH_2 \cdot NHC_7H_5O$ , verwandelt, welches aus Weingeist oder Chloroform in farblosen Krystallen anschießt, bei  $192$ – $193^\circ$  schmilzt, unzersetzt flüchtig ist und beim Erhitzen mit Benzoylchlorid sich in das bei  $260$ – $261^\circ$  schmelzende, in farblosen Nadeln krystallisirende Dibenzamidotoluidin,  $C_7H_6(NHC_7H_5O)_2$ , umwandelt. Beim Erhitzen geht das Benzamidotoluidin in Benzenyldiamin,  $C_{14}H_{12}N_2$ , über, welches bei  $238$ – $240^\circ$  schmilzt (vergl. diese Berichte VIII, 875).

Pinner.

Ueber Levulose von Jungfleisch und Lefranc (*Compt. rend.* 98, 547). Es ist den Verfassern gelungen, die bis jetzt nur in syrupösem Zustande bekannte Levulose krystallisirt zu erhalten. Der Linkszucker wurde sowohl aus Inulin als aus Rohrzucker dargestellt und in beiden Fällen als ein und dieselbe Zuckerart erkannt. Die Darstellung aus Inulin geschah in der Weise, dass das Kohlehydrat mit schwach schwefelsaurem Wasser einige Stunden auf 100° erhitzt, dann die Schwefelsäure genau mit titrirtem Barytwasser entfernt und das Filtrat nach Entfärbung mit Thierkohle auf dem Wasserbade im Vacuum zum Syrup verdampft wurde. Der erhaltene Syrup wurde nun mehrere Male mit kaltem absolutem Alkohol, welcher neben wenig Zucker das Wasser und gewisse Verunreinigungen aufnimmt, gewaschen und der ungelöste Theil in gut verschlossenem Gefäss längere Zeit sich selbst überlassen. Es scheiden sich langsam feine Nadeln aus und allmählich krystallisirt die ganze Masse. — Aus Invertzucker wurde die Levulose zunächst als Kalkverbindung isolirt, diese alsdann mit wenig überschüssiger Oxalsäure zersetzt, der Säureüberschuss durch Calciumcarbonat entfernt, das Filtrat im Vacuum auf dem Wasserbade eingedampft und dann, wie oben beschrieben, mit absolutem Alkohol entwässert u. s. w. — Die Krystallisation der Levulose hat bis jetzt nicht gelingen wollen, weil schon bei wenig erhöhter Temperatur eine Deshydratation eintritt und zur Entstehung nicht krystallisirbarer, leicht zerfliesslicher Stoffe Veranlassung giebt. — Die Levulose bildet farblose, feine, seidenglänzende Nadeln, die sich meist zu kugligen Gruppen vereinigen; sie besitzt die Zusammensetzung  $C_6H_{12}O_6$ , schmilzt bei 95° und verliert bei 100° allmählich Wasser. Mit Alkohol zerrieben und der Luft ausgesetzt, zerfließt sie leicht, aber völlig vom Alkohol befreit (durch Stehen über Schwefelsäure) ist sie wenig hygroskopisch und hält sich gut an der Luft. Ihr Rotationsvermögen ändert sich sehr stark mit der Temperatur.

Pinner.

Lycopodin, das erste Alkaloid der Gefässkryptogamen von Karl Bödeker (*Ann. Chem.* 208, 363—367). Aus *Lycopodium complanatum* hat Hr. Bödeker ein Alkaloid auf folgendem Wege isolirt. Das trockene Kraut wird mit 90procentigem Alkohol ausgekocht, der Auszug durch Abdampfen völlig vom Alkohol befreit, der Rückstand mit lauwarmem Wasser so lange ausgezogen, als die Auszüge noch bitteren Geschmack besitzen, die wässrige Lösung mit Bleiessig versetzt, das Filtrat entbleit, eingedampft, mit Natronlauge stark alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt. Der Rückstand aus der ätherischen Lösung wird in stark verdünnter Salzsäure aufgenommen, durch Verdunstung das Salz krystallisiren gelassen und durch Umkrystallisiren gereinigt. Die freie Base, welche in Wasser leicht löslich ist, wird am besten durch Versetzen der concentrirten Lösung des salzsauren

Salzes mit concentrirter Natronlauge und Hinzufügen von festem Kaliumhydrat zur Lösung gewonnen, wobei die Base zunächst als harzigklebrige Masse sich ausscheidet, allmählich aber in grosse monosymmetrische Prismen sich umwandelt. Das Alkaloid, welches die Zusammensetzung  $C_{32}H_{52}N_2O_3$  besitzt, schmilzt bei  $114-115^\circ$ , ist sehr leicht in Alkohol, Chloroform, Benzol, Amylalkohol, reichlich in Wasser und Aether löslich, schmeckt rein bitter und giebt auch in sehr verdünnter wässriger Lösung mit Jodwasser braune Trübung. Das Chlorhydrat,  $C_{32}H_{52}N_2O_3 \cdot 2HCl + H_2O$ , bildet monosymmetrische Krystalle und wird bei  $100^\circ$  wasserfrei. Das Golddoppelsalz,  $C_{32}H_{52}N_2O_3 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3 + H_2O$ , ist ein hellgelber, aus Nadeln bestehender Niederschlag.

Pinner.

**Neue Azofarben der sogenannten Tetrazogruppe** von J. H. Stebbins (*Amer. chem. soc.* 1881, 20—24). Verfasser erörtert die Bildungsweise des Biebricher Scharlach und ähnlicher Farben, welche er nach jenem aus Diazozobenzolsulfosäuren unter Anwendung von Cresol, Phenolsulfosäure, Orcin, Resorcin, Salicylsäure u. a. dargestellt hat. Keiner der gebildeten Farbstoffe ist beschrieben.

Mylus.

**Das ätherische Oel der Mastiche** von F. A. Flückiger (*Arch. Pharm.* 10, 170—171). Das zu 2 pCt. im Mastix enthaltene Oel ist ein Terpen,  $C_{10}H_{16}$ , von ähnlichen Eigenschaften wie das Oel des Chiosterpenthins. Es dreht bei 100 mm Rohrlänge  $+14^\circ$ , siedet bei  $155-160^\circ$ , liefert ein mit dem gewöhnlichen identisches Terpin, aber nur sehr wenig festes Chlorhydrat. Die Terpinbildung wird durch den Sonnenschein verhindert.

Mylus.

**Die Untersuchung der Rinde von Sambucus canadensis** durch Ch. G. Taub (*Pharm. Journ. trans.* 1881, 583, 186) ergab einen Gehalt an ätherischem Oel, Baldriansäure, Tannin und denjenigen Stoffen, welche im Pflanzenreich allgemein verbreitet sind.

Mylus.

### Physiologische und analytische Chemie.

**Die Zusammensetzung von Elefantenmilch** fand C. A. Doremus (*Amer. chem. soc.* 1881, 55—59) wie folgt: Wasser 66.7—69.3 pCt.; feste Bestandtheile 30.7—33.3, davon 17.55—22.07 Fett; 3.2—3.7 Casein; 7.3—7.4 Zucker; 0.629—0.658 Asche. Spec. Gewicht = 1.0237. Der Geschmack und Geruch war angenehm, ähnlich der Kuhmilch, der Rahmgehalt 52.4—62 Volumprocent. Diese Zusammensetzung kann jedoch kaum als durchschnittlich betrachtet werden, da es nur gelang sehr kleine Quantitäten der Milch zu gewinnen.

Mylus.

**Bestimmung der Phosphorsäure durch titrirte Flüssigkeiten** von Eug. Perrot (*Compt. rend.* 93, 495). Verfasser löst die zu untersuchenden Phosphate in Salpetersäure ( $D = 1.030$ ), fällt aus dem Filtrat die Phosphate mit Ammoniak, löst den ausgewaschenen Niederschlag auf dem Filter in Essigsäure (wobei nur die Kalk- und Magnesiaphosphate, nicht Aluminiumphosphat sich lösen), setzt zum Filtrat bis zur Bildung eines bleibenden Niederschlags Ammoniak und löst diesen wieder durch einen Tropfen Essigsäure. Die bis 250 ccm verdünnte Flüssigkeit wird mit 100 ccm einer Silberlösung, welche im ccm 6.895 g  $\text{AgNO}_3$  enthält, versetzt, filtrirt und im Filtrat das überschüssig angewendete Silber mit Kochsalzlösung (5.414 g NaCl im ccm) zurücktitrirt.

Pinner.

**Trennung und Bestimmung der salpetrigen und Salpetersäure** von A. Piccini (*Gazz. chim.* 1881, 267—274). Um Salpetersäure und Salpetrigsäure neben einander zu bestimmen, benutzt der Verfasser die Thatsache, dass die Salpetrigsäure schon durch neutrale Eisenchlorürlösung zu Stickstoffoxyd reducirt wird, sowie durch solche, welche mittelst Essigsäure angesäuert ist, während die Reduktion der Salpetersäure nur bei Gegenwart starker Mineralsäuren erfolgt. Die notwendigen Operationen nimmt er in einem passend veränderten Schulze-Tiemann'schen Apparat vor, in welchen er zu der darin befindlichen neutralen Lösung zunächst völlig neutrale Eisenchlorürlösung und nach Austreibung des Stickstoffoxyds der Salpetrigsäure Salzsäure treten lässt, um nun auch das der Salpetersäure entsprechende Stickoxyd zu entwickeln.

Mylius.

**Ueber die lösende Einwirkung von kohlensaurem Wasser auf einige Substanzen bei verschiedenem Druck und Temperatur** von J. H. Tucker (*Amer. chem. soc.* 1881, 26—31). Die Quantitäten von Eisencarbonat, Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Ankerit, Mangancarbonat, Calciumphosphat und Eisensilicat wurden festgestellt, welche 1 L mit Kohlensäure unter 1 Atmosphäre oder 2 Atmosphären Druck gesättigten Wassers bei  $0^\circ$  oder gewöhnlicher Temperatur löst. Thonerdehydrat wurde hierbei nicht gelöst.

Mylius.

**Beiträge zur Untersuchung des Pilocarpins und seiner Salze** von A. Christensen (*Pharm. Zeitschr. f. Russl.* 1881, 621—632). Bei Untersuchung verschiedener Handelsmuster von salzsaurem, salpetersaurem und reinem Pilocarpin wurden bedeutende Unterschiede in der Zusammensetzung und den chemischen Reaktionen nicht aufgefunden, wohl aber in der physiologischen Wirkung, daher es möglich erscheint, dass unter dem Namen Pilocarpin Basengemenge aus den Jaborandiblättern abgeschieden werden, welche in verschiedenen Fabriken von verschiedener Zusammensetzung sind. Hinsichtlich der Einzelheiten muss auf das Original verwiesen werden.

Mylius.

**Eine neue Demonstration des Vorhandenseins von Kohlensäure in ausgeathmeter Luft** von C. F. Cross (*Chem. News* 44, 141). Die saure Reaktion der in dem Athem enthaltenen Kohlensäure empfiehlt Cross durch eine Lösung von jodsaurem und Jodkalium, welche mit etwas Stärkelösung vermischt ist, zu demonstrieren. Unter dem Einfluss der diese Lösung durchstreichenden Kohlensäure wird Jod so schnell ausgeschieden, dass sich eine Blaufärbung schon nach zwei bis drei Minuten langem Durchleiten des Athems zeigt. (Ueber Einwirkung von Kohlensäure auf Jodkalium vergleiche auch *diese Berichte* XIV, 2303).

Mylius.

**Die Ptomaine und ihre Bedeutung für die gerichtliche Chemie und Toxikologie** von Th. Husemann (*Arch. Pharm.* 16, 187—204). Die für den Gerichtsanalytiker wichtige Abhandlung bezieht sich auf den zweifelhaften Ausfall mehrerer Untersuchungen von Cadavertheilen auf Strychnin und auf die Schwierigkeit, dieses im reinen Zustand so leicht nachzuweisende Alkaloid in Leichentheilen mit Sicherheit aufzufinden. Ein Auszug ist nicht ausführbar.

Mylius.

**Nachweis einer Vergiftung mit Blausäure nach längerer Zeit** von E. Reichardt (*Arch. Pharm.* 16, 204—211). In Herz, Leber und Milz, Magen und Darm eines durch Cyankalium zu Grunde gegangenen Menschen konnte noch 8 Wochen nach erfolgtem Tode durch Destillation mit Weinsäure Blausäure mittels der Berlinerblaureaktion nachgewiesen werden. Im Harn konnte dieselbe nicht entdeckt werden. (Vergl. *diese Berichte* XIV, 694).

Mylius.

**Die analytische Bestimmung der Stärke** von F. Salomon (*Repert. anal. Chem.* 1881, 274—280). Die Verschiedenheit der Ansichten über die Zusammensetzung der Stärke ist zum Theil dadurch verursacht, dass nur schwer die vollständige Trockenheit des Untersuchungsmaterials zu erreichen ist. Von 100—130° nimmt die Stärke fortwährend an Gewicht ab, trotzdem letzteres bei jeder Temperatur constant wird; über 120° aber beginnt sie bereits gelb zu werden, ein Zeichen, dass bei dieser Temperatur bereits die Zersetzung beginnt. Man hat daher nicht die bei 130° von constantem Gewicht erhaltene Stärke, sondern die bei 120° getrocknete als Ausgangsmaterial für Untersuchungen zu benutzen, umsomehr, als mit dieser gerade die höchsten Werthe bei der Bestimmung des daraus gebildeten Zuckers erhalten werden. Trocknet man bei dieser Temperatur, berücksichtigt den Aschengehalt und die bei der Verzuckerung nach Alliehn (durch Salzsäure) ungelöst bleibenden Antheile, die übrigens nicht Cellulose, sondern fettartiger Beschaffenheit sind, bestimmt den gebildeten Zucker unter Beachtung der von Soxhlet (*diese Berichte* XII, 826) gegebenen Vorschriften, so hat man nicht nöthig, für die



Stärke eine andere Formel als  $C_6H_{10}O_5$  anzunehmen. Man erhält dann auf 100 Stärke 111.1 Zucker. Bei Analysen von käuflicher Stärke hat man übrigens nicht das getrocknete Muster zur Verzuckerung zu verwenden, sondern muss eine neue Probe abwägen, deren Trockengehalt man nach der Wasserbestimmung berechnet, weil die Stärke zu hygroskopisch ist, um im getrockneten Zustande ein genaues Abwägen zu gestatten. Mylius.

**Ueber die Natur gewisser flüchtiger Produkte im rohen Steinkohlenbenzin** von W. Smith (*Chem. News* 44, 138—140). In der Farbenindustrie ist man neuerdings auf einen öfter vorkommenden Bestandtheil des Leichtbensins aufmerksam geworden, der unter  $80^\circ$  siedet und daher bei der gebräuchlichen Untersuchungsmethode der Benzolmuster durch Siedepunktbestimmung einen zu grossen Gehalt an Benzol finden lässt, den Schwefelkohlenstoff. Davon fand Smith 5.9 Volumprocent in einem Vorlauf, dessen specifisches Gewicht 0.911 statt 0.880 betrug. Ausserdem enthielten die niedrigst siedenden Antheile dieses Musters Amylene; wenigstens konnten aus demselben Bromadditionsprodukte mit dem Siedepunkt und der Dampfdichte von Bibromamylen erhalten werden. Aethylalkohol dagegen, welchen Witt (*diese Berichte* X, b, 2227) und Vincent und Delachanal (*diese Berichte* XII, a, 290) im Benzol fanden, konnte er nicht abscheiden. Er vermuthet daher, dass dessen Vorhandensein von der Schwefelsäurebehandlung des Rohbensins abhängig sei. Ueber Schwefelkohlenstoffgehalt des Bensins vergl. Nickels (*diese Berichte* XIV, 1583 und 1216). Mylius.

**Ueber Prüfung der gebrannten Wässer und über Kupfergehalt derselben** von J. Nessler (*Arch. Pharm.* 16, 161—170). Der Verfasser führt aus, dass ein geringer Kalkgehalt des Kirschen- und Zwetschenwassers keineswegs auf eine betrügerische Verdünnung mit gewöhnlichem Brunnenwasser und Spiritus schliessen lasse, da bei der Fabrikation dieser Brantweine oftmals Produkte mit einem Alkoholgehalt von 55—60 Volumprocent gewonnen werden, welche auf 46—50 pCt. verdünnt werden müssen. — Wenn man gebrannte Wässer mit einer hinreichenden Menge grobkörnigen Chlorcalciums mischt, so wird der Geruch derselben in charakteristischer Weise erkennbar. — Nach Eindampfen echter Fruchtbrantweine bei  $60^\circ$  bis zum Verjagen des Weingeist besitzt der Rückstand den specifischen Geruch der verwendeten Früchte. Man kann die riechenden Stoffe auch concentriren, wenn man in ein, mit dem Brantwein gefülltes Becherglas einen 5 Centimeter breiten Streifen Filtrirpapier so hängt, dass er noch über den Rand des Gefässes hinausragt. Auf dem freien Papierende verdunstet dann der aufgestiegene Alkohol, während die riechenden Stoffe zurückbleiben. — Der beim Kirschwasser mit Hilfe von Guajaktinktur meist nachzuweisende gleichzeitige Kupfer-



und Blausäuregehalt ist kein Beweis für die Aechtheit, da, wenn auch Blausäure immer vorhanden ist, das nur aus kupfernen Kühlschlangen stammende Kupfer sehr wohl fehlen kann.

Mylius.

**Bestimmung des Gehalts an festen Stoffen im Trinkwasser** von E. J. Mills (*Chem. soc.* 1881, 385—388). Der Verfasser bestimmt indirekt das spezifische Gewicht des Wassers durch die Schnelligkeit des Aufsteigens eines kleinen Glasschwimmers, im Vergleich zu der Geschwindigkeit des Aufsteigens im destillirten Wasser und berechnet daraus die Menge der gelösten Substanzen, indem er annimmt, dass die Ziffern des spezifischen Gewichts hinter dem Komma gerade die Menge der festen Bestandtheile in 100000 angeben. So wurden in einem Wasser von 9.2° Wärme und 1.000032 spezifischem Gewicht 3.2 Theile feste Substanz auf 100000 Theile gefunden. Der Hauptvorzug der Methode soll die Schnelligkeit der Ausführung sein. Da sie jedoch überhaupt nur an einem natürlichen Wasser geprüft worden ist und sich bei ihrer Anwendung auf verschiedene Salze mannichfache Unregelmässigkeiten gezeigt haben, so sind über die Grenzen ihrer Anwendbarkeit wohl noch weitere Aufschlüsse zu erwarten.

Mylius.

**Ein neues Pyknometer** von W. H. Gregg (*Amer. chem. soc.* 1881, 26). Das Pyknometer von Regnault verändert der Verfasser, indem er den Hals zu einem Kugeltrichter verlängert, der am untern, engsten Theil eine Marke trägt, bis zu welcher die Flasche gefüllt wird. Nach stattgehabter Füllung wird ein Stöpsel eingesetzt, der ein Thermometer trägt und sowohl die untere Schnürung des Flaschenhalses, da wo die Marke befindlich ist, schliesst, als die obere enge Oeffnung. Die Flasche soll sich bei der Bestimmung des Volumgewichts ätzender und flüchtiger Flüssigkeiten besonders zweckmässig erweisen.

Mylius.

**Wägung der Alkaloïde als Pikrinat** von H. Hager (*Pharm. Centralh.* 1881, 399). Um Alkaloïdpikrate quantitativ auszufällen, muss man bei einer 15° nicht überschreitenden Temperatur arbeiten und nicht mit Wasser, sondern mit Pikrinsäurelösung auswaschen. Der Niederschlag ist abzupressen und bei 30°, später bei 40—45° zu trocknen. Es sollen sich so die Chinaalkaloïde, Nikotin, Brucin, Berberin bestimmen lassen. Ueber die Zuverlässigkeit der Bestimmung sind keine Zahlenangaben gemacht. Von dem bei 40° getrockneten Nikotinpikrat entspricht 1 Theil 0.27 Theilen Nikotin.

Mylius.

**Die Löslichkeit des Natriumbenzoats in Weingeist** von 0.835 Volumgewicht beträgt nach Hager (*Pharm. Centralh.* 1881, 435) bei 17—20° 7.5—7.9 in 100 Theilen, gleichgiltig welches Herkommen die Benzoësäure hatte.

Mylius.

**Ueber die Trennung von Kohlenwasserstoffen und fetten Oelen** von A. H. Allen (*Chem. News* 44, 161). Um in Schmierölen Kohlenwasserstoffe nachzuweisen, werden 5 g der Probe mit alkoholischem Kali verseift, der Alkohol verjagt, die Seife in etwa 90 ccm Wasser gelöst, mit Aether mehrmals ausgeschüttelt und letzterer verdampft. Der hier bleibende Rückstand ist quantitativ der in dem Muster vorhandene Kohlenwasserstoff, vermehrt um etwa 1 pCt. Substanz, welche fast jedes Oel nach dem Verseifen an Aether abgibt. Wallrathöl (Sperm-oil) kann jedoch so nicht untersucht werden, da es beim Verseifen kein Glycerin, sondern 41.5 pCt. an einem festen, vom Cetylalkohol verschiedenen, in Aether löslichen Alkohol liefert. Wallrath giebt nach dem Verseifen an Aether 49.7 pCt. Cetylalkohol ab.

Mylius.

**Ueber die richtige Ausführung und die Empfindlichkeit der Fresenius-Babo'schen Methode zur Nachweisung des Arsens** von W. Fresenius (*Zeitschr. f. analyt. Chemie* 20, 522). Der Verfasser fand, dass die Beschreibung dieser Methode in allen neueren Werken mit Ausnahme der Anleitungen zur Analyse von R. Fresenius und von H. Will, sowie der Lehrbücher von Gorup-Besanez und Ph. Th. Büchner falsch mitgetheilt wird und dass mit dem Grade der Umgestaltung der Methode die Beurtheilung derselben ungünstiger wird. Es handelt sich dabei im Wesentlichen um drei Punkte: 1) um die Art der Erhitzung, 2) um die Verbindungsform des Arsens, welche zur Reduktion benutzt wird und 3) um die Gasatmosphäre, in welcher die Reduktion vorgenommen wird.

Man darf nämlich zunächst nicht ausschliesslich die Stelle der Röhre, wo das Gemisch der Arsenverbindung mit Soda und Cyankalium liegt, erhitzen, weil dann die Hauptmenge des Arsens nicht als Spiegel erhalten wird, sondern man muss, wie dies in der ursprünglichen Abhandlung angegeben und begründet wird, an zwei Stellen mit zwei Lampen erhitzen und zwar zuerst die Stelle, wo die Verengung der Röhre beginnt und erst nachher das Gemenge. In diesem Falle lässt sich noch  $\frac{1}{100}$  mg arseniger Säure deutlich erkennen. Gegen die Anwendung des Schwefelarsens zur Reduktion ist der Einwand erhoben worden, dass dabei nicht alles Arsen in Dampf verwandelt, also die Empfindlichkeit der Methode bedeutend geringer würde als bei der Reduktion von Sauerstoffverbindungen und zwar, weil sich (nach Rose) ein Sulfosalz des Arsens bildet, welches durch Cyankalium nicht angegriffen wird. Otto hat deshalb vorgeschlagen, dass man das Schwefelarsen vor der Reduktion durch Erhitzen mit Salpetersäure in Arsensäure überführen soll. — Der Verfasser hat nun gefunden, dass eine Abnahme der Empfindlichkeit nicht eintritt, wenn man dreifach Schwefelarsen an Stelle der Sauerstoffverbindung anwendet, wenigstens, wenn eine genügende Menge von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und

CyK vorhanden ist und wenn die ammoniakalische Lösung mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  eingedampft war. (R. Fresenius, *Anl. z. qual. Anal.* 14. Aufl., S. 386). Wenn allerdings dem  $\text{As}_2\text{S}_3$  freier Schwefel beigemischt ist, so erhält man, wenn die Schwefelmenge bedeutend ist, gar keinen Spiegel, sonst doch wenigstens eine merkliche Verminderung der Empfindlichkeit. Schliesslich hat Otto vorgeschlagen, die Reduktion in einer Wasserstoffatmosphäre zu vollziehen. Dadurch aber würde die Methode den Vorzug verlieren, dass die Verwechslung von Arsen und Antimon ausgeschlossen ist. Erhitzt man nämlich ein Gemenge von Schwefelantimon, Cyankalium und Soda (Fresenius und L. v. Babo) im Kohlensäurestrom, so tritt beim Schmelzen der Masse Reduktion ein; das Antimon verflüchtigt sich indess nur, wenn es mit dem Gasstrom direkt in Berührung ist, nicht aber, wenn so viel CyK und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  zugegen ist, dass die Antimonkügelchen vollständig von der geschmolzenen Masse eingehüllt sind. Im Wasserstoffstrom aber tritt die Reduktion schon vor dem Schmelzen ein und die nicht umhüllten Theile verflüchtigen sich in dem Gasstrome. Man hat diesen Vorzug in neuerer Zeit weniger geschätzt, da das Meyer'sche Verfahren (Schmelzen mit  $\text{NaNO}_3$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) für eine exakte Trennung von Arsen und Antimon sehr geeignet scheint. Der Verfasser hat indess diese Methode mit ganz reinem  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  ausgeführt und nach dem Ausziehen der Schmelze und Eindampfen der Lösung mit Schwefelsäure aus dem Rückstand im Marsh'schen Apparat einen kleinen, aber deutlichen Antimonspiegel erhalten. — Jedenfalls zeigt die Arbeit, dass die in der ursprünglichen Abhandlung angegebene Ausführung der Fresenius-Babo'schen Methode die zweckmässigste ist und dass die Resultate auch bei geringerer Uebung allen Anforderungen genügen.

viii.

Ueber die Zuverlässigkeit von Heizversuchen von A. Wagner (*Zeitschr. f. anal. Chem.* 20, 493).

Erklärung betreffend die Abhandlung: „Ueber die Zuverlässigkeit von Heizversuchen“ von H. Bunte (*Zeitschr. f. anal. Chem.* 20, 520). (Vergl. diese Berichte XIII, 2245.)

viii.

Ueber das Verhalten von Braunstein und Chlorkalk beim Glühen mit Chromoxyd und kohlensaurem Natron unter Ausschluss der Luft von A. Wagner (*Zeitschr. f. anal. Chem.* 20, 493). Um den Werth eines Braunsteins durch die oxydirende Wirkung, welche derselbe auf ein glühendes Gemenge von Chromoxyd und kohlensaurem Natron unter Ausschluss der Luft ausübt, zu bestimmen, wurde eine 25 cm lange und 8—9 mm weite, hinten zugeschmolzene Verbrennungsröhre mit etwas doppelt kohlensaurem Natron, darauf mit dem innigen Gemenge des abgewogenen feinsten Braunsteinpulvers (0.3—0.5 g) mit überschüssigem Chromoxyd und kohlensaurem

Natron und schliesslich einer Schicht eines reinen Gemenges von beiden letzteren beschickt. In dieser Röhre wurde mit einem Kork ein Glasröhrchen befestigt, an welchem durch ein mit einer Quetschschraube versehenes Kautschukrohr eine Entwicklungsröhre angebracht war. In die letztere wurde ein Tropfen Quecksilber gebracht. Zunächst wurde zur Vertreibung der Luft das Natriumbicarbonat gelinde erwärmt, hierauf das Gemenge von Chromoxyd mit kohlensaurem Natron und zuletzt die den Braunstein enthaltende Schicht ins Glühen gebracht. Schliesslich wurde noch die ganze Röhre 8 bis 10 Minuten in voller Gluth gehalten und dann, nachdem der Kautschukschlauch luftdicht verschlossen war, vollständig erkalten lassen. Das chromsaure Natron wurde in Wasser gelöst (es ist völlig frei von mangansaurem Natron) und die Chromsäure nach der Rose'schen Methode als Chromoxyd durch Glühen des chromsauren Quecksilberoxyduls bestimmt. Die Resultate stimmen mit den nach andern Methoden erhaltenen gut überein, wenn die Temperatur beim Glühen genügend hoch gesteigert wurde und ein Gehalt an niederen Oxydationsstufen oder an organischen Substanzen nicht störend wirkt. — In derselben Weise wurde ein Chlorkalk, der nach der Methode von Otto 24.4 pCt. bleichendes Chlor ergeben hatte, geprüft. Die Versuche ergaben nun auf 0.244 wirksames Chlor 0.0423 zur Oxydation von Chromoxyd in Aktion getretenen Sauerstoff. Wenn die Zusammensetzung des wirksamen Bestandtheils des Chlorkalks  $\text{CuOCl}_2$  ist, so müssen auf 71 Gewichtstheile Cl 16 Gewichtstheile O, also auf 1 Cl 0.225 O auftreten. Die gefundene Zahl 0.1733 O auf 1 Cl würde einem Verhältniss von 8 Cl zu 3 O entsprechen. — Der Verfasser hofft durch weitere Versuche vielleicht einen Aufschluss über die Zusammensetzung der Chlorkalks zu erhalten.

viii.

**Ueber Schwefelgehalt von Zinkstaub** von A. Wagger (*Zeitschr. anal. Chem.* 20, 496). Der Verfasser macht auf den Schwefelgehalt des Zinkstaubs aufmerksam. Die Analysen ergaben 0.11 bis 0.12 pCt. S. In einem als chemisch rein gekauften Stangen-zink wurden 0.004 pCt. Schwefel gefunden.

viii.

**Zur Analyse des Rohzinks** von O. Günther (*Zeitschr. anal. Chem.* 20, 503). Um eine richtige Durchschnittsprobe zu erhalten, werden einzelne beliebige Platten durchbohrt, von den gut gemischten Bohrspähnen 100 g (bei sehr reinem Zink genügen schon 25 g) in einem 1 L haltenden Kolben mit etwa 100 cc destillirtem Wasser und ganz allmählich mit soviel Salzsäure (etwa 240—290 auf 100 g Zink je nach der Concentration der Säure) versetzt, dass noch merkliche Mengen Zink ungelöst bleiben, so dass auch alles Blei, Kupfer und Cadmium zurück bleibt. Wenn man die letzte Portion Salzsäure am 2. Tage zugegeben hat, so muss man wenigstens 2 weitere Tage ruhig stehen lassen, um sicher zu sein, dass sich nur Zink und Eisen

in Auflösung befinden. Der Rückstand wird in von Schwefelsäure freier Salpetersäure gelöst, zur Trockne verdampft mit Wasser und etwas Salpetersäure aufgenommen und nach dem Absetzen filtrirt. Der erhaltene Niederschlag (Sand, Schlacke, Cokes, Antimon u. s. w.) ist auf Blei zu prüfen. Das Filtrat wird mit schwacher Schwefelsäure eingedampft und nach dem Verdünnen mit Wasser das Blei als schwefelsaures Salz bestimmt. Aus dem Filtrate wird Kupfer und Cadmium mit Schwefelwasserstoff gefällt. Das Filtrat wird nach dem Verjagen des Schwefelwasserstoffs mit dem ersten, Zink und Eisen enthaltenden Filtrate vereinigt, oxydirt und langsam der heissen Flüssigkeit Ammoniak zugesetzt bis alles Eisen gefällt ist. Es wird heiss filtrirt, das erste Filtrat auf Eisen geprüft und nöthigenfalls nochmals zurückgegossen und mit erneutem Ammoniakzusatz gekocht. Grosser Ammoniaküberschuss ist zu vermeiden da hierdurch das Zink mit gefällt wird. Je vorsichtiger man verfährt, um so weniger Zink wird dem Eisen anhaften; meist wird es bei einer zweiten Fällung genügend zinkfrei erhalten. Wird auf die Verunreinigung durch Eisen besonderes Gewicht gelegt, so muss man sämtliche Reagentien messen, um in einer durch die gleichen Operationen erhaltenen Controllösung das durch Staub oder diese Reagentien zugeführte Eisen zu bestimmen. Zur Bestimmung des Chlors werden 100—25 g des Rohzinks in verdünnter Salpetersäure ohne Erwärmen gelöst und das Filtrat mit Silberlösung gefällt. — Zur Bestimmung des Schwefels, Antimons und Arsens löst man in verdünnter Schwefelsäure zuletzt unter Zusatz von chemisch reinem Zink in einem Kolben und leitet das entwickelte Gas (zuletzt unter Zuleiten von reinem Wasserstoff) zunächst durch eine Lösung von Cyancadmium in Cyankalium, wobei sich der Schwefel als Schwefelcadmium ausscheidet, dann in eine Lösung von salpetersaurem Silber. Der in der Silberlösung entstandene Niederschlag wird mit Salpetersäure eingedampft, das antimonsaure Antimonoxyd abfiltrirt und im Filtrat das Silber bestimmt. Das durch Arsen gefällte Silber erhält man, wenn man das an Antimon gebundene von dem Gesamtsilber abzieht. viii.

Ein Verfahren zur zweckmässigen Umgestaltung des metallischen Zinkes für chemisch analytische Arbeiten von C. Mann (*Zeitschr. anal. Chem.* 20, 518). Der Verfasser empfiehlt um das Zink in einer für Laboratoriumszwecke geeigneten Form zu erhalten, dasselbe geschmolzen über eine kalte Porcellanplatte zu giessen. Man erhält so ein sprödes oxydfreies Band von 0.2—0.5mm Dicke, das sich leicht in kleine Stückchen zerbrechen lässt. viii.

Wismuthoxyd als Aufschliessungsmittel für Silikate von W. Hempel (*Zeitschr. anal. Chem.* 20, 496). Die Nachtheile, welche die Aufschliessung der Silikate mit Bleioxyd (Bong, diese Be-

richte XII, 280) mit sich bringt, und welche besonders darin bestehen, dass es sehr schwer ist chemisch reines Bleioxyd zu erhalten (die Mennige und das Bleioxyd des Handels wurde immer kiesel-säurehaltig gefunden) werden vermieden durch Anwendung von Wismuthoxyd oder basisch salpetersaurem Wismuth zu diesem Zwecke. Letzteres bietet den Vortheil, dass es sehr leicht rein zu erhalten ist, und dass es bei seiner Zersetzungstemperatur nicht schmilzt. Die Aufschliessung kann daher in kleinen Platintiegeln vollzogen werden. Etwa  $\frac{1}{2}$  g des Silikates wird mit 10 g Bismuth. subnitricum erst langsam erhitzt bis keine rothen Dämpfe mehr entweichen und schliesslich 10 Minuten lang im Schmelzen erhalten. Die Schmelze wird mit concentrirter Salzsäure behandelt, die Kieselsäure in bekannter Weise abgeschieden und aus dem Filtrat der grösste Theil des Wismuths durch Verdünnen mit Wasser, als Wismuthoxychlorid, der Rest desselben mit Schwefelwasserstoff gefällt. Die Aufschliessung kann stets in einem Platintiegel vorgenommen werden, wenn man sorgt, dass derselbe nicht in einer reducirenden Flamme erhitzt wird. Silikate, welche organische Substanzen enthalten, müssen zuerst sorgfältig ausgeglüht werden. — Es wird empfohlen die Aufschliessung stets unter einem Abzug vorzunehmen, da das Wismuthoxyd bei seiner Schmelztemperatur etwas verdampft und diese Dämpfe sehr giftig zu sein scheinen. VIII.

**Metallisches Kupfer als Absorptionsmittel für Sauerstoffgas** von W. Hempel (*Zeitschr. anal. Chem.* 20, 499). Eine sehr rasche und vollständige Absorption des Sauerstoffs findet statt, wenn man denselben mit metallischem Kupfer und einer Lösung bestehend aus gleichen Theilen einer gesättigten Auflösung des käuflichen andert-halbfach kohlen-sauren Ammoniaks und einer einfach verdünnten Lösung des Ammoniaks von 0.93 sp. G. zusammenbringt. Die Tension einer solchen Lösung ist in den meisten Fällen zu vernachlässigen. Diese Lösung vermag, wenn genügende Mengen von Kupfer vorhanden sind, leicht das 24fache ihres Volums an Sauerstoff aufzunehmen. Zur Ausführung der Analysen dient eine einfache Gasbürette mit einer Pipette für feste Absorptionsmittel (s. d. Zeichnung im Original). — Die Methode ist überall da, wo die zu untersuchenden Gase kohlenoxydfrei sind, den auf die Anwendung von pyrogallussaurem Kali oder Phosphor gegründeten Methoden vorzuziehen. Die Absorptionsfähigkeit des Kupfers unter den beschriebenen Bedingungen ist viel grösser, als die des pyrogallussauren Kalis, und die Arbeit kann bei jeder Temperatur gleich gut ausgeführt werden, während Phosphor (ganz abgesehen von der gefährlichen Arbeit) bei Temperaturen unter 14° C den Sauerstoff nur sehr langsam absorbiert. VIII.

Ueber einen Apparat zur fraktionirten Destillation von W. Hempel (*Zeitschr. anal. Chem.* 20, 502). Auf einen gewöhnlichen Kolben wird eine weite, unten etwas verengte Glasröhre, welche mit Glasperlen gefüllt ist, aufgesetzt, auf diese Röhre ein Dreiwegrohr, in welches das Thermometer eingesetzt wird und dessen anderer Schenkel mit dem Kühler verbunden ist (s. d. Zeichnung im Orig.). Mittelst dieses Apparates gelang es, in einer Destillation Alkohol von 18 pCt. auf 95 pCt. zu concentriren.

VIII.

Ueber einen vereinfachten Glinsky'schen Platindrahtnetz-aufsatz zur fraktionirten Destillation von A. Bělohoubek (*Zeitschrift anal. Chem.* 20, 517). Die bei dem Glinsky'schen Apparat aussen angeschmolzenen Röhrchen werden ersetzt durch ein dünnes, langes, unten ausgezogenes, oben trichterförmig erweitertes Röhrchen, das im Innern des Linneman'schen Aufsatzes durch die Platindrahtnetze gesteckt wird. Der Apparat wirkt genau wie der Glinsky'sche, ist aber nicht so zerbrechlich, leicht zu reinigen und sehr leicht herzustellen.

VIII.

Zur Nicotinbestimmung von R. Kissling (*Zeitschr. anal. Chem.* 20, 514). Der Verfasser giebt eine absprechende Kritik der Skalweit'schen Nicotinbestimmung (siehe diese *Berichte* XIV, 1582).

VIII.

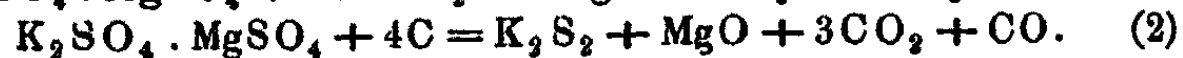
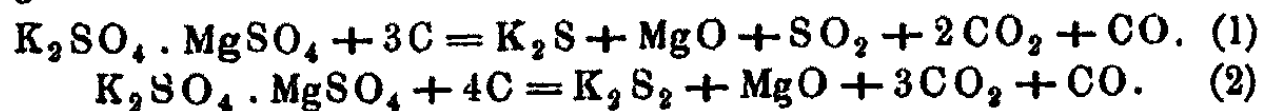
#### 453. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

H. Precht in Neu-Stassfurt bei Stassfurt. Verfahren zur Darstellung von Magnesia, Kaliumsulfuret und Kaliumsulfat aus Kaliummagnesiumsulfat. (D. P. 15747 vom 8. März 1881.) Die Darstellung von Kaliumsulfat aus Kaliummagnesiumsulfat durch Glühen mit Kohle, entsprechend der Gleichung:

$$2(\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4) + \text{C} = 2\text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{MgO} + 2\text{SO}_2 + \text{CO}_2,$$

welche von Schwarz (*Dingl. Polyt. Journ.* 219, 352) angegeben ist, wird, um eine rasche und vollständige Zersetzung des Doppelsalzes zu erhalten, dahin abgeändert, dass beim Glühen mit Kohle erst Kaliumsulfid gebildet wird, welches dann in erhöhtem Maasse auf Kaliummagnesiumsulfat zersetzend einwirkt.

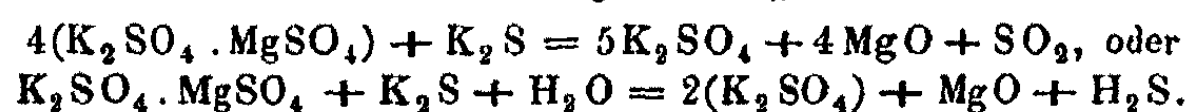
1. Kaliumsulfid beziehungsweise -bisulfid wird durch Glühen von Kaliummagnesiumsulfat mit Kohle nach folgenden Gleichungen dargestellt:



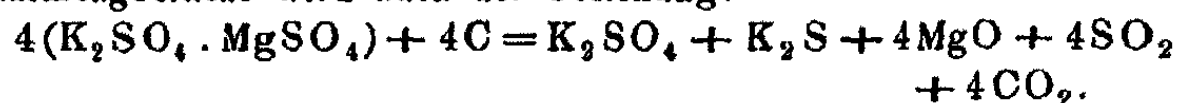


Die in einem aus basischem Material hergestellten Ofen vorzunehmende Reduktion beginnt schon vor der Schmelzung und wird bei dunkler Rohglühhitze beendet. Der Verlust an Schwefel in Form von schwefliger Säure beträgt 20 bis 40 pCt.; der Rest bleibt im Kaliummono- und -bisulfid. Die geschmolzene Masse wird mit Wasser ausgelaugt, die unlösliche Magnesia bleibt in kompakter Form kaliumfrei zurück. Die Lösung von 1.34 spec. Gewicht wird behufs Gewinnung von wasserfreiem Kaliumsulfid eingedampft oder wie unten weiter verarbeitet.

2. Kaliummagnesiumsulfat kann durch Kaliumsulfid sowohl in der Glühhitze als auch in wässriger Lösung zersetzt werden.



Nach der ersten Methode wird Kaliummagnesiumsulfat in einem aus Magnesiasteinen hergestellten Flammenofen bis zum Schmelzen erhitzt und wasserfreies Kaliumsulfid hinzugefügt. Statt reinen, wasserfreien Kaliumsulfid kann auch das obige Gemenge von Kaliummonosulfid, Kaliumbisulfid und Magnesia benutzt werden, welches man am besten sofort bei der Darstellung im glühenden Zustande auf Kaliummagnesiumsulfat einwirken lässt. Dieselbe Reaktion geht auch vor sich, wenn das geschmolzene Doppelsalz mit Kohle direkt zusammengebracht wird nach der Gleichung:



Die Bildung von Kaliumsulfid, welches auf Magnesiumsulfat sofort zersetzend einwirkt, ist zur vollständigen Abscheidung der Magnesia erforderlich. Das nach beiden Vorschriften dargestellte poröse Produkt wird mit heissem Wasser ausgelaugt; aus der Lösung krystallisiert beim Erkalten Kaliumsulfat, während in der Mutterlauge das Kaliumsulfid gelöst bleibt. Der aus Magnesia bestehende Rückstand lässt sich leicht von der Lauge trennen und wird bei continuirlicher Auslaugung frei von Kaliumsulfat erhalten. — Bei der Reaktion im glühenden Ofen bei Abschluss der Feuergase entweicht im ersteren Falle reine schweflige Säure, im letzteren ein aus gleichen Volumen Kohlensäure und schwefliger Säure bestehendes Gas, welches mit Luft gemischt zur Schwefelsäurefabrikation sehr geeignet ist. — Bei der Zersetzung von Kaliummagnesiumsulfat mittelst Kaliumsulfid in wässriger Lösung ist es vortheilhaft, mit einer 45 procentigen Kaliummagnesiumsulfatlösung zu arbeiten, damit nach der Abscheidung der Magnesia mittelst Filterpressen aus der heissen Lösung Kaliumsulfat krystallisiert. Lässt man eine concentrirte Kaliumsulfidlösung auf krystallisirtes Kaliummagnesiumsulfat einwirken, so geht letzteres in Kaliumsulfat, gemischt mit 10 pCt. Magnesia, über; aus dem resul-



tirenden Produkte kann die voluminöse Magnesia durch Schlämmen von dem krystallinischen Kaliumsulfat getrennt werden. Der beim Erwärmen der Lauge sich entwickelnde Schwefelwasserstoff wird in bekannter Weise auf Schwefel verarbeitet.

Johann Egstorff in Hannover. Neuerungen an Salzsiedepfannen und Reinigungsverfahren für die verdampfende Soole. (D. P. 14782 vom 1. Februar 1881.) Die Dampfheizrohre liegen innerhalb der Pfanne in Vertiefungen derselben, die mit Ueberdachungen versehen sind. Das Reinigungsverfahren besteht darin, dass die der Pfanne zuzuführende Soole vorher in Siederöhren erhitzt und durch ein Filter von Flanell oder dergl. treten muss, ehe sie in die Pfanne gelangt.

A. R. Pechiney in Salindres. Verfahren zur Darstellung chlorsaurer Salze. (D. P. 15493 vom 10. März 1881.) Wenn man, wie gewöhnlich, das Einwirkungsprodukt von Chlor auf Kalkmilch mit Chlorkalium zersetzt, so bleibt nach dem Auskrystallisiren des Kaliumchlorats ein Theil dieses Salzes noch in der Chlorcalciummutterlauge, mit der man dasselbe wegen der Unmöglichkeit seiner Reingewinnung abfließen lässt. Um diesen Verlust zu verringern, scheidet der Erfinder aus der Lösung von Calciumchlorat und Chlorcalcium vor Zusatz des Chlorkaliums die grösste Menge Chlorcalcium ab. Dies kann auf zweierlei Weise geschehen.

1. Die Lösung wird bis zum Auskrystallisiren des Chlorcalciums concentrirt; d. h. bis auf  $48^{\circ}$  B. Das beim Erkalten bis auf  $10^{\circ}$  auskrystallisirte Chlorcalcium wird abcentrifugirt. Die Lösung enthält dann nur ungefähr 1—2 Moleküle  $\text{CaCl}_2$  auf 1 Molekül  $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ .

2. Man setzt Kalk zu der Lösung, so dass auf 1 Molekül Chlorcalcium 3 Moleküle Kalk kommen. Es bilden sich, besonders bei Anwendung von Wärme, basische Chlorüre, von denen man die Lösung trennt. — Mit Vortheil wendet man beide Verfahren nach einander an. Die basischen Chlorüre, welche ziemlich viel Calciumchlorat enthalten, werden durch warmes Wasser zersetzt, die Lösung von Chlorcalcium und Calciumchlorat wird nach der Trennung von dem Kalk bis zur Krystallisation des Chlorcalciums eingedampft. Aus diesen so unereicherten Lösungen von Calciumchlorat lassen sich durch Zusatz von Chlorkalium erheblich grössere Mengen Kaliumchlorat erhalten, als sonst beim früheren Verfahren. — Zur Herstellung von Natriumchlorat setzt man Natriumsulfat zu und scheidet den dann noch in Lösung befindlichen Kalk durch Zusatz von Soda ab. Beim Eindampfen der Lösung setzt sich erst Chlornatrium ab, das durch Auswaschen von anhaftendem Chlorat befreit wird.

C. Luckow in Deutz. Verfahren zur Abscheidung von metallischem Zink aus seinen Lösungen, behufs Gewin-

nung im Grossen mittelst des elektrischen Stromes. (D. P. 14256 vom 20. April 1880.) Durch Elektrolyse concentrirter Lösungen von Zinksalzen wird körniges Zink gewonnen, wobei man die freiwerdenden Säuren auf Zinkerze einwirken lässt und die Polarisation durch mechanische oder chemische Mittel aufhebt. — Es werden als Zersetzungszellen besonders längliche Tröge benutzt, in die man die Polkörper in abwechselnder Folge und je parallel der kurzen Seite des Troges einstellt. — Als negative Pole werden besonders Zinkplatten verwendet, unter welche man unten mit Gewebe überspannte Rahmen stellt, in welche das Metall fällt, welches man von den Polplatten abstösst. — Zwischen die Zinkplatten werden Gitterkästen oder Körbe gesetzt, welche etwas aus der Flüssigkeit hervorragen und mit einem Gemenge von Kohle mit Zinkerzen, zinkischen Rost- und Hüttenprodukten oder auch mit Kohle allein gefüllt sind. Der Inhalt dieser Gefässe wird oben mit einem Metallstück beschwert, welches auch zur Einleitung des Stromes dient. — Elektrisirt man so Chlorzinklösungen bei Anwendung von Kohle als positiven Pol, so wird das sich hier abscheidende Chlor entweder mechanisch durch Einblasen von Luft oder chemisch durch Einblasen von schwefliger Säure entfernt. — Wendet man aber als positiven Pol ein Gemenge von Koks und Blende an, so wird das freiwerdende Chlor die Blende unter Auflösung von Zink versetzen. Man kann hierbei die Zersetzung statt in einer Chlorzinklösung in einer schwach sauren Kochsalzlösung vor sich gehen lassen.

Ad. Gurlt in Bonn. Verfahren zur Verarbeitung von Galmeirückständen und zinkischen Abfällen durch Behandlung mit dampfförmiger oder flüssiger Chlorwasserstoffsäure neben Chloriden der Alkalen und alkalischen Erden. (D. P. 15012 vom 5. December 1880. I. Zusatzpatent zu No. 8116.) Nach dem im Patent No. 8116 beschriebenen Verfahren wird Chlorzink in der Glühhitze abdestillirt und in geeigneter Weise zu einer Chlorzinklösung condensirt. Dieses Verfahren ist so modificirt worden, dass mit dem zu entzinkenden Materiale ausser und neben Chloralkalien und Chlorerden auch dampfförmiger oder flüssiger Chlorwasserstoff (sei es vor, sei es gleichzeitig mit der Destillation des Chlorzinkes) in Berührung gebracht wird, wodurch die Entzinkung sehr erleichtert wird.

P. Manbes in Lyon. Verfahren zur Darstellung von raffinirtem Kupfer aus Kupferlechen im Bessemerapparate unter Anwendung reducirender Reagentien. (D. P. 15562 vom 20. August 1880.) Schwefelhaltige Kupfererze werden in einem Gebläseschachtofen niedergeschmolzen, und der erhaltene Lech wird im Converter wie Roheisen beim Bessemern mit Luft behandelt. Der Process ist beendet, wenn die Dämpfe der schwefligen Säure fast

völlig verschwunden sind. Das Produkt ist Rohkupfer. Um dieses hammergar zu machen, wirft man in den Converter Holzkohlen ein und bläst mit dem Gebläsewind Holzkohlenstaub durch das Bad. Die Reduktion des Kupferoxyduls wird durch Polen mittelst einer grünen Holzstange beendet. Ist der Lech sehr eisenhaltig, so wählt man basische Converterausfütterungen, um ein Zerstoren des Futters zu vermeiden oder man giebt saure Zuschläge zu. Wenn schwefelarme Leche, welche nicht genug Schwefel enthalten um das Bad während der Operation in genügendem Flüssigkeitsgrade zu erhalten, verblasen werden sollen, so führt man in das Bad Schwefel- oder Kohlenstaub ein, oder man führt dem im Schachtofen niederschmelzenden Lech Mangan, Silicium oder Phosphor als Wärmeentwickler zu. Man wendet diese an in der Form von Spiegeleisen, Ferromangan, Ferrosilicium u. s. w. Die sauerstoff- und kohlenensäurehaltigen Kupfererze werden, um nach diesem Verfahren verhärtet werden zu können, mit Schwefel zerschmolzen und dadurch in Leche umgewandelt.

Alex. J. Magaud in Fontanes, Loire, Frankreich. Flüssigkeit zum Hartmachen von Cement, Kalk und ähnlichen Materialien. (D. P. 14439 vom 30. Oktober 1880.) Zum Härten von Cement, Kalk, Gypsguss etc. werden Lösungen von schwefelsaurem Zink, schwefelsaurem Eisen oder schwefelsaurem Kupfer verwendet. Man kann Cement- oder Kalkmörtelverputz mit diesen Lösungen bestreichen oder auch die Mörtelmischungen mit den Lösungen anrühren, wobei man dann den Kalk- und Cementgehalt sehr vermindern darf.

Max Tschirner in San Francisco, Californien. Neuerungen in der Herstellung von Explosivstoffen. (D. P. 15508 vom 6. Februar 1880.) 1 Gewichtstheil Trinitrophenol wird mit 1 Gewichtstheil Theer verrieben und dem Gemisch werden 5 Gewichtstheile chlorsaures Kalium zugesetzt. Man erhält dann einen steifen Teig. Die Verhältnisse können etwas variirt und das chlorsaure Kalium kann durch ein übermangansaures Alkali ersetzt werden.

J. M. Lewin in Paris. Anwendung von Baumwolle und Dextrin zur Herstellung eines gallertartigen Nitroglycerins. (D. P. 15073 vom 18. Januar 1881.) Die vorher sorgfältig gereinigte und zerkleinerte Baumwolle wird mit 5 Gewichtstheilen Dextrin unter Beigabe von etwas Ammoniumacetat in einem geschlossenen Kessel bei 6 Atmosphären Spannung gekocht. Die erhaltene Gallerte, bis 7 pCt. in Nitroglycerin gelöst, bildet mit demselben eine Masse, welche kein Nitroglycerin entweichen lässt. Zur Darstellung des Sprengstoffes „Forcit“ werden 76 Theile dieses gallertartigen Nitroglycerins mit 15 Theilen Salpeter und 9 Theilen Sägemehl gemischt.

Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering) in Berlin. Darstellung von Farbstoffen aus Sulfosalicylsäure (D. P. 15117 vom 10. December 1880). Sulfosalicylsäure wird durch Einwirkung von Salpetersäure von 1.35 Volumgewicht nitriert. Bei Einwirkung stärkerer Salpetersäure tritt unter Bildung verschiedener Nitrokörper die Sulfogruppe aus. Die Nitrosulfosalicylsäure und deren lösliche Salze färben Seide und Wolle direkt gelb. Die Färbevermögen wird durch Einführen eines Atoms Brom erhöht. Bei Einwirkung eines Ueberschusses von Brom tritt die Sulfogruppe wiederum aus; es bildet sich Dibromnitrosalicylsäure.

Die Sulfosalicylsäure tritt auch in Reaktion mit Phenol unter Farbstoffbildung. Durch Einwirkung von Resorcin z. B. bildet sich ein braunrother Farbstoff, dessen alkalische Lösung stark fluorescirt.

Mit Diazo-, Diazoamido- und Amidoazoverbindungen bildet die Sulfosalicylsäure ebenfalls färbende Körper, mit Diazoamidobenzol, zum Beispiel einen bordeauxrothen, mit Diazometaxilidin einen fuchsinrothen Farbstoff.

In dem Zusatzpatent No. 15889 vom 18. März 1881 wird das Verfahren zur Darstellung von Bromsubstitutionsprodukten der Nitrosulfosalicylsäuren und der Nitrosalicylsäuren beansprucht durch Bromirung der Nitrosulfosalicylsäuren; ferner die Gewinnung der Monobromsulfosalicylsäuren durch Bromirung der Sulfosalicylsäuren, der Monobromnitrosalicylsäuren durch gelinde Nitrirung der Monobromsalicylsäure und durch Bromirung der Orthonitrosalicylsäure vom Schmelzpunkte 144—145°.

Farbwerke, vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst am Main. Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen durch Einwirkung der Disulfosäuren des  $\beta$ -Naphthols auf Diazoverbindungen der aromatischen Säuren. (D. P. 15250 vom 22. Januar 1881.) Rothe Farbstoffe entstehen durch Einwirkung der beiden Disulfosäuren des  $\beta$ -Naphthols auf die Diazoverbindungen der Aethyl- und Methyläther aromatischer Säuren. Z. B. werden 16.5 kg Paramidobenzoësäureäthyläther mit Hilfe von Natriumnitrit und Salzsäure diazotirt, und das Diazochlorid des Aethers wird mit einer alkalischen Lösung von 35 kg  $\beta$ -naphtholdisulfosaurem Natrium (der in Spiritus unlöslichen Modifikation) behandelt. Der Farbstoff scheidet sich als gelbrothes Pulver aus, welches durch Lösen und Aussalzen gereinigt wird. Die Methyl- und Aethyläther von Paradiazozimtsäure liefern rothe, von Diazo- $\alpha$ -naphthoësäure bläulich bordeauxrothe, von Diazo- $\beta$ -naphthoësäure bordeauxrothe Farbstoffe.

Otto Nikolaus Witt in Mülhausen. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch Einwirkung von Nitrosokörpern oder Chlorchinonimiden auf aromatische Meta-

diamine. (D. P. 15272 vom 6. November 1880.) Durch Einwirkung der Nitrosoderivate tertiärer aromatischer Amine oder der Nitrosophenole auf Metadiamine, zumal auf Phenyl- und Toluyldiamin entstehen Farbstoffe, die durch Oxydation neue Farbstoffe liefern. — Durch Vermischen molekularer Mengen von Metaphenyldiamin und Nitrosodimethylanilinchlorhydrat in wässriger Lösung entsteht beim Kochen ein violetter Farbstoff. Man setzt dabei so viel Salzsäure zu, dass der gebildete Farbstoff immer in Lösung bleibt. Luftzufuhr oder Zusatz eines Oxydationsmittels beschleunigt die Reaktion. Der Farbstoff kann als Salz durch Aussalzen oder durch Metallsalze als Doppelchlorid oder durch ein Alkali als freie Base gefällt werden. Derselbe färbt Seide tief braunroth. — Metatoluyldiamin liefert unter gleichen Umständen einen erst blauen dann nach Wasserabspaltung rothen Farbstoff. — Analoge Farbstoffe entstehen aus Nitrosophenol und Metadiaminen, ferner durch Oxydation eines Gemisches der Metadiamine mit Paraamidodimethylanilin oder Paraamidophenol. — Statt der Nitrosokörper können auch die sogenannten Chinonchlorimide verwendet werden, die entstehen, wenn Chlorkalklösung auf salzsaures Amidophenol oder die Chlorhydrate der Paradiamine einwirkt. So entstehen aus salzsaurem Paraphenyldiamin (1 Molekül) und Metaphenyl- bzw. Tolnyldiamin (2 Molekülen) unter Einwirkung von Chlorkalklösung blaue und violette Farbstoffe, die beim Kochen in rothe übergehen.

Robert Irvine in Royston Glanton, England. Neuerungen in der Darstellung von Schmiermitteln. (D. P. 15397 vom 24. November 1880.) Zur Herstellung des Schmiermittels werden Erdöl, Petroleumrückstände, welche als Schmiermittel schon Verwendung finden, ferner Talg und andere animalische Fette u. s. w., nachdem sie von dem anhängenden Wasser durch Erhitzen befreit sind, mit getrockneter Seife zu einer plastischen Masse zusammengeschmolzen.

William Henry Atkinson in London. Verfahren und Apparat zum Raffiniren von Kampher. (D. P. 15916 vom 27. März 1881.) Zum Sublimiren von Kampher dienen Gefässe von Eisen oder anderem Metall mit abnehmbarem Deckel, bei denen die innere Fläche des Gefässes und des Deckels mit Blei ausgelegt ist. Der raffinierte Kampher wird mit der Bleieinlage herausgenommen; das Blei wird abgestossen und wieder ausgewalzt.

Fr. Heeren in Hannover. Verfahren und Instrument zur Untersuchung der Milch auf ihre Fettigkeit. (D. P. 15681 vom 22. Februar 1881.) Auf einer Platte sind sechs verschiedenfarbige Felder hergestellt, deren Farbtöne mehr oder weniger fetter Milch

entsprechen, ferner in der Mitte ein dunkelfarbiges Feld. Auf dieses breitet man die zu prüfende Milch in einer dünnen Schicht aus. Das mit dieser Schicht gleichfarbige Feld giebt den gesuchten Grad des Fettgehalts an.

Carl Scheibler in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Strontianzucker aus Melassen und Syrupen. (D. P. 15385 vom 24. Juli 1880.) Das in der Siedehitze unter gewöhnlichem oder höherem Druck gefällte Strontiumsaccharat, welches durch Verwendung von 3 Molekülen Strontian auf 1 Molekül Zucker erzeugt ist, wird in heissem Zustande aus der Flüssigkeit abgeschieden und mit heissem Wasser gewaschen. Das so gewonnene Strontiumsaccharat wird durch Wasser bei niedriger Temperatur in ein weniger basisches Saccharat und freies Strontiumhydroxyd zerlegt. Das hierbei erhaltene Strontiumsaccharat wird zur Scheidung von Rübensaft oder anderen zuckerhaltigen Säften benutzt.

Kunheim & Co. in Berlin. Verfahren zur Entfernung des Gypses aus mit Hilfe von Schwefelsäure erzeugten Lösungen des Stärkezuckers. (D. P. 15076 vom 26. Januar 1881.) Die durch Kochen der Stärke mit verdünnter Schwefelsäure gebildete Traubenzuckerlösung wird nach der Neutralisation mit Kreide und nach Filtration mit einem Ueberschuss von oxalsaurem Baryt versetzt und dann eingekocht. Die darauf filtrirte Lösung ist vollkommen gypsfrei. — Statt des oxalsauren Baryts kann auch phosphorsaures Baryt oder ein Barytsalz solcher Säuren verwendet werden, die mit Kalk unlösliche Verbindungen eingehen.

Paul Hosemann in Berlin. Leimpräparat nebst Apparat. (D. P. 15251 vom 1. Februar 1881.) Zur Herstellung eines geruchlosen, neutralen und unveränderlichen Leimpräparates werden 50 kg Chlorcalciumlösung (30—32° B.), 25 kg Kartoffelstärke und 25 kg Wasser angerührt, dazu giebt man 5 kg einer Lösung von Kolophonium in einem Gemisch (28—30° B.) gleicher Theile Kali- und Natronlauge und erwärmt unter Umrühren auf 50—60° R. Man fügt dann 4 kg eines Gemenges von 60 Theilen Weinsteinpräparat (6 pCt.), 127½ Theilen Schwefelsäure (10° B.) und 10½ Theilen Lösung (9° B.) von schwefelsaurer Thonerde, angerührt in 40 kg Wasser, hinzu. Schliesslich giebt man unter fortgesetztem Rühren 1 kg Chlorzinklösung (10° B.) in 5 kg Wasser und 200 g Phenol, 30 g Nitrobenzol in 4—5 kg Wasser hinzu. — Die Masse ist als Ersatz für Schlichtleim der Weberei, für die Leim- und Gummipräparate bei der Tapeten- und Buntpapierfabrikation, für die Steifungsmittel bei der Filzfabrikation, die Verdickungsmittel im Zeugdruck und als Klebmittel verwendbar. — Bei Benutzung der Mischung für vegetabilische Fasern

lässt man das Kolophonium fehlen, ebenso zur Verwendung als Appreturleim. — Um dem Schlicht- und Appreturleim bleichende Eigenschaften zu ertheilen, lässt man Kolophonium, Weinsteinthonerdepräparat und Chlorzink fehlen und setzt 0.5 bis 1 kg übermangansaures Kali zu, oder man nimmt unter Belassung von Chlorzink 4 bis 8 kg zweifachschwefligsaures Natron hinzu.

Nächste Sitzung: Montag, 14. November 1881 im Saale der  
Bauakademie am Schinkelplatz.





## Sitzung vom 14. November 1881.

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

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

J. Lewis Howe, Newbury, z. Z. Göttingen;  
Dr. H. S. Pattinson, Newcastle-upon-Tyne;  
Feodor Just, Rochlitz i./S.;  
A. Studer, } Blackley near Manchester;  
E. Eugster, }  
A. Harding, Freiberg i./S.;  
Prof. Dr. J. Reinke, Göttingen.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Hans Kreis, Zürich, Oberstrass, } (durch V. Meyer und  
Paul Näf, Ruschlikon bei Zürich, } P. Treadwell);  
Oscar Bielschowski, Berlin, Georgenstr. 35 (durch F.  
Tiemann und P. Koppe);  
L. v. Lesser, Berlin, Georgenstr. 35 (durch P. Meyer und  
S. Gabriel);  
R. Löwenthal, Berlin, Friedrichstr. 116 (durch C. Lieber-  
mann und H. Roemer);  
Henrik Bull, Basel (durch R. Bindschedler und  
A. Kern);  
Bernhard Dessau, Berlin, Sophienstr. 13 (durch C.  
Liebermann und A. Bollert);  
Alfred Hagen, Berlin, Tempelhofer Ufer 3a. (durch C.  
Liebermann und A. Bollert);

Fritz Eltzbacher, } Berlin, Georgenstr. 35 (durch F.  
 Anton Schnell, } Tiemann und E. Baumann);  
 Franklin C. Robinson, Professor, Bowdoin College,  
 Brunswick, Maine U. S. A., (durch C. F. Mabery und  
 C. Loring Jackson).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

85. Naturen. Et illustreret Maanedsskrift etc. 1881 No. 10. (Vom Herausgeber.)  
 92. Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen. Jahrg. VI Heft 1. (Vom Herausgeber.)  
 381. Landauer, J. Die Löthrohranalyse. 2. Aufl. Berlin 1881. (Vom Verleger.)  
 26. v. Fehling, H. Neues Handwörterbuch der Chemie. 40. Lieferung. (Band III Schluss und Band IV Lfrg. 1.) Braunschweig 1881. (Vom Herausgeber.)  
 1229. Gänge, C. Die Polarisation des Lichtes im Dienste des Chemikers. — Beiträge zur chemischen und spektroskopischen Prüfung der Rothweine. Sep.-Abdr. (Verf.)  
 1280. Kelbe, Werner. Ueber das Metaisocymol. Habil.-Schrift. Giessen 1881. (Verf.)  
 1231. Leeds, Albert R. Upon the direct conversion of the aromatic amides into their corresponding azocompounds. — Upon the action of oxygen and nascent oxygen upon benzene. — Upon the adulteration of food, drink and drugs, from the chemist's standpoint; and upon the attitude of chemists in the matter of appointment of „Government Analysts.“ — Upon the invariable production, not only of ozone and hydrogen, but also of ammonium nitrate, in the ozonation of purified air by moist phosphorus. Sep.-Abdr. (Verf.)  
 1232. Spring, W. Sur la dilatation du soufre, du sélénium et du tellure. — Sur le poids spécifique du soufre de Ch. Sainte-Claire-Déville. Sep.-Abdr. (Verf.)  
 1233. Société Helvétique des Sciences Naturelles; Compte rendu des travaux présentés à la 63<sup>me</sup> session de la —, réunie à Brigue, les 13, 14 et 15 sept. 1880. Genève.  
 1234. Weil, Fréd. Dosage volumétrique du cuivre, du fer et de l'antimoine. — Dosage volumétrique du glucose et du sucre de canne. Sep.-Abdr. (Verf.)  
 882. Husemann, Aug. und Theod. und A. Hilger. Die Pflanzenstoffe in chemischer, physiologischer, pharmakologischer und toxikologischer Hinsicht. 2. Aufl. 1. Lfrg. Berlin 1882. (Verf.)

Der Schriftführer:

A. Pinner.

Der Vorsitzende:

A. W. Hofmann.

## Mittheilungen.

### 454. O. Loew: Zur Frage über das Vorkommen und die Bildungsweise des freien Fluors.

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

Vor Kurzem hat Hr. Brauner unter diesem Titel eine Mittheilung publicirt<sup>1)</sup>, in welcher einige Bemerkungen enthalten sind, die einer Erwiderung bedürfen.

Hr. Brauner sagt: „Vor Kurzem hat Hr. Loew die Ansicht ausgesprochen, dass das riechende Gas im Flussspath von Woelsendorf Fluor sei. Ohne auf die Frage einzugehen, ob das Gas wirklich (sic!) Fluor sei oder nicht, will ich nur die Hypothese erwähnen, durch welche Hr. Loew die Entstehungsweise des Fluors zu erklären gesucht hat.“ Darauf habe ich zu entgegnen, dass ich nicht nur die „Ansicht ausgesprochen“, sondern auch den Beweis, dass jenes Gas Fluor sei, so klar geliefert habe, dass eine „Frage“ doch gewiss nicht mehr vorliegt.

Was nun meine Erklärung der Bildung des freien Fluors betrifft, so meint Hr. Brauner, dieselbe sei ganz unberechtigt gewesen, da noch kein Material vorhanden war, auf das man sie hätte stützen können. Dieses ist ebenfalls ein Irrthum; denn die längst bekannte Thatsache, dass das Cerchlorid sehr leicht der Dissociation in Chlor und Chlorür schon bei geringer Erwärmung anheimfällt, lässt doch gewiss einen Analogieschluss auf das Fluorid zu, wenn auch die Leichtigkeit der Dissociation bei mehrfach halogenisirten Metallen mit dem Atomgewicht der Halogene abnimmt.

Ein weiterer Irrthum ist die Behauptung des Hrn. Brauner, dass das Ceriumfluorid noch nicht dargestellt sei; denn in Gmelin-Krauts Handbuch der Chemie II, p. 520, findet sich eine Notiz, dass Berzelius dasselbe als gelbes, unlösliches Pulver erhalten habe. Meine Annahme, dass in jener dunklen Flussspathvarietät ein Doppelsalz dieses Fluorids mit Fluorcalcium vorhanden sei, dürfte daher wohl nichts Ungereimtes enthalten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 1944.

Hr. Brauner meint ferner, meine Erklärung sei schon deshalb hinfällig, weil die farbigen Flussspathe beim Glühen ihre Färbung verlieren, also auch an irgend eine Dissociation in jenem Minerale nicht zu denken sei. Hierauf ist zu erwidern, dass ich auch keine Glühhitze angenommen, sondern nur ganz allgemein von einer Temperaturerhöhung gesprochen habe. Wenn Hr. Brauner seine Versuche, durch welche er bis jetzt für meine Erklärung nur Günstiges geliefert hat, weiter fortsetzen wird, mag er wohl noch finden, dass zur Dissociation des Cerfluorids keineswegs eine Glühhitze nöthig ist. Je längere Zeiträume man gewährt, desto niedriger wird die Dissociationstemperatur (bis zu einer gewissen Grenze) sein dürfen. Die Isolirung des Fluors aus den entwässerten Doppelsalzen des Cerfluorids wird bei Ausschluss jeder Spur Feuchtigkeit in evacuirten Glasgefäßen voraussichtlich keinerlei Schwierigkeit darbieten, da das freie Fluor Glas gewiss nicht angreift.

Hr. Brauner scheint erstaunt, dass das freie Fluor fast genau wie Chlor riecht, ein Erstaunen, das ganz unmotivirt ist. Es gehört nicht viel Ueberlegung dazu, bestimmt voraussagen zu können, dass das Fluor dem Chlor noch ähnlicher riechen müsse wie dem Brom oder Jod.

München, im September 1881.

#### 455. A. Sarauw: Einwirkung von Phosgen auf Diazoamidokörper.

(Eingegangen am 31. October.)

Im Anschlusse an die Arbeit über Einwirkung des Phosgens auf Methylphenylamin, welche ich während des Wintersemesters 1880—81 auf Veranlassung von Hrn. Prof. Michler ausführte, und über die ich in diesen Berichten (XIV, 2180) eine Notiz publicirte<sup>1)</sup>, habe ich während dieses Sommers das Verhalten von Diazoamidokörpern gegen Phosgen studirt. Ich wurde hierzu bewogen durch die Hoffnung, mittelst dieser Reactionen zur Kenntniss des Charakters der Imidgruppe in den Diazoamidokörpern und somit zur Klärung der Widersprüche beizutragen, auf welche Peter Griess<sup>2)</sup> hingewiesen hat.

<sup>1)</sup> In dieser Abhandlung muss auf Seite 218 statt der irrthümlich angegebenen Analyse des Baryumsalzes gelesen werden:

	Berechnet	Gefunden
Ba	28.26	28.88 pCt.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VII, 1618.

Einwirkung des Phosgens auf Diazobenzolanilid<sup>1)</sup>  
(Diazoamidobenzol).

Löst man 10 g Diazobenzolanilid<sup>2)</sup> in Benzol und leitet einen regelmässigen Strom von Chlorkohlenoxyd durch die Lösung, so scheidet sich unter schwacher Erwärmung ein weisser, krystallinischer Körper in beträchtlicher Menge aus; auf 10 g Diazobenzolanilid erhielt ich ca. 10.5 g derselben. Dieser Niederschlag ist unlöslich in Benzol und Ligroin und zersetzt sich langsam in kaltem, rasch in warmem Wasser unter starker Gasentwicklung. Von Alkohol und Eisessig wird er unter Zersetzung gelöst. Durch Auskochen des abgepressten und feingepulverten Niederschlages mit Benzol suchte ich denselben zu reinigen und erhielt ihn so als ein weissgraues Pulver, das bei 101° unter Zersetzung schmolz. Die lebhaft Gasentwicklung, die der Körper beim Behandeln mit Wasser und Alkohol giebt, kennzeichnet ihn als noch der Diazoreihe angehörig. Er ist stark chlorhaltig und giebt im Vacuum über Schwefelsäure Salzsäure ab. Die Chlorbestimmungen ergaben kein übereinstimmendes Resultat; der Chlorgehalt schwankte zwischen 18 und 25 pCt. Da die grosse Unbeständigkeit des Körpers die Analyse desselben verhinderte, so schritt ich zum Studium der

Zersetzungsprodukte.

Beim Erwärmen mit Wasser findet, wie schon erwähnt, starke Stickstoffentwicklung in der Substanz statt. Das Wasser nimmt hierbei eine orangerothe Farbe an, während ein graugelber Körper sich am Boden ansammelt.

Aus der abfiltrirten wässrigen Lösung fällt beim Uebersättigen mit Ammoniak eine geringe Menge eines braungelben Körpers, der

<sup>1)</sup> Im Anschlusse an die Benennung der andern Diazokörper wie Diazobenzolnitrat, Diazobenzolsilber, Diazobenzolparatoluidin finde ich es zweckmässig für das Diazoamidobenzol die obenstehende Bezeichnung anzuwenden, die sonst wenig gebräuchlich ist; sie erlaubt, die gemischten Diazoamidokörper in bequemer und bezeichnender Weise auszudrücken. Vgl. Baeyer und Jäger, diese Berichte VIII, S. 149.

<sup>2)</sup> Die Diazoamidokörper stellte ich mir dar durch Eintragen der wässrigen Lösung von 1 Molekül eines salpetersauren Diazokörpers in die alkoholische Lösung von 2 Molekülen Amin nach der Angabe von Peter Griess (Liebig's Annalen d. Chemie u. Pharmacie 137, 58); so z. B. erhielt ich Diazobenzolparatoluidin aus 1 Molekül Diazobenzolnitrat und 2 Molekülen Toluidin und Ausfällen des gebildeten Diazoamidokörpers aus der Alkohollösung mit Wasser. 1 Molekül Diazobenzolnitrat erhält man nun aber sehr leicht, wenn man 1 Molekül Anilin und 2 Moleküle Salpetersäure in Wasser gelöst mit der wässrigen Lösung von 1 Molekül Natriumnitrit langsam unter Abkühlung versetzt (V. Meyer, diese Berichte VIII, 1078). Die Ausbeute am Diazoamidokörper ist fast die theoretische und das erhaltene Produkt nach einmaligem Umkrystallisiren ganz rein. Ich habe mir auch nach anderen Methoden Material dargestellt, finde aber, dass die genannte am einfachsten zu handhaben ist und dabei ein sehr reines Produkt liefert.

den Schmelzpunkt des Amidoazobenzols 127° besitzt. Die Bildung desselben erklärt sich leicht, wenn man bedenkt wie rasch Diazobenzolanilid mit Spuren von chlorwasserstoffsäurem Anilin sich in Amidoazobenzol umlagert.

Nachdem vom Amidoazobenzol abfiltrirt worden ist, wird das Filtrat wieder angesäuert und dann mit Aether extrahirt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt eine krystallinische Substanz vom Geruche des Phenols. Durch Destilliren wird sie gereinigt und durch Erhitzen mit Chlorcalcium im zugeschmolzenen Rohre auf 100° entwässert. Sie bildet dann lange farblose Nadeln, die bei gelindem Erwärmen schmelzen und bei 181—182° sieden. Eine Elementaranalyse gab Zahlen, die auf Phenol stimmen:

	Berechnet für C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	Gefunden
C	76.59	76.24 pCt.
H	6.39	6.86 -

In der wässrigen Lösung bringt Brom einen dicken, röthlichweissen Niederschlag hervor.

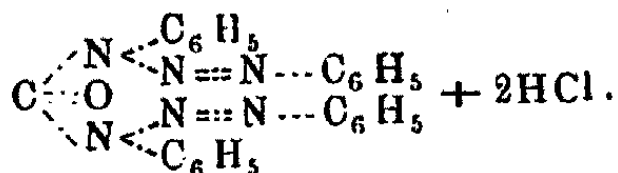
Der in Wasser unlösliche, grauweisse Rückstand der Zersetzung löst sich leicht in Alkohol und wird in dieser Lösung durch Auskochen mit Thierkohle gereinigt. Er krystallisirt dann aus Alkohol oder Eisessig in langen, glänzenden, gelbweissen Nadeln, welche den Schmelzpunkt des Carbanilids zeigen.

Die Identität des gefundenen Körpers mit Carbanilid wird durch die Verbrennung bestätigt:

	Berechnet	Gefunden
C	73.59	73.65 pCt.
H	5.66	6.31 5.93 pCt.

Beim Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid entsteht der charakteristische, stechende Geruch des Cyansäurephenyls.

Da nun Diazobenzolanilid bei der Zersetzung mit Wasser bekanntlich in Stickstoff, Anilin und Phenol zerfällt, so kömmt dem ursprünglichen Einwirkungsprodukt von Phosgen auf Diazobenzolanilid zufolge seines Zerfalls in Stickstoff, Phenol und Carbanilid, wohl die Formel eines symmetrischen Diphenyldiazobenzolharnstoffes zu:



Der starke Chlorgehalt des Körpers spricht dafür, dass er mit 2 Molekülen Salzsäure eine salzartige Verbindung eingeht. Die Zersetzung verläuft nach der Gleichung:



Aus der wässrigen Lösung lässt sich mit Aether ein Oel extrahieren, das durch Destillation und Erwärmen mit Chlorcalcium im geschlossenen Rohre gereinigt wird. Es siedet gegen  $193^{\circ}$  und erstarrt auch bei stärkerer Abkühlung nicht. Seine wässrige Lösung giebt mit Brom einen weissen Niederschlag, mit Eisenchlorid eine deutliche blauviolette Färbung. Die bei der Verbrennung gefundenen Zahlen (C 76.59 H 7.19), sowie die Eigenschaften der erhaltenen Substanz beweisen, dass dieselbe aus Phenol mit beigemengtem Kresol bestand.

Der in Wasser unlösliche Rückstand der Zersetzung ist löslich in Alkohol. Von sehr fest anhaftenden Schmierer wird er durch Ausfällen aus der alkoholischen Lösung mit Wasser, Wiederauflösen in Alkohol und oft wiederholtes Auskochen mit Thierkohle schliesslich befreit, und krystallisirt dann aus Alkohol in feinen, flachen Nadelchen, aus Eisessig in grösseren, blättrigen Nadeln. Der Schmelzpunkt  $256^{\circ}$  und die Elementaranalyse stimmen auf symmetrischen Paraditolylharnstoff,  $\text{CO} \begin{matrix} \cdot \text{NHC}_7\text{H}_7 \\ \cdot \text{NHC}_7\text{H}_7 \end{matrix}$ .

	Berechnet	Gefunden
C	75.00	75.08 pCt.
H	6.66	6.97 -

#### b) Phosgen und Diazobenzolparatoluidid.

Wie schon gesagt, stimmt Diazobenzolparatoluidid nach allem bisher Bekannten ganz mit dem vorhergehenden Diazoamidokörper überein. Das Gleiche gilt auch von den Einwirkungsprodukten des Phosgens.

#### Zersetzungsprodukte.

Durch Extraktion der bei der Zersetzung des Körpers mit Wasser entstandenen Lösung mit Aether erhielt ich ein flüssiges Phenol, das gegen  $193^{\circ}$  siedete, in wässriger Lösung mit Bromwasser einen weissen Niederschlag und mit Eisenchlorid eine tief blauviolette Färbung gab. Das Produkt war vollkommen identisch mit dem im vorigen Abschnitte beschriebenen Phenolgemische.

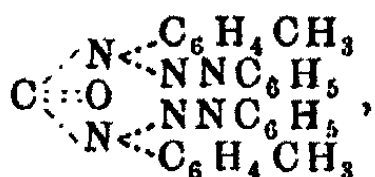
Der in Wasser unlösliche Theil der Zersetzung wurde wiederum durch Fällen mit Wasser aus Alkohol und Behandeln mit Thierkohle schliesslich von Schmierer so weit befreit, dass er in kleinen verfilzten Nadelchen vom Schmelzpunkt  $252^{\circ}$  aus Alkohol krystallisirte.

Da er in Schmelzpunkt und Aussehen von dem vorhergehenden, analog erhaltenen Zersetzungsprodukt ein wenig differirte, so machte ich zur Controlle noch eine Verbrennung, deren Resultate ebenfalls auf symmetrischen Paraditolylharnstoff stimmten.



	Berechnet	Gefunden
C	75.0	74.65 pCt.
H	6.66	7.29 -

Es verhalten sich also, analog dem schon von Peter Griess Nachgewiesenen, die beiden von Anilin und Tolidin sich ableitenden Diazoamidokörper durchaus identisch, da beide mit Phosgen behandelt den symmetrischen Diparatolyldiazobenzolharnstoff,



liefern, dessen Formel sich aus seinen Zersetzungsprodukten Stickstoff, Phenol und Paratolylharnstoff ergibt.

Diese Versuche ergaben somit Resultate, welche mit den Ergebnissen der von Peter Griess<sup>1)</sup> in analoger Art angestellten Experimente übereinstimmen. Die eigenthümliche Klasse von harnstoffartigen Diazoverbindungen, welche sich auf die von mir be-

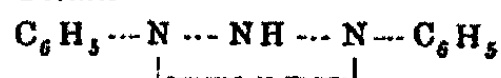
<sup>1)</sup> Die merkwürdige Thatsache, dass gemischte Diazoverbindungen stets identisch und nicht isomer sind, gleichviel ob sie aus einem Diazosalz  $A \cdots N_2 \cdots Cl$  und einer Base  $B \cdots NH_2$ , oder umgekehrt aus  $B \cdots N_2 \cdots Cl$  und  $A \cdots NH_2$  erhalten werden, hat bekanntlich Griess zu dem Schlusse geführt, dass die Diazoamidokörper symmetrisch constituirt sein müssen; jedenfalls sind die a priori am nächsten liegenden Constitutionsformeln für die beiden als Beispiel gewählten Körper:



nicht zulässig, oder es ist wenigstens eine derselben unrichtig, da sie eine faktisch nicht bestehende Isomerie ausdrücken. Griess sucht die Schwierigkeit durch Aufstellung der Formel



zu beseitigen, welche wohl noch in der Anschauung wurzelt, dass das Diazobenzol ein Phenylenderivat sei. Eher mit dem sonst über die Diazoverbindungen Bekannten vereinbar dürfte wohl die Formel:



für das Diazoamidobenzol erscheinen, welche die Identität der gemischten Diazoamidokörper ebenfalls erklärt. Allein auch sie hat gegenüber dem üblichen Schema:



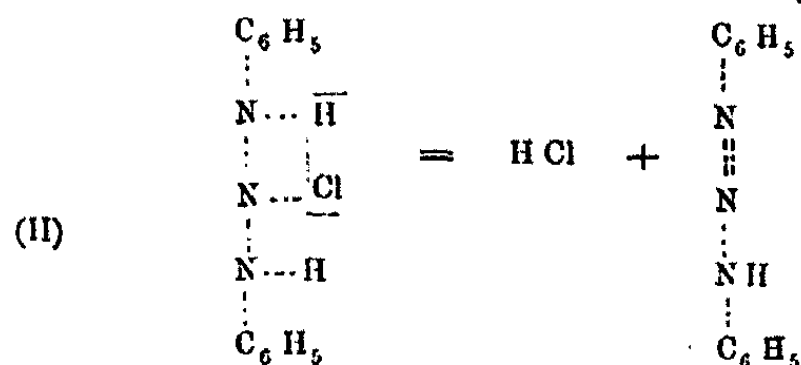
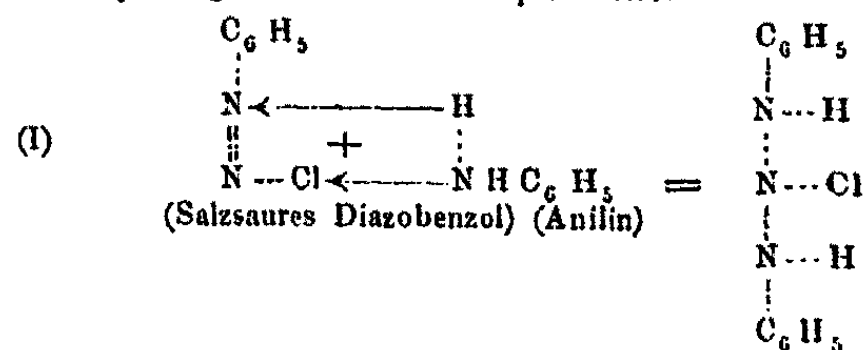
wenig Wahrscheinlichkeit, und es scheint mir daher nicht ohne Interesse, zu zeigen, dass diese letztere ebenfalls in völlig ungezwungener Weise den merkwürdigen Beobachtungen von Griess Rechnung trägt. Man gelangt nämlich für die gemischten Diazoamidokörper auch bei Zugrundelegung dieser Formel zu identischen Strukturformeln, wenn man nur die Annahme aufgibt, dass die Bildung der Diazoamidoverbindungen in einer Phase verläuft:



und sich dagegen vorstellt, dass die Reaktion in zwei Phasen vor sich geht, so zwar, dass sich zunächst die Base an das Diazochlorid unter Lösung der doppelten

schriebene Weise bilden, beabsichtige ich, noch etwas eingehender zu studiren.

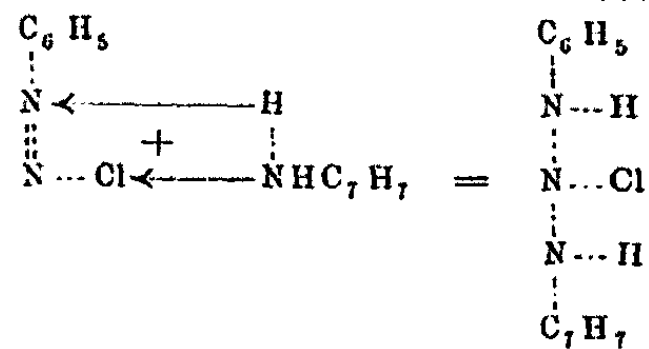
Stickstoff-Bindung anlagert, und dass das entstandene Additionsprodukt erst alsdann unter Säureabspaltung den Diazoamidkörper liefert:



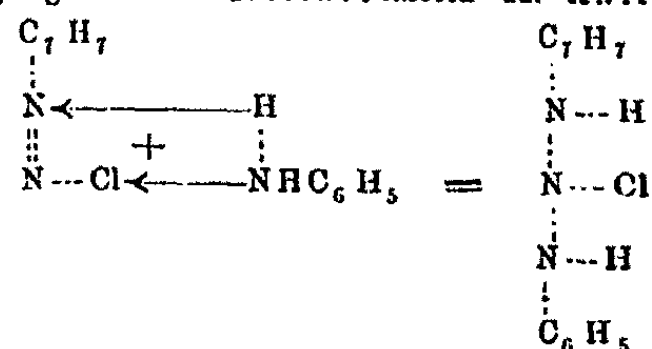
Wendet man diese Auffassung auf die Bildung eines Phenyl-Tolyl-Derivates an, so gelangt man zu dem Resultate, dass den entstehenden Körpern wirklich die gleiche Struktur zukomme:

Es gilt nämlich dann:

a) für die Reaktion von Diazobenzolchlorid auf Toluidin:



und b) für diejenige von Diazotoluolchlorid auf Anilin:



Wie man sieht, sind die entstehenden intermediären Additionsprodukte in beiden Fällen identisch, und es müssen also aus ihnen durch Säureabspaltung nothwendigerweise identische Endprodukte erhalten werden.

V. Meyer.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

**456. Chr. Steenbuch: Zur mikroskopischen Untersuchung des Mehles. Eine Methode, wodurch die Gewebselemente leicht isolirt werden können.**

(Eingegangen am 5. November.)

Bei der Prüfung des Mehles auf Beimischung fremder Mehlsorten wird bekanntlich die chemische Analyse nicht ausreichen, und man ist hier zur mikroskopischen Untersuchung hingewiesen. Diese wird theils die Stärkekörner, deren Form und Grösse, Verhältniss gegen polarisirtes Licht u. s. w., theils die im Mehle enthaltenen Gewebselemente (die verschiedenen Schichten der Oberhaut, die Glutenzellen und Pflanzenhaare, sammt den grossen dünnwandigen, stärkeführenden Zellen des Sameneiweiss) umfassen müssen.

Während in vielen Fällen die mikroskopische Untersuchung der Stärkekörner genügen wird, um über die Abstammung einer Mehlsorte zu entscheiden, wird die Aufgabe schwieriger, wenn es sich darum handelt ein Gemisch verschiedener Mehlsorten zu untersuchen, besonders wenn die Stärkekörner wie bei unseren gewöhnlichen Getreidearten sich nur durch die Grösse, nicht aber durch ihre Form unterscheiden. Nichtsdestoweniger wird in den meisten Handbüchern, z. B. König: „Die menschlichen Nahrungs- und Genussmittel,“ die Untersuchung der Stärkekörner als das wichtigste Unterscheidungsmerkmal angeführt. In Elsner: „Die Praxis des Nahrungsmittelchemikers“ heisst es hierüber: „Das wichtigste Unterscheidungsmerkmal für die verschiedenen Mehlsorten bietet deren Stärke dar. Denn, wenn auch in den gröberen und mittelfeinen Mehlsorten andere Gewebefragmente vorhanden sind, so werden sie doch selten in solcher Masse und Zusammenstellung zu finden sein, dass daran allein ein Mehl erkannt werden könnte. Jeder, welcher eine derartige in Praxis vorkommende Frage zu beantworten gehabt hat, z. B. ob ein Roggenmehl eine Beimischung von Weizenmehl enthält, wird wissen, wie schwierig es ist, selbst nach umfassenden Messungen der Stärkekörner hierüber zu entscheiden, dass aber andererseits die Untersuchung der übergebliebenen Gewebselemente eine wesentliche Hülfe darbietet. Dieses ist schon von Wiesner angedeutet, wenn er in „Die Rohstoffe des Pflanzenreiches“ über Untersuchung einer Mischung von Gerstenmehl und Weizenmehl S. 288 schreibt: „Nur sehr umfängliche Messungen der Stärkekörner und ein sehr genaues Eingehen in die morphologischen Verhältnisse der Gewebe des Gersten- und Weizenkorns kann hier den Geübten die Lösung einer derartigen Frage ermöglichen.“ Nun gilt es aber als allgemeine Regel, dass je feiner eine Mehlsorte ist, um so weniger Bestandtheile der Gewebe enthält sie, indem diese durch das Sieben zum grössten Theil entfernt sind. In dem mikros-

kopischen Präparat einer Mehprobe wird man deshalb nur eine verhältnissmässig geringe Menge dergleichen Bestandtheile finden, und selbst durch wiederholte Schlämmungen wird man schwierig zu einem völlig genügenden Resultat gelangen.

Die Aufgabe ist daher die Stärkekörner auf eine solche Weise zu entfernen, dass die übrigen Bestandtheile des Mehles nicht verändert werden. Nach verschiedenen Versuchen bin ich zu einer Methode gelangt, welche die Darstellung solcher Präparate ermöglicht, die hauptsächlich nur aus dem organischen Gewebe des Mehles bestehen. Mein Verfahren fusst auf der schon lange bekannten Thatsache, dass eine Lösung von Diastase Stärkekleister binnen kurzer Zeit in Dextrin und Maltose umwandelt. Nach geschehener Umwandlung wird die Lösung abgegossen, und aus dem Bodensatz, welcher ausser Gewebetheilen eine beträchtliche Menge Eiweissstoffe enthält, können die letztgenannten mit verdünnter Natronlauge entfernt werden, wonach die Gewebselemente fast rein zurückbleiben.

Man verfährt folgender Weise: Zur Darstellung der Diastaselösung werden 20 g gemahlene Malz eine Stunde mit 200 g kaltem Wasser unter mehrmaligem Schütteln hingesezt und dann durch ein doppeltes Filter filtrirt. Von der zu untersuchenden Mehprobe werden 10 g mit 30—40 g destillirtes Wasser zu einem homogenen Brei ausgerührt, das Gemisch wird in ein Becherglas gebracht, und circa 150 g kochendes, destillirtes Wasser werden unter Umrühren mit dem Thermometer zugesetzt. Hierdurch wird die Kleisterbildung eintreffen, indem die Temperatur bis 75—80° steigt.

Man lässt bis 55—60° erkalten und fügt 30 ccm von dem filtrirten klaren Malzansatz zu. Man rührt um, stellt das Becherglas auf ein Wasserbad und hält die Temperatur in 10 Minuten auf 55 bis 60°. Das Gemisch wird dann in eine grössere Wassermenge gegossen, man decantirt einige Mal, giesst zuletzt die Flüssigkeit soweit möglich von dem Bodensatz ab und übergiesst diesen mit einer 1procentigen Natronlauge; das Gemisch wird umgeschüttelt oder einige Zeit bei 40—50° digerirt, wodurch die amorphen, eiweissartigen Stoffe sich mit gelber Farbe lösen, dann wieder in eine grössere Wassermenge gegossen, und der ausgeschiedene Bodensatz enthält nun mit Ausnahme der Stärke die in dem Mehl enthaltenen organischen Bestandtheile in unveränderter Form. Was die Behandlung mit Natron betrifft, ist zu bemerken, dass die Natronlauge nicht zu concentrirt sein, und die Einwirkung nicht zu lange dauern darf, weil sonst die Glutenzellen zu sehr aufschwellen würden.

Infolge einiger vereinzelter Versuchen würde die oben beschriebene Methode auch bei der Untersuchung anderer stärkemehlhaltigen

Substanzen Anwendung finden können, wo es sich um eine Untersuchung der anderen organisirten Elemente handelt. Nach diesem Verfahren erhielt ich z. B. schöne Präparate aus gepulvertem Zimmt und aus Cacao, nachdem das Fett mit Aether ausgezogen worden war.

Kopenhagen, Universitätslaboratorium, 1. November 1881.

457. C. Willgerodt: Ueber die Einwirkung ätzender Alkalien auf halogenirte Verbindungen in Acetonlösungen.

(Eingegangen am 5. November.)

I. Einwirkung fester, ätzender Alkalien auf ein Chloroform-acetongemisch: Darstellung des Acetonchloroforms,  
 $\text{CO}(\text{H}_3)_2\text{CHCl}_3$ .

Schon seit längerer Zeit bin ich mit dem Studium über die Einwirkung ätzender Alkalien auf halogenirte Verbindungen in Acetonlösungen beschäftigt; ich bezweckte mit diesen Arbeiten die Darstellung der entsprechenden Acetonale, d. h. derjenigen dreikernigen Aether, in denen die beiden Aetherradikale,  $\text{C} \leftarrow \text{O} - \text{X}^1$ , an das mittlere Kohlenstoffatom des Acetons an Stelle von Sauerstoff angelagert sind. Liessen sich dieselben gewinnen, so müsste sich die Umsetzung nach folgenden Gleichungen vollziehen:

- 1)  $\text{CO}(\text{CH}_3)_2 + 2\text{KOH} = \text{C}(\text{OK})_2(\text{CH}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$ .
- 2)  $\text{C}(\text{OK})_2(\text{CH}_3)_2 + 2(\text{Cl}, \text{Br}, \text{J})\text{X}^1 = \text{C}(\text{OX})_2(\text{CH}_3)_2 + 2(\text{Cl}, \text{Br}, \text{J})\text{K}$ .

Leider bin ich heute noch nicht in der Lage, Rechenschaft darüber abzulegen, ob die Reaktion der monohalogenirten Körper auf Aceton und Kaliumhydroxyd in dem gewünschten Sinne verläuft, wohl aber kann ich mit Sicherheit berichten, dass dies mit Chloroform nicht der Fall ist.

Bei der Behandlung einer Acetonchloroformmischung in angegebener Weise wurde ein krystallinischer Körper erhalten, der grosse Aehnlichkeit mit dem Campher hat, und somit ein hohes Interesse gewährt; aus diesem Grunde nahm ich denselben von den bis jetzt gewonnenen Verbindungen zuerst in Angriff, um festzustellen, ob derselbe in irgend welcher Beziehung zum Campher stehe, und in welcher Weise er aus Aceton und Chloroform gebildet werde.

Durch Analysen, sowie auch durch die Dampfdichte ist ermittelt worden, dass sich bei der Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf ein Acetonchloroformgemisch das Additionsprodukt Acetonchloroform,  $\text{CO}(\text{CH}_3)_2, \text{CHCl}_3$ , bildet.

	Berechnet	Gefunden
C	26.95	27.04 pCt.
H	4.08	3.94 -
Cl	59.65	60.00 -
Dampfdichte:		
	88.5	88.7 pCt.

Es sei hier bemerkt, dass die Chlorbestimmung nach der Methode von Carius und die Dampfdichte nach der von A. W. Hofmann in Anilindampf ausgeführt ist.

Das Acetonchloroform wird immer erhalten, wenn man auf ein ganz beliebiges Gemisch von Aceton und Chloroform feste, gepulverte Aetzkalkalien einwirken lässt; selbstverständlich darf man nicht zu grosse Mengen derselben hinzufügen, weil sonst der sich bildende Körper vollständig umgesetzt und somit nicht gefunden werden könnte.

Ganz leidliche, wenn auch nicht gute Ausbeuten dieses neuen Additionsproduktes werden auf folgende Weise erhalten: In ein Gemisch von 25 g Aceton und 25 g Chloroform werden nach und nach circa 5 g gepulvertes Kaliumhydroxyd mit Hülfe eines Platinspatels eingetragen. Die Reaktion beginnt sofort nach dem ersten Zusatz der Base und wird bei weiterem Eintragen bald so heftig, dass das Flüssigkeitsgemenge in wallendes Sieden geräth. Zur Dämpfung der Reaktion stellt man den Kolben, worin der chemische Process vollzogen wird, in kaltes Wasser; das Kochen der Flüssigkeit hört dadurch fast sofort auf, beginnt aber bald wieder, wenn man den Kolben aus dem Wasser entfernt und von Neuem Kalihydrat einträgt. — Nach beendigter Einwirkung setzt sich eine weisse, oft gelblich gefärbte, feste Masse zu Boden, die in Chloroform und Aceton ungelöst bleibt und zum Theil aus Chlorkalium besteht. Nachdem man das Reaktionsgemenge einige Male tüchtig durchgeschüttelt hat, wird die überstehende farblose oder schwach gelbgefärbte Flüssigkeit sehr rasch vollkommen klar und kann von der festen Substanz abgegossen werden; letztere wird, um das entstandene organische Produkt vollständig zu gewinnen, mit Aether ausgewaschen und der ätherische Auszug mit der Acetonchloroformflüssigkeit in einem Destillirkolben vereinigt; hierauf verbindet man denselben mit einem längeren Kühler und erhitzt ihn so lange im Wasserbade, bis nichts mehr übergeht. Es hinterbleibt in dem Kolben ein meist gelblich gefärbtes, dickes, schweres Oel, das, in kaltes Wasser gegossen, zu Boden sinkt und nach kurzer Zeit zu einer festweichen Masse erstarrt; diejenigen Oeltropfen aber, die beim Eingiessen durch Ausbreiten auf der Wasseroberfläche erhalten werden, gehen sehr bald in lange, wasserhelle Krystalle über.

Die aus dem Kolben im Wasserbade übergehende Flüssigkeit ist ein Aetheracetonchloroformgemisch, das sich zur weiteren Darstellung des Acetonchloroforms sehr gut eignet.

Bevor ich den Aether zum Abspülen der sich bildenden Salze anwandte, wurde durch einen Versuch constatirt, dass gepulvertes Kalihydrat auf ein Aetherchloroformgemisch bei den gegebenen Bedingungen nicht einwirkt. Aus diesem Grunde durfte Aether unbeschadet der beschriebenen Reaktion als Verdünnungsmittel verwendet werden, weil er nur eine Mässigung derselben veranlasst. — Zur Gewinnung von grösseren Mengen des Acetonchloroforms wird das Destillat wiederum mit 5 g Aetzkali nach und nach versetzt, nach beendigter Einwirkung wird die Flüssigkeit vom Festen abgegossen, es wird mit wenig Aether nachgespült, damit die Verdünnung nicht zu gross wird, und schliesslich werden die unveränderten, leicht flüchtigen Flüssigkeiten wiederum im Wasserbade abdestillirt, wodurch abermals ein öliger Rückstand gewonnen wird. — In dieser Weise wird mit ein und derselben Flüssigkeitsmenge so lange gearbeitet, bis mit Kaliumhydroxyd keine Einwirkung mehr erfolgt. — Oft stellt sich die Reaktion durch zu starke Verdünnung mit Aether nur sehr langsam und schwach ein; in einem solchen Falle wurde dieselbe dann unterstützt durch längeres Erwärmen auf dem Wasserbade bis zum Kochen der Flüssigkeit. Stellt sich gar keine oder nur noch schwache Reaktion ein, was man dadurch mit Leichtigkeit ersieht, dass beim Abdestilliren der Flüssigkeit kein Oel oder doch nur geringe Mengen desselben gewonnen werden, so hat man nur nöthig Chloroform nachzugliessen, um den chemischen Process sofort wieder zu beleben.

Nach der angegebenen Vorschrift kann man in einem Tage ganz ansehnliche Mengen des Acetonchloroforms fabriciren, wenn man drei bis vier Kolben nebeneinander aufstellt und dieselben im gedachten Sinne beschickt.

Die kleinen, nach jeder einzelnen Operation gewonnenen, vorzüglich noch mit Chloroform verunreinigten Mengen des neuen Körpers lassen sich in verschiedener Weise reinigen.

Anfangs wurde das bei jedem einzelnen Versuch gewonnene Oel in Wasser gegossen, nach Entfernung des letzteren das nicht fest gewordene Oel möglichst abtropfen gelassen, der feste Rückstand zwischen Filtrirpapier abgepresst und so von dem noch anhängenden Oele zum grössten Theile befreit. Die Pressmasse erscheint oft weiss, oft gelb gefärbt und lässt sich durch Lösen und Umkrystallisiren aus Weingeist und Aether weiter reinigen. Stark gelb gefärbtes Acetonchloroform erhält man vollständig farblos, wenn man dasselbe aus einem Kolben mit Wasserdämpfen destillirt; und da bei dieser Operation das verunreinigende Oel (zum grössten Theile Chloroform) bei nicht abgepressten Massen zuerst übergeht, so ist diese letztere

Reinigungsmethode der ersteren weit vorzuziehen, weil nicht unerhebliche Mengen des Acetonchloroforms von den Presspapieren aufgenommen werden, die man nur dadurch wiedergewinnen kann, dass man die Papiere mit Aether oder Alkohol u. s. w. auszieht.

Aus diesem Grunde bringe man grössere Mengen des mit Oel durchtränkten Acetonchloroforms, sowie es bei der Darstellung gewonnen wird, zum Zwecke der Reinigung sofort in einen mit Wasser beschickten Destillirkolben, verbinde das Ansatzrohr mit einer U-Röhre und kühle dieselbe in einem Becherglase mit kaltem Wasser. Beim beginnenden Kochen des Wassers im Kolben geht zunächst immer das der festen Substanz anhaftende Oel über und fällt als schwerer Körper in dem sich in der Röhre ansammelnden Wasser nieder. Sobald sich in dem oberen, kühleren Theile der U-Röhre feste Substanz absetzt, wird die Operation unterbrochen, um eine neue Vorlage zu geben, die sich bei weiterer Destillation mit dem farblosen Acetonchloroform anfüllt; dasselbe ist aber immer noch nicht vollständig rein, selbst wenn man es nun weiter noch aus Aether oder wässerigem Alkohol umkrystallisirt, denn der Schmelzpunkt der so gewonnenen Substanzen ist kein constanter. Grössere, vollständig ungefärbte, wasserhelle oder auch kleinere, weiss aussehende Krystalle zeigten oft einen Schmelzpunkt von 80—81°; manchmal dagegen begann die Substanz bei 80° zu schmelzen und war erst vollständig geschmolzen gegen 96°. Selbst wenn das durch Krystallisation aus Lösungsmitteln gewonnene Acetonchloroform sublimirt wurde, konnte von den verschiedenen Sublimaten kein einheitlicher Schmelzpunkt erhalten werden. Durch Versuche ist festgestellt, dass diese Variation des Schmelzpunktes von Wasser herrührt, das dieser Substanz mit grosser Hartnäckigkeit anhängt; ob dasselbe nur mechanisch anhängendes oder ob es Krystallwasser ist, habe ich bis jetzt noch nicht vollständig festgestellt. Die Chlorbestimmungen von Krystallen, die bei verschiedenen Operationen gewonnen waren, sind ebenfalls nicht übereinstimmend; es wurden bei verschiedenen Analysen 56—57.1 pCt. Chlor gefunden. Ein ein Molekül Wasser haltendes Acetonchloroform verlangt 54.4 pCt., das wasserfreie Produkt dagegen 60 pCt. Chlor. Um das Acetonchloroform vom Wasser zu befreien, muss man es nach meinen bis jetzt gemachten Erfahrungen destilliren; zu diesem Behufe füllt man einen Destillirkolben mindestens bis zur Hälfte mit den aus Alkohol oder Aether umkrystallisirten, zwischen Fliesspapier getrockneten Krystallen und erhitzt denselben über einem Drahtnetz oder auch mit blosser Flamme. Bei dieser Operation ersieht man nun, dass den schönen Acetonchloroformkrystallen Wasser anhängt; beim Sieden der Substanz steigt das Thermometer zwischen 90—100° nur langsam: es geht Wasser über, und erst, nachdem dasselbe vollständig vertrieben ist, steigt das Thermometer ziemlich rasch bis auf 166—167°; man



wechselt nun die Vorlagen und fängt bei weiterem Destilliren reines, bei  $167^{\circ}$  siedendes Acetonchloroform auf. Die in der ersten Vorlage angesammelte, durch Wasser verunreinigte Masse wird in Aether aufgenommen, krystallisiren gelassen, um wiederum destillirt zu werden; die Destillation verläuft dann in derselben Weise, wie eben beschrieben wurde.

Mit dieser vollständig reinen, mehrmals destillirten, bei  $167^{\circ}$  aufgefundenen Substanz sind die oben angegebenen Analysen ausgeführt worden.

Dass bei der Darstellung des Acetonchloroforms an Stelle von Kalihydrat auch Natronhydrat angewendet werden konnte, war vorauszusehen; dennoch ist es von mir durch einen Versuch bestätigt worden; es ergab sich dabei, dass das Natriumhydroxyd schwächer reagirt. Calciumoxyd wirkt auf ein Acetonchloroformgemisch nicht ein bei gewöhnlicher Temperatur und auch dann nicht, wenn die Flüssigkeit bis zum Kochen erwärmt wird; möglicher Weise stellt sich dann die Reaktion ein, wenn so viel Wasser zugefügt wird, dass sich Calciumhydroxyd bilden kann.

Durch Einschliessen von Aceton und Chloroform in Glasröhren und Erhitzen derselben auf ungefähr  $150^{\circ}$  konnte das Acetonchloroform nicht erhalten werden.

Zur Kenntniss der Reindarstellung dieses Additionsproduktes sei schliesslich noch Folgendes erwähnt. Grössere Mengen desselben, die durch mehrtägiges Arbeiten erhalten worden waren, wurden mehrere Tage stehen gelassen; es wurde nach dieser Zeit ein Theil des Oeles fest und schied sich nadelförmig aus. Bei der Destillation der festen Masse konnte der grösste Theil bei  $167^{\circ}$  aufgefangen werden. Das abgegossene Oel wurde fraktionirt destillirt; die erste Fraktion hatte einen Siedepunkt von unter  $100^{\circ}$  bis  $155^{\circ}$ , die zweite von  $155$ — $165^{\circ}$  und die dritte von  $165$ — $175^{\circ}$  (der grösste Theil ging bei  $167^{\circ}$  über). Die erste Fraktion stellte eine noch ziemlich bewegliche Flüssigkeit dar, die durch Bewegung und Wasserzusatz nicht zur Krystallisation zu bringen war. Goss man indessen einige Tropfen davon auf ein Uhrglas, so verdunstete der grösste Theil und es hinterblieben schöne, durchsichtige Krystallnadeln. Die erste Fraktion war somit eine Lösung von Acetonchloroform in Chloroform.

Die zweite Fraktion repräsentirt sich als eine dickliche Flüssigkeit, die durch Schütteln im Kolben nicht fest wird; giesst man aber einen Tropfen davon auf ein Uhrglas, so wird derselbe zusehends festweich; versetzt man das Oel mit Wasser, so wird es sofort festweich. Auch das dicke Oel der dritten Fraktion krystallisirt im Kolben nicht, Tropfen auf dem Uhrglase erstarren sofort; durch Wasserzufuhr wird sofort eine festweiche Masse erhalten. Beim Destilliren

mit Wasserdämpfen lieferte die erste Fraktion bis zum Erscheinen der festen Substanz viel, die zweite Fraktion nur sehr wenig, die dritte kein Oel. Die festen Uebergangsprodukte nun weiter trocken destillirt, giengen zum grössesten Theil bei  $167^{\circ}$  über und wurden beim Eintritt in den Kühler sofort fest.

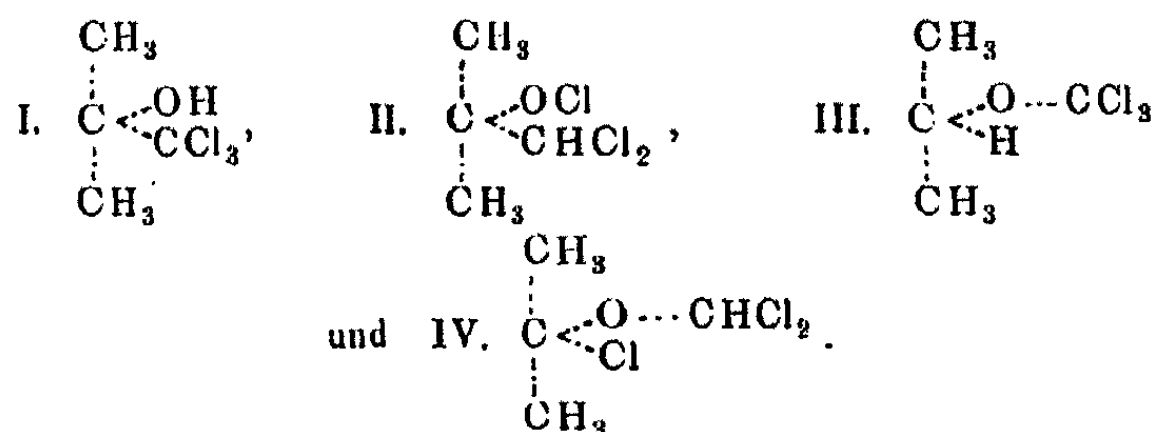
Die Darstellung des Acetonchloroforms eignet sich ausgezeichnet zu einem Vorlesungsversuch, durch welchen man die materiellen Wandlungen der Körper beim chemischen Prozess versinnlichen will. Zwei Flüssigkeiten mit ganz besonderem, nicht zu verkennendem Geruche gehen in eine feste Substanz mit Camphergeruch über. — Zur Bildung des Körpers während einer Vorlesung beschrifte man ein enges Reagenrohr mit 2 g Aceton und 1 g Chloroform und trage aus einem gut verschlossenen Glase gepulvertes Kalihydrat ein; durch die eintretende, heftige Reaktion wird gewöhnlich ein Uebersteigen der Masse veranlasst, lässt man davon nun auf Wasser fallen oder giesst man einige Tropfen auf dasselbe und bläst darauf, so erhält man sehr rasch auf der Wasseroberfläche schwimmende Acetonchloroformkrystalle, weil das Aceton von Wasser aufgenommen und das Chloroform durch das Blasen verdunstet wird.

Der Versuch gelingt auch noch gut, wenn man gleiche Theile Aceton und Chloroform anwendet.

Ueber die Eigenschaften des Acetonchloroforms sei Folgendes erwähnt: Sdpt.  $167^{\circ}$  (uncorr.); Schmp. gegen  $96-97^{\circ}$ ; mit Wasserdämpfen ist es sehr leicht überzudestilliren, dazu sublimirt es mit einer solchen Leichtigkeit, dass man es durch Erwärmen nicht zu trocknen im Stande ist: selbst die Körperwärme genügt schon zu seiner Verflüchtigung, was man daraus ersehen mag, dass sich die Wände eines mit wenig Substanz versehenen Präparatenglases, das man längere Zeit in der Westentasche trägt, an den, dem Körper abgewendeten Stellen, bald mit Krystallen überziehen. Wirft man kleine Theilchen des festen, noch nicht zu lange destillirten Acetonchloroforms auf Wasser, so tritt eine rasche, ziemlich lange anhaltende Rotation desselben ein. In Wasser ist diese Substanz unlöslich, ausserordentlich leicht löslich aber in Aether, Alkohol, Eisessig, Aceton und Chloroform, woraus sie beim Verdunsten der Lösungsmittel in schönen Krystallen erhalten wird; schlecht eignen sich Petroläther und Benzol zum Umkrystallisiren. Von rauchender Salpetersäure wird das Acetonchloroform aufgenommen und beim Erhitzen umgesetzt, auch concentrirte Schwefelsäure löst es mit Leichtigkeit und zersetzt dasselbe schon in der Kälte, erwärmt man die Lösung gelinde, so entwickelt sich unter starkem Aufschäumen ein Gas von sehr stechendem Geruch, das Lackmuspapier röthet und mit salpetersaurem Silber Chlor-silber bildet, es scheint also das Chloroform in anderer Form abgespalten zu werden und dürfte diese Reaktion bei der Feststellung der

Strukturformel des Acetonchloroforms wohl eine Rolle mitspielen. In einer Flamme verbrennt dieser Körper mit wundervoll grünem sämter oder auch wohl mit ganz grüner Flamme, ausserhalb der Flamme setzt sich die Verbrennung nicht fort, es herrscht also in diesem Punkte noch vollständige Uebereinstimmung mit dem Chloroform. Aus ammoniakalischer Silberlösung wird graues Silberpulver ausgeschieden, wenn das Additionsprodukt längere Zeit damit zusammensteht; einen brillanten Silberspiegel liefert dasselbe, wenn es mit salpetersaurem Silber und Anilin in einem Kolben vereinigt wird; diese Reaktion ist aber aus dem Grunde nicht ganz charakteristisch, weil das Anilin allein schon mit Silbersalpeter einen Spiegel erzeugt, wenn auch nicht in dem Maasse und in so kurzer Zeit.

Augenblicklich bin ich damit beschäftigt, die Umsetzungen des Acetonchloroforms zu studiren, um seine Constitution festzustellen. Bei diesen Forschungen darf man wohl folgenden vier Formeln seine Aufmerksamkeit schenken:



Welche Strukturformel hiervon die richtige ist, wird sich ungefähr ermassen lassen, wenn man das vorliegende Additionsprodukt mit reducirenden Mitteln, mit Wasser, Laugen, mit Natriummethylaten, Schwefelsäure u. s. w. behandelt. So müsste der Körper, wenn er nach der Formel I. zusammengesetzt wäre, reducirt Trimethylcarbinol, mit Kalilauge behandelt dagegen das entsprechende Salz der Oxyisobuttersäure (Acetonsäure) liefern, und die Aethylate müssten bei ihrer Einwirkung die Aether einer Orthooxyisobuttersäure erzeugen. Würde man einen Körper von der Formel III. reduciren, so müsste man den Methylisopropyläther erhalten, würde man ihn mit Laugen behandeln, so müsste der Isopropylalkohol neben Chlorkalium und Kaliumcarbonat entstehen, wenn man Natriumäthylat damit zusammenbrächte, so dürfte man Orthokohlensäuretriäthylisopropyläther erwarten; mit concentrirter Schwefelsäure wäre hier die Abspaltung von Phosgen gas denkbar, woran der stechende Geruch des sich entwickelnden Gases auch erinnert.

Hiermit beschliesse ich für jetzt meine Betrachtungen über das Acetonchloroform, will aber noch bemerken, dass ich bereits damit

beschäftigt bin, die Reaktion, nach der dasselbe gebildet wird, zu verallgemeinern; aus diesem Grunde muss ich mir die Arbeiten über die Einwirkung fixer Alkalien auf Keton — und Aldehydhalogenoformgemische vorbehalten.

## II. Einwirkung fester, ätzender Alkalien auf ein Acetonbromoform- und Acetonkohlenstofftetrachloridgemisch.

Mit Hülfe der Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf eine Mischung von Aceton und Bromoform wird ein Körper erzeugt, der dem Acetonchloroform in vielen Punkten ähnlich ist; es kann kaum daran gezweifelt werden, dass derselbe das Acetonbromoform repräsentirt; eine vollständige Berechtigung, denselben als solches anzusprechen, hat man selbstverständlich erst dann, wenn die noch auszuführenden Analysen darauf stimmen.

Trägt man Pulver von Kalihydrat in ein aus gleichen Theilen Aceton und Bromoform bestehendes Gemenge, so hört man ein Zischen; die Reaktion beginnt sofort ausserordentlich stürmisch und kann durch kaltes Wasser wohl gemässigt, aber nicht zum Stillstand gebracht werden; durch Verdünnen des Bromoforms mit mehr Aceton wird der Process nur wenig gehemmt; starkes Verdünnen mit Aether dämpft die Reaktion etwas. — Die Gewinnung des fraglichen Acetonbromoforms aus dem Reaktionsgemisch ist der des Acetonchloroforms ähnlich: mit Hülfe des erhitzten Wasserbades vertreibt man Aether und Aceton, und im Kolben restirt eine Lösung des neuen Körpers in Bromoform, das sich aus dem Wasserbade nicht überdestilliren lässt, weil sein Siedepunkt bei  $150^{\circ}$  liegt. Aus diesem Grunde vereinige man die bei jeder Einzelreaktion gewonnenen, öligen Rückstände und destillire dieselben; nachdem ein grosser Theil des Bromoforms bei vorgeschriebener Temperatur übergegangen ist, unterbreche man die Destillation, sobald der Siedepunkt zu steigen beginnt, und treibe den Rest des Kolbeninhaltes mit Wasserdämpfen über. Die Vorlagen werden gewechselt, wenn sich die ersten festen Massen im Kühlrohr zeigen, und darauf so lange weiter destillirt, bis keine feste Substanz mehr übergeht; löst man dieselbe nun in Alkohol oder Aether auf, so gewinnt man daraus lange, schöne Krystalle, denen für gewöhnlich noch ein gelbes Oel anhängt, das man durch Abpressen mit Fliesspapier entfernen kann. — Das so gereinigte Produkt ist vollständig farblos und schmilzt ungefähr beim Siedepunkte des Acetonchloroforms, nämlich gegen  $167^{\circ}$ .

In einer Flamme brennt es grün umsäumt und erlischt sofort, sobald man es derselben entzieht. Der Geruch ähnelt dem des Acetonchloroforms, ist aber wohl davon zu unterscheiden, da er nebenbei an Pfeffer erinnert.

Durch welche Reaktionen oder auch durch die Zufuhr welcher Agentien sich solche Additionsprodukte aus ihren Componenten bilden lassen, darüber werden hoffentlich die Nebenprodukte, die bei ihrer Darstellung gewonnen sind, und mit denen ich soeben beschäftigt bin, Aufschluss geben.

Tetrachlorkohlenstoff, mit Aceton vermischt und mit Kaliumhydroxyd versetzt, liefert ein Oel, aus dem man, wenn man es dem nun schon mehrfach erwähnten Reinigungsverfahren unterwirft, einen in langen, farblosen Nadeln krystallisirenden Körper gewinnt, der einen angenehmen Geruch besitzt und ein ungewöhnliches Lösungsvermögen gegen Alkohol und Aether zeigt.

### III. Einwirkung fester, ätzender Alkalien auf Benzylchlorid, Jodmethyl, Jodäthyl und $\alpha$ -Dinitrochlorbenzol in Acetonlösungen.

Da diese Untersuchungen noch nicht zum Abschluss gelangt sind, so sei in dieser Abhandlung nur darauf hingewiesen, dass die ersten drei Monohalogenverbindungen, in Aceton aufgenommen, mit Kalihydrat leicht umgesetzt werden können; bei der Umsetzung werden Haloïdsalze und angenehm riechende Flüssigkeiten gebildet; ob die letzteren indessen Acetone sind, die ich darzustellen beabsichtigte, darüber weiss ich bis jetzt noch nichts zu sagen; bei der reichlichen Abscheidung von Chlor- oder Jodkalium scheint es mir aber unwahrscheinlich, dass sich auch hier Additionsprodukte gebildet haben.

Eine Acetonlösung des  $\alpha$ -Dinitrochlorbenzols, mit festem oder auch mit in Aceton und wenig Wasser gelöstem Kaliumhydroxyd versetzt, wird schon in der Kälte sofort wundervoll blauviolett gefärbt; versetzt man dieselbe nach mehrmaligem Aufkochen mit Wasser, so tritt sehr bald Missfärbung ein, und es scheidet sich am Boden des Gefässes ein dunkelgefärbtes Oel ab, das durch längeres Schütteln in den festen Zustand übergeht. Dasselbe Oel erhält man, wenn man das im Ueberschuss zugegebene Aceton aus dem Wasserbade abdestillirt. Die festgewordene Masse aus Alkohol und Wasser umkrystallisirt, liefert lange Nadeln, deren Schmelzpunkt durch wiederholtes Umkrystallisiren erhöht wird.

Die Verbrennung einer Substanz, die zuerst bei  $42^{\circ}$ , später durch Reinigung gegen  $48^{\circ}$  schmolz, lieferte 37.9 pCt. Kohlenstoff und 2.1 pCt. Wasserstoff. Das Additionsprodukt verlangt 41.4 pCt. Kohlenstoff und 3.4 pCt. Wasserstoff, das Acetonal 44.1 pCt. Kohlenstoff und 2.9 pCt. Wasserstoff und das  $\alpha$ -Dinitrochlorbenzol selbst 35.5 pCt. Kohlenstoff und 1.4 pCt. Wasserstoff. Behandelt man diesen nadel förmigen Körper mit einer alkoholischen Anilinlösung, so bildet sich leicht das in rothen Nadeln krystallisirende  $\alpha$ -Dinitrophenylanilin,

wodurch nicht nur bewiesen wird, dass die analysirte Substanz noch chlorhaltig ist, sondern dass sie  $\alpha$ -Dinitrochlorbenzol enthält; ob dieses als solches nur verunreinigt vorliegt oder ob es mit Aceton in Form des einfachen Additionsproduktes funktionirt, darüber werden mir hoffentlich bald die Analysen, die ich mit den weiter zu reinigenden Nadeln ausführen will, Rechenschaft geben.

Freiburg i. Br., 4. November 1881.

458. L. Claisen und A. Claparède: Condensationen von Ketonen mit Aldehyden.

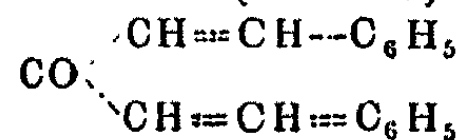
[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

[II. Mittheilung.]

(Eingegangen am 1. November.)

I. Condensation von Aceton und Benzaldehyd.

In einer früheren Mittheilung<sup>1)</sup> gaben wir an, dass Aceton und Benzaldehyd sich bei Gegenwart von Salzsäure unter Wasseraustritt direkt zu Dibenzylidenaceton (Cinnamon)



verbinden. Das theoretisch als Zwischenglied zu erwartende Monobenzylidenaceton (Zimmtsäuremethylketon) konnte damals von uns nicht erhalten werden, auch dann nicht, als wir auf ein Molekül Aceton nur ein Molekül des Aldehyds in Anwendung brachten. Erst neuerdings ist es uns gelungen, auf anderem Wege diesen Körper darzustellen und wir erlauben uns, durch dessen kurze Beschreibung, sowie durch einige nachträgliche Bemerkungen über das Dibenzylidenaceton unsere erste Mittheilung zu vervollständigen.

Dibenzylidenaceton. — Fast noch leichter wie nach dem früher angegebenen Verfahren erhält man diesen Körper, indem man zu einem mit Kältemischung stark abgekühlten Gemenge von 20 Theilen Benzaldehyd, 6 Theilen Aceton und 40 Theilen Eisessig 30 Theile engl. Schwefelsäure zutropfen und das Ganze 6—8 Stunden in Eiswasser stehen lässt. Giesst man die tiefdunkelrothe Mischung dann in Eiswasser, so scheidet sich eine anfangs rothbraune, nach Waschen mit Natronlauge gelbliche, feste Masse ab, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus siedendem Aether reines Dibenzylidenaceton liefert. Auch bei längerer Einwirkung sehr verdünnter Natronlauge

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 350.

auf ein Gemisch von Benzaldehyd und Aceton bilden sich ausserordentliche Mengen des Körpers, und die von Schmidt<sup>1)</sup> unter diesen Bedingungen erhaltene, angeblich nach der Formel  $C_{41}H_{34}O_3$  zusammengesetzte Verbindung ist eben nichts anderes wie reines Dibenzylidenacetone (vergl. die folgende Abhandlung).

Bezüglich der Eigenschaften holen wir nach, dass die Krystalle des Körpers nicht, wie wir früher angaben, dem quadratischen, sondern nach genaueren Messungen Hrn. Dr. Bodewig's dem monoklinen System angehören ( $a:b:c = 4.886:1:1.378$ ;  $\beta = 78^\circ 43'$ ; meist Zwillinge nach  $\infty P \infty$ , tafelförmig nach derselben Ebene).

Beim Destilliren scheint sich der Körper grösstentheils zu zersetzen; man erhält ein flüssiges, kohlenwasserstoffartig riechendes Destillat, aus dem sich nach einiger Zeit wieder etwas unverändertes Keton abscheidet. Daraus erklärt sich, warum es Engler und Leist<sup>2)</sup> nicht gelang, durch Destillation von zimmtsäurem Kalk das Keton der Zimmtsäure darzustellen; keine besseren Resultate ergab uns die Destillation des Kalksalzes im Vacuum: wir erhielten ein dickflüssiges, braun gefärbtes, nicht erstarrendes Oel, das sich in Aether leicht löste und demnach schwerlich Cinnamon enthalten konnte.

Auf Zusatz von Brom zu der Lösung des Ketons in Chloroform scheiden sich kleine, weisse, bei  $206-208^\circ$  schmelzende, in Chloroform und Alkohol schwer lösliche Nadelchen eines Produktes aus, das sich bei der Analyse als Dibenzylidenacetontetrabromid<sup>3)</sup> zu erkennen gab (Gefunden 57.55, Berechnet für  $C_{17}H_{14}O \cdot Br_{14}$  57.56 pCt. Br).

Monobenzylidenacetone,  $C_6H_5 \dots CH = CH \dots CO \dots CH_3$  (Zimmtsäuremethylketone). — Wir erhielten diesen Körper zuerst, als wir ein den entsprechenden Molekulargewichten proportionales Gemisch von Aceton, Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr längere Zeit auf  $160-170^\circ$  erhitzten. Bei nachheriger Destillation ging zunächst sehr viel unveränderte Substanz über, schliesslich aber stieg das Thermometer bis etwa  $240^\circ$  und von da ab bis gegen  $270^\circ$  destillirte ein gelbliches, angenehm riechendes Oel, das beim Schütteln mit Natriumbisulfidlösung zu einer festen Masse erstarrte, im Wesentlichen also die Eigenschaften des von

<sup>1)</sup> Ebendasselbst XIV, 1461.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VI, 256.

<sup>3)</sup> Ebenso liefert das früher beschriebene Benzylidenmesityloxyd ein Tetrabromid,  $C_{13}H_{14}O \cdot Br_4$ , das sich aus heissem Petroläther beim Erkalten in farblosen, bei  $118^\circ$  schmelzenden Prismen abscheidet:

C	80.88	80.89
H	2.77	2.77
Br	63.24	62.77.

Engler und Leist <sup>1)</sup> durch Destillation von zimmtsäurem, mit essigsäurem Kalke dargestellten Acetozinnamons besass. Etwas besser gestaltete sich die Ausbeute, als wir die Menge des Essigsäureanhydrids verdoppelten, der Mischung ein wenig Chlorzink zufügten und dieselbe in Röhren eingeschlossen 8—10 Stunden im Dampfbade erhitzen; das Reaktionsprodukt wurde zunächst mit Wasser gewaschen, darauf alles bis 200° Siedende abdestillirt und der dickflüssige, viel Harz enthaltende Rückstand im Vacuum fraktionirt. Durch oft wiederholte Destillation (nachher bei gewöhnlichem Drucke) erhielten wir schliesslich ein constant bei 259—262° siedendes Produkt, das sofort nach dem Destilliren krystallinisch erstarrte und bei der Analyse sich als reines Monobenzylidenaceton, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O erwies: <sup>2)</sup>

	Berechnet	Gefunden
C	82.19	82.13 pCt.
H	6.85	6.70 -

Frisch destillirt ist das Monobenzylidenaceton ein hellgelbliches, sehr angenehm riechendes, etwas dickliches Oel, das durch Spuren von Verunreinigungen bisweilen lange flüssig erhalten wird, in ganz reinem Zustande jedoch bald nach der Destillation zu einer prachtvollen, fast farblosen Krystallmasse starkglänzender dicker Tafeln erstarrt. Bei raschem Erstarren (Einwerfen eines Krystalls und Umschütteln) steigt die Temperatur ganz erheblich; grössere Mengen erwärmen sich bisweilen von 24° bis auf 37—38°. Der Körper siedet ohne Zersetzung bei 260—262° (Therm. ganz in Dampf) und schmilzt bei 41—42°. In Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform ist er leicht, in Petroläther reichlicher nur in der Wärme löslich und scheidet sich daraus beim Erkalten theils ölförmig, theils krystallisirt ab. Seine Lösung in englischer Schwefelsäure zeigt dieselbe schön orangerothe, bei Wasserzusatz wieder verschwindende Färbung wie auch das Dibenzylidenaceton.

Ein Gemisch von Monobenzylidenaceton und Benzaldehyd erstarrt auf Zusatz von englischer Schwefelsäure nach einiger Zeit zu einer krystallinischen Masse, aus der sich in schon beschriebener Weise leicht Dibenzylidenaceton isoliren lässt. Der Vorgang ist leicht verständlich und entspricht folgender Gleichung:



Mit einem Molekül Brom vereinigt sich das Keton in Chloroformlösung leicht zu einem schön krystallisirenden Dibromid,



<sup>1)</sup> Diese Berichte VI, 255.

<sup>2)</sup> Auch nach diesem Verfahren ist die Ausbeute eine ganz unverhältnissmässig geringe; viel leichter erhält man den Körper nach der in der folgenden Abhandlung beschriebenen Methode durch Einwirkung verdünnter Natronlauge auf ein Gemisch von Benzaldehyd und Aceton.

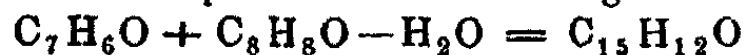


das in Chloroform und heissem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol schwer löslich ist; aus der heiss gesättigten alkoholischen Lösung krystallisirt es beim Erkalten in hübschen, farblosen, kurzen Nadeln, die bei 124—125° schmelzen und sich kurz darauf unter Gasentwicklung und Braunfärbung zersetzen.

Wie erwähnt, haben schon Engler und Leist das Zimmtsäuremethylketon durch Destillation von zimmtsäurem mit essigsäurem Kalk dargestellt. Da ihre Angaben — ihr Produkt ist flüssig und siedet bei 240—241° — nicht unwesentlich von den unserigen abweichen, haben wir auf's Neue das Keton auf diesem Wege bereitet und mit unserem Produkte verglichen. Die Ausbeute ist, wie auch die Genannten angeben, eine recht geringe; aus dem Destillat konnte, neben viel Aceton, Styrol und wahrscheinlich auch Polystyrol, eine relativ geringe Menge eines öligen Körpers erhalten werden, der hauptsächlich bei 245—260° siedete, in einer Kältemischung zum Theil erstarrte, nachher aber wieder flüssig wurde. Da die Menge zu öfterem Fractioniren nicht ausreichte, wurde daraus das Dibromid bereitet, das aus siedendem Alkohol gleich dem vorhin beschriebenen in kurzen Nadelchen krystallisirte und wie jenes bei 124—125° schmolz. An der Identität beider Ketone kann demnach kein Zweifel sein.

## II. Condensation von Acetophenon und Benzaldehyd.

Ebenso leicht wie mit Aceton verbindet sich Benzaldehyd mit Acetophenon, indem entsprechend der Gleichung:



ein Benzylidenacetophenon,  $C_6H_5 \cdot CH = CH \dots CO \dots C_6H_5$  (Zimmtsäurephenylketon), entsteht. Zur Darstellung dieses Körpers verfährt man am besten in folgender Weise:

Ein im Verhältniss der Molekulargewichte bereitetes Gemisch aus Acetophenon und Benzaldehyd wird unter starker Abkühlung mit Salzsäuregas gesättigt und gut verstopft einige Tage stehen gelassen. Ziemlich bald, meist schon nach 12 Stunden, erstarrt das Ganze zu einer kompakten, gelbbraunlichen, blätterigen Krystallmasse, die im Wesentlichen aus einem Salzsäureadditionsprodukt des condensirten Ketons besteht. Nachher erhitzt man einige Stunden auf dem Wasserbade, wobei das Produkt schmilzt und sowohl die gelöste wie grösstentheils auch die chemisch gebundene Salzsäure abgibt; alsdann lässt man wieder erstarren, saugt das noch anhaftende Oel ab und krystallisirt die bräunliche Krystallmasse aus siedendem Petroläther um. Ein Theil scheidet sich gleich beim Erkalten, ein anderer erst nach weiterem Verdunsten in schönen, gelblichen Krystallen ab; als letzter Rückstand bleibt meist ein öliges Gemenge von Benzylidenacetophenon mit unverändertem Benzaldehyd und Acetophenon, das mitsammt dem

erst abgesaugten Oel einer erneuten Behandlung mit Salzsäure unterzogen wird. Die Ausbeute lässt Einiges zu wünschen; 200 g Acetophenon, in Portionen von 10—15 g verarbeitet, gaben nur etwa 130 g reines Benzylidenacetophenon.

Auch durch Zusatz von Schwefelsäure zu einem mit Eisessig verdünnten und abgekühlten Gemenge von Benzaldehyd und Acetophenon lässt sich der Körper leicht darstellen; gleichfalls entsteht er in ziemlicher Menge bei längerem Erhitzen des Gemisches mit Essigsäureanhydrid auf 160—170°.

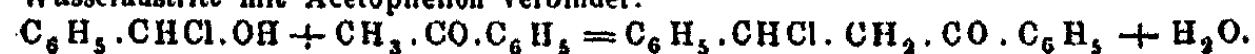
Die Analyse ergab folgende, mit der Formel  $C_{15}H_{12}O$  genügend übereinstimmende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
C	86.54	86.44 pCt.
H	5.77	5.80 -

Der Körper krystallisirt aus heissgesättigter, petrolätherischer Lösung beim Erkalten in grossen, oft mehrere Centimeter langen und ziemlich breiten, hellgelblichen, durchsichtigen Prismen; aus langsam verdunstenden Lösungen in wohlausgebildeten, dicken, meist sechsseitigen Tafeln. Die Krystalle gehören, nach freundlicher Mittheilung Hrn. Dr. Lehmann's, dem rhombischen System an; meist sind es Combinationen der basischen Fläche und des Makropinakoids mit einem Prisma, dessen stumpferer Winkel  $94^{\circ} 53\frac{1}{2}'$  beträgt. Bei längerem Aufbewahren werden sie allmählich matt und ganz undurchsichtig, ohne dass mit dieser Umwandlung eine Aenderung im Schmelzpunkt verbunden ist. Der Körper schmilzt bei 57—58° und siedet, bei raschem Destilliren fast ohne Zersetzung, bei 345—348° (Therm. nur bis 30° im Dampf). Er löst sich leicht in Chloroform, Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol, weniger leicht in kaltem Alkohol, sehr schwierig und nur beim Erwärmen in Petroläther. — Das Dibromid,  $C_{15}H_{12}O.Br_2$ , leicht durch Zusatz von Brom zu der Lösung des Körpers in Chloroform zu erhalten, bildet farblose, kurze Prismen, die ohne Zersetzung bei 156—157° schmelzen und sich leicht in heissem, schwer in kaltem Alkohol lösen.

Salzsäureverbindung des Benzylidenacetophenons,  $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ , oder  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CO \cdot C_6H_5$  (Chlorhydrozimmtsäurephenylketon)<sup>1)</sup>. Zur Darstellung dieses Körpers

<sup>1)</sup> Beide Formeln sind denkbar, sofern sich der Körper erst durch nachträgliche Anlagerung von Salzsäure an primär entstehendes Benzylidenacetophenon bildet. Wahrscheinlicher aber ist er ein Zwischenprodukt der Reaktion und seine Bildung so zu erklären, dass Salzsäure und Benzaldehyd zunächst zu einem unbeständigen Benzylidenchlorhydrin,  $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot OH$ , zusammentreten, das sich sofort unter Wasseraustritt mit Acetophenon verbindet:



Unter dieser Voraussetzung könnte dem Körper natürlich nur die erstere der obigen Formeln zukommen, und seine Bildung würde alsdann genau der des  $\beta$ -Chlorbutyr-aldehyds bei der Aldehydcondensation mittelst Salzsäure entsprechen.



Mesityloxyd und Aceton zurückgebildet wird, schien es uns von Interesse, auch das Verhalten des Benzylidenacetophenons beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren kennen zu lernen. Dasselbe wurde mit dem dreifachen Gewichte Wasser und einigen Tropfen Salzsäure in Röhren eingeschlossen und zunächst einige Stunden auf  $110 - 115^{\circ}$ , dann, als hierbei noch keine Veränderung wahrzunehmen war, auf  $160 - 170^{\circ}$  erhitzt. Aber auch jetzt war noch keine Einwirkung zu bemerken und erst als wir obiger Mischung noch einen Gewichtstheil Salzsäure (von 1.12 spec. Gew.) zufügten und die Temperatur während einiger Stunden auf  $180 - 200^{\circ}$  steigerten, zeigte der nach dem Oeffnen der Röhren stark hervortretende Geruch nach Bittermandelöl und Acetophenon, dass in der That eine partielle Rückspaltung stattgefunden hatte. Um den Betrag dieser Spaltung annähernd kennen zu lernen, wurde das Oel von der aufschwimmenden, wässerigen Schicht getrennt, getrocknet und destillirt; reichlich ein Drittel ging unter langsamem Steigen des Thermometers bei  $180 - 205^{\circ}$ , also zwischen den Siedepunkten des Benzaldehyds und Acetophenons über, der Rest erwies sich durch seinen Siedepunkt ( $340 - 350^{\circ}$ ) als unverändertes Keton. Die Gegenwart des Benzaldehyds in der unteren Fraktion konnte leicht nachgewiesen werden, indem wir das Oel in Berührung mit Sodalösung längere Zeit an der Luft stehen liessen; die alkalische Lösung, von dem ungelösten Acetophenon getrennt, gab alsdann auf Salzsäurezusatz einen reichlichen Niederschlag von Benzoesäure.

Das Zimmtsäurephenylketon verhält sich also den Condensationsprodukten des Acetons ganz analog und kann gleich diesen, wenn gleich schwieriger, in die Produkte, aus denen es entstand, wieder zurückverwandelt werden. Wir gedenken diese Versuche noch auf andere Ketone der Zimmtsäure sowie auf deren Aldehyd auszudehnen und hoffen auch bei diesen ein ähnliches, durch Wasseraufnahme bedingtes Zerfallen des Moleküls an der Stelle der „dichteren“ Kohlenstoffbindung nachweisen zu können.

Umwandlung des Ketons in Dibenzylmethan. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und etwas rothem Phosphor lässt sich das Keton leicht in dasselbe Dibenzylmethan,  $\text{CH}_2(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$ , umwandeln, welches Gräbe<sup>1)</sup> durch Reduktion des Dibenzylketons erhielt. Eine Anzahl Röhren wurden mit je 10 g Keton, 12 g Jodwasserstoffsäure (Sdp.  $127^{\circ}$ ) und 2.6 g amorphem Phosphor beschickt und 6—7 Stunden auf  $180 - 190^{\circ}$  erhitzt; alsdann war aller Phosphor verschwunden und das Keton in ein dunkelgefärbtes Oel umgewandelt. Nach Zusatz von Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion wurde mit

<sup>1)</sup> Diese Berichte VII, 1627.

Aether ausgeschüttelt, der Aether abdestillirt und der Rückstand rektifizirt; aus ihm erhielten wir nach mehrmaligem Fraktioniren reichliche Mengen einer constant bei 290—295° siedenden, in einer Kältemischung nicht erstarrenden, farblosen Flüssigkeit, die sich bei der Analyse als reines Dibenzylmethan erwies. Nebenbei waren kleine Mengen eines höher (über 360°) siedenden Oeles entstanden, dessen Reindarstellung uns indessen nicht gelang.

Auch die ungesättigten Ketone lassen sich also nach Gräbe's Verfahren in die entsprechenden gesättigten Kohlenwasserstoffe umwandeln und es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass man so aus Mono- und Dibenzylidenaceton leicht Mono- und Dibenzylpropan erhalten wird.

### III. Aceton und andere Aldehyde.

Nicht immer verlaufen die Condensationen der Ketone mit Aldehyden so glatt, wie in den vorbeschriebenen Fällen. So scheint sich z. B. bei Sättigung eines Gemisches von Aceton und Aldehyd viel Crotonaldehyd und Mesityloxyd zu bilden, deren naheliegende Siedepunkte die Abscheidung eines vielleicht gleichzeitig entstandenen „gemischten“ Condensationsproduktes sehr erschweren. Auf ein Gemisch von Aceton und Chloraldehyd wirkt gasförmige Salzsäure gar nicht ein; destillirt man nach mehrtägigem Stehen, so geht Alles bis auf einen geringen, festen Rückstand (Metachloral?) unter 100° über. Durch Einleiten von Salzsäure in Gemenge von Salicylaldehyd mit Aceton oder Mesityloxyd erhielten wir nur schlecht charakterisirte, zum Theil harzige und zur weiteren Untersuchung wenig einladende Produkte.

Auch aus Aceton und Furfurol konnte mittelst Salzsäure kein Condensationsprodukt gewonnen werden, da selbst bei stärkstem Abkühlen (bis zu —40°) baldige Schwärzung und schliesslich vollständige Verharzung eintrat. Anscheinend etwas bessere Resultate wurden erhalten, als wir in das Gemisch nur wenige Blasen Salzsäure einleiteten, dasselbe dann einige Wochen stehen liessen und schliesslich, nach Durchschütteln mit Natronlauge zur Entfernung der gelösten Salzsäure, im Vacuum fraktionirten. So gelang es uns in der That, eine kleine Menge höhersiedender, krystallinischer Substanz abzuscheiden, die wir anfänglich für ein dem Cinnamon entsprechendes Difurfurylidenderivat hielten, die sich aber später als identisch mit dem Monofurfurylidenceton erwies (vergl. die folgende Abhandlung). Die Beobachtungen Schmidt's über Condensationen des Acetons mittelst wässriger Alkalien waren uns damals noch nicht

bekannt; durch sie veranlasst, haben wir später den Versuch wiederholt, mit alleiniger Weglassung des nachherigen Behandeln mit Natronlauge; es ergab sich, dass nunmehr keine Spur jenes höher-siedenden Produktes entstand, die Condensation also in der That nur durch die Einwirkung der Natronlauge erfolgt war.

459. L. Claisen: Ueber die Einwirkung von Aceton auf Furfurol und auf Benzaldehyd bei Gegenwart von Alkalilauge.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität zu Bonn.]

(Eingegangen am 1. November.)

Die vorhin mitgetheilte Untersuchung bestätigt im Wesentlichen die schon aus früheren Beobachtungen abgeleitete Schlussfolgerung, dass nur in solche Methyl- (und wahrscheinlich auch Methylen-) gruppen, die direkt mit Carbonyl verbunden sind, Aldehydreste eintreten können, dass also die Anzahl der in ein Keton einführbaren Aldehydradikale im Allgemeinen der Anzahl solcher, an Carbonyl gebundenen Methyl- und Methylengruppen des betreffenden Ketons entspricht<sup>1)</sup>. Daraus erklärt sich, warum Aceton sich mit einem und mit zwei Molekülen, Acetophenon hingegen nur mit einem Molekül Benzaldehyd verbindet; warum nur in eine der drei Methylgruppen des Mesityloxyds Benzaldehyd eintritt, während Phoron gar keine Verbindung mehr damit eingeht.

Zu ganz anderen Resultaten gelangte indessen Schmidt<sup>2)</sup> bei seinen Untersuchungen über Condensationen des Acetons mit Aldehyden bei Gegenwart verdünnter Alkalien. Nach ihm sollen sich unter solchen Bedingungen 5 Moleküle Benzaldehyd mit 2 Molekülen Aceton unter Austritt von 4 Molekülen Wasser zu einem Körper  $C_{41}H_{34}O_3$  verbinden, während andererseits 3 Moleküle Furfurol mit 2 Molekülen Aceton unter Eliminirung zweier Wassermoleküle zu einem Produkt  $C_{21}H_{20}O_6$  zusammentreten.

Zu einer Wiederholung der Schmidt'schen Arbeit bewogen mich hauptsächlich die auffälligen Eigenschaften der von ihm erhaltenen Körper. Das Produkt aus Aceton und Benzaldehyd stimmt in allen

<sup>1)</sup> Aehnliches gilt vielleicht auch für die Condensation der Aldehyde mit Aldehyden. Dem entsprechend würde dem aus Furfurol und Propylaldehyd entstehenden Produkte die Formel  $C_4H_3O \cdot CH = C \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{COH} \end{matrix}$  und nicht die von Schmidt für wahrscheinlicher erachtete:  $C_4H_3O \cdot CH = CH - CH_2 \cdot COH$  zukommen. Bekanntlich hat Conrad (Liebig's Ann. 204, 188) nachgewiesen, dass bei der Condensation von Benzaldehyd mit Fettsäuren (Perkin'sche Reaktion) der Benzylidenrest immer in die mit Carboxyl direkt verbundene Methylengruppe eintritt.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIV, 1459.

seinen Eigenschaften so genau mit meinem Dibenzylidenaceton überein, dass man an der Identität beider Körper kaum zweifeln und sich nur fragen kann, ob meine oder die Schmidt'sche Formel dessen Zusammensetzung richtig ausdrückt. Bei dem Furfurolacetonprodukt befremdet der niedrige Schmelz- und Siedepunkt. Wenn Monobenzylidenaceton,  $C_{10}H_{10}O$ , bei  $261^{\circ}$ , Benzylidenacetophenon,  $C_{15}H_{12}O$ , gar erst bei  $345^{\circ}$  siedet, so kann einem Produkte  $C_{21}H_{20}O_6$  doch nicht füglich ein Siedepunkt von  $229^{\circ}$  zukommen. Der Schmelzpunkt ( $37.5^{\circ}$  nach Schmidt) liegt dem des Monobenzylidenacetons ( $41^{\circ}$ ) sehr nahe; da nun, wie Fischer<sup>1)</sup> zuerst hervorhob, correspondirende Furfurol- und Benzaldehydderivate häufig annähernd den gleichen Schmelzpunkt besitzen und auch Benzyliden- und Furfurylidenacetessigäther im Schmelzpunkt nur um  $2^{\circ}$  differiren, so durfte man hienach wohl schon vermuthen, der Körper sei nichts anderes, wie ein dem erwähnten Benzylidenderivat analoges Monofurfurylidenaceton. Bei einer gemeinschaftlich mit Hrn. Ponder unternommenen Wiederholung der Schmidt'schen Versuche fand sich diese Vermuthung denn auch in der That bestätigt, während andererseits das Benzaldehydprodukt sich in Zusammensetzung und Eigenschaften als vollkommen identisch mit dem Dibenzylidenaceton erwies.

Einwirkung verdünnter Natronlauge auf ein Gemisch von Aceton und Furfurol. Furfurol, Aceton, Wasser und verdünnte Natronlauge wurden in den von Schmidt angegebenen Verhältnissen zusammengebracht und etwa 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen; unmittelbar nach dem Vermischen trübte sich die anfangs klare Lösung und schon nach einer Stunde hatte sich eine bedeutende Menge Oel am Boden abgeschieden. Statt, wie Schmidt angiebt, die gesammte Flüssigkeit nach vorherigem Neutralisiren mit Wasserdämpfen zu destilliren, wurde das Oel mit Aether ausgeschüttelt, der Aether abdestillirt und der Rückstand, ein dickliches, gelbliches Liquidum, im Vacuum fraktionirt. Nach zweimaligem Destilliren gingen etwa  $\frac{2}{3}$  des Produktes unter einem Drucke von 33 bis 34 mm constant bei  $135-137^{\circ}$  über; der dann noch im Kolben verbliebene zähflüssige und braungefärbte Rückstand erstarrte nach längerer Zeit zu einer strahlig-krystallinischen, zum Theil wohl aus Difurfurylidenaceton bestehenden Masse. Die Analyse des Destillates gab folgende, von Schmidt's Analysen um etwa 2.5 pCt. Kohlenstoff differirenden und mit der Formel  $C_8H_8O_2$  genau übereinstimmenden Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
C	70.59	70.59 pCt.
H	5.88	5.95 -

<sup>1)</sup> Ebendas. XIII, 1855.

Der Körper ist also in der That nichts anderes wie Monofurfurylidenacetone (Furfuracrylsäure = Methylketone)  $C_4H_3O \cdot CH = CH \dots CO \cdot CH_3$ .

Die Eigenschaften dieses Körpers stimmen im Wesentlichen mit denen des Schmidt'schen Produktes überein. Das anfangs ölige, hellgelblich gefärbte Destillat erstarrt nach kurzer Zeit und fast immer unter merklicher Erwärmung (bisweilen bis zu  $37 - 38^\circ$ ) zu einer kompakten, prismatisch-kristallinen Masse, die sich an der Luft allmählich bräunt und alsdann auch stärker nach Furfuröl riecht wie das frisch destillierte Produkt; in ganz reinem Zustande, etwa aus Petroläther umkristallisiert, ist der Körper fast farblos. Er schmilzt bei  $39 - 40^\circ$ , also nur einen Grad niedriger wie die entsprechende Benzylidenverbindung<sup>1)</sup> und ist unter vermindertem Drucke ohne Zersetzung destillierbar. In Alkohol, Aether und Chloroform ist er leicht, in Petroläther schwieriger löslich.

In Acetylchlorid (und Benzoylchlorid) löst sich der Körper nicht, wie Schmidt angiebt, mit grüner, sondern mit hellröthlicher Farbe; erst nach einiger Zeit oder rasch beim Erwärmen nimmt die Lösung eine schön smaragdgrüne, auf Wasserzusatz sofort verschwindende Färbung an. Recht charakteristisch ist auch sein Verhalten gegen englische Schwefelsäure; Spuren der Substanz lösen sich darin mit gelbbraunlicher Farbe, die bei gelindem Erwärmen in ein intensives dunkles Weinroth übergeht.

Einwirkung verdünnter Natronlauge auf ein Gemisch von Aceton und Benzaldehyd. Auch hier wurde genau nach den Angaben Schmidt's verfahren und nur insofern ein Unterschied wahrgenommen, als sich zugleich mit dem festen Produkte stets erhebliche Mengen eines gelblichen Oeles abschieden.

Das Oel wurde durch Absaugen entfernt und die feste Substanz aus siedendem Alkohol umkristallisiert. Die so erhaltenen Krystalle waren von denen des Dibenzylidenacetons nicht zu unterscheiden, schmolzen wie jene bei  $112^\circ$  und änderten auch bei fernem Umkristallisiren ihren Schmelzpunkt nicht mehr. Ebenso ergab die Analyse vollkommene Uebereinstimmung mit der Formel  $C_{17}H_{14}O$  des Dibenzylidenacetons:

	Berechnet	Gefunden
C	87.18	87.29 pCt.
H	5.98	5.96 -

<sup>1)</sup> Die gleiche Annäherung zeigen, wie gesagt, die Schmelzpunkte des Benzyliden- und Furfurylidenacetessigäthers; ersterer schmilzt bei  $59 - 60^\circ$ , letzterer bei  $62^\circ$ .



Schmidt's abweichende Zahlen sind mir ganz unerklärlich, da weder die Reinigung des Körpers noch seine Analyse irgend welche Schwierigkeit bietet.

Das Dibenzylidenacetone ist übrigens nur ein Nebenprodukt der Reaktion; das Hauptprodukt derselben, Monobenzylidenacetone, hat Schmidt seltsamer Weise ganz übersehen. Wie schon erwähnt, scheidet sich zugleich mit dem festen Produkte immer ein gelbliches Oel ab und dasselbe entsteht fast ausschliesslich, wenn man die Mischung, ohne sie zu erwärmen, zwei bis drei Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt. Man braucht nur mit Aether auszusütteln, die Lösung über Chlorcalcium zu trocknen und nach Abdestilliren des Aethers im Vacuum zu fraktioniren, um die Monoverbindung sofort im Zustande vollkommenster Reinheit zu erhalten; die Ausbeute ist eine ganz vorzügliche und beträgt etwa 85 pCt. vom Gewichte des angewandten Benzaldehyds.

Durch fortgesetzte Einwirkung von Benzaldehyd und verdünnter Natronlauge kann man das Monoderivat leicht in das Dibenzylidenprodukt überführen. Löst man ersteres zu etwa 7 Theilen in einem Gemisch von 150 Theilen Alkohol und 200 Theilen Wasser und fügt hierzu noch 5 Theile Benzaldehyd und 20 Theile 10 procentiger Natronlauge, so trübt sich die Flüssigkeit momentan milchig und ist nach einigen Stunden in einen dicken, voluminösen, gelblichen Krystallbrei von Dibenzylidenacetone umgewandelt. Die Umsetzung verläuft geradezu quantitativ und sie erscheint namentlich deshalb von Interesse, weil sie gestattet, successive zwei verschiedene Aldehydradikale in das Acetone einzuführen. So erhält man durch Einwirkung von Furfurol auf Monobenzylidenacetone unter ähnlichen Verhältnissen ein Benzyliden-Furfuryliden-Acetone, dessen Beschreibung ich einer späteren Mittheilung vorbehalte.

Die Einwirkung wässriger Alkalien auf Gemische von Aldehyden und Ketonen unterscheidet sich also in nichts von der anderer condensirenden Agentien. Beobachtungen über die condensirende Wirkung alkalischer Lösungen lagen übrigens schon früher vor; so fand Heintz<sup>1)</sup>, dass sich Acetone in Berührung mit 19 procentiger Kalilauge in Mesityloxyd und Phoron umwandelt. Von Interesse allerdings ist, wie auch Schmidt hervorhebt, dass selbst in so ausserordentlicher Verdünnung die Umsetzung so rasch und vollständig von Statten geht.

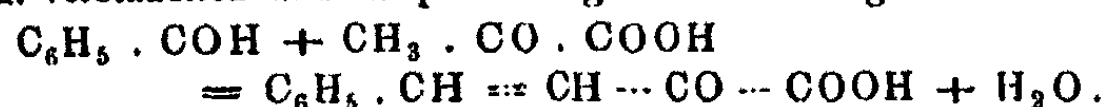
<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 196, 118.

460. I. Claisen und A. Claparède: Ueber eine neue  
Bildungsweise der Cinnamylameisensäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 1. November.)

Die Cinnamylameisensäure  $C_6H_5 \cdot C_2H_2 \cdot CO \cdot COOH$ , die der Eine von uns in Gemeinschaft mit Antweiler<sup>1)</sup> aus Cinnamylcyanid erhielt, lässt sich, wie wir neuerdings gefunden haben, sehr leicht durch Einwirkung von Salzsäure auf ein Gemisch von Benzaldehyd und Brenztraubensäure darstellen. Der Vorgang ist leicht verständlich und entspricht folgender Gleichung:



Um die Säure auf diesem Wege darzustellen, sättigt man das Gemisch (1 Molekül Benzaldehyd auf 1 Molekül Brenztraubensäure enthaltend) unter starker Abkühlung mit Salzsäuregas und lässt es einige Tage gut verstopft stehen. Das schliesslich sehr dickflüssige und bräunlich gefärbte Produkt wird mit Eiswasser übergossen und die Säure durch vorsichtiges Zufügen von Natriumcarbonat in Lösung gebracht. Die anfangs ziemlich klare Lösung trübt sich nach längerem Stehen, indem sich ein gelblicher, gelatinöser, in Aether und Alkalicarbonaten unlöslicher Niederschlag abscheidet. Die hiervon abfiltrirte Salzlösung wird zunächst, zur Entfernung etwa noch gelösten Benzaldehyds, mit Aether ausgeschüttelt; darauf versetzt man mit Salzsäure, wobei sich die Säure theilweise als hellgelbes Oel am Boden abscheidet. Man nimmt sie mit Aether auf, trocknet die ätherische Lösung mit Chlorcalcium und lässt sie verdunsten; es hinterbleibt ein dickes, stark sauer reagirendes Oel, das im Exsiccator allmählich zu einer hellgelblichen, gummiartigen und in Wasser wenig löslichen Masse eintrocknet. Dieselben unerquicklichen Eigenschaften zeigt, wie wir früher angaben, auch die Cinnamylameisensäure.

Da die Säure an sich wenig Interesse bietet, haben wir sie nicht näher untersucht und uns damit begnügt, durch Analyse des Silbersalzes ihre Zusammensetzung festzustellen. Die Salze sind, mit Ausnahme der Alkalien, fast alle in Wasser schwer oder unlöslich; selbst Calcium- und Baryumchlorid bewirken in einer Lösung des Ammoniaksalzes weisse, erst in der Siedhitze allmählich sich lösende Niederschläge; Bleiacetat giebt eine weisse, Kupfersulfat eine blaugrüne, Eisenchlorid eine hellbräunlichgelbliche Fällung; nur mit Quecksilberchlorid entsteht kein Niederschlag. Auf Zusatz von Silbernitrat zu der Lösung des Ammoniaksalzes fällt ein gelblich weisses, selbst

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 2123.

in siedendem Wasser schwer lösliches Silbersalz, dessen Silbergehalt mit dem des cinnamylameisensauren Silbers übereinstimmte:

	Berechnet	Gefunden
$C_{10}H_7O_3$	61.84	— pCt.
Ag	38.16	38.23. -

Im Allgemeinen scheint die Säure wenig beständig zu sein. Die Lösungen der Alkalisalze trüben sich schon in der Kälte bei längerem Stehen und lassen deutlich den Geruch nach Benzaldehyd hervortreten. Schon früher erwähnten wir, dass bei der Darstellung der Cinnamylameisensäure, speciell beim Erwärmen des Amids mit verdünnten Alkalien stets ein Geruch nach aromatischen Aldehyden sich bemerkbar mache, den wir damals einem partiellen Zerfallen der Salze in Zimmtaldehyd und Alkalicarbonat zuschrieben, der aber thatsächlich wohl nur durch eine theilweise Spaltung der Säure in Bittermandelöl und Brenztraubensäure bedingt war.

#### 461. L. Claisen: Zur Kenntniss des Benzoylbromids.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 1. November.)

Bezüglich des Benzoylbromids liegen nur wenige Angaben vor. Nach Liebig und Wöhler<sup>1)</sup> entsteht es als weiche, bräunliche, leicht schmelzbare, blätterig krystallinische Masse beim Vermischen von Brom und Benzaldehyd. Später erhielt es Paternò<sup>2)</sup> zugleich mit Benzaldehyd und Aethyl- und Benzylbromid bei der Einwirkung von Brom auf Aethylbenzyläther; nach seiner Beschreibung ist es eine weisse, blätterige Krystallmasse, die bei 80° schmilzt und bei 220—250° unter partieller Zersetzung siedet. Auch durch Destillation von Chlorbenzoyl über Bromkalium soll sich, wie manche Lehrbücher angeben, das Bromid darstellen lassen.

Keine einzige dieser Angaben ist richtig. Beim Destilliren von Benzoylchlorid über Bromkalium bildet sich keine Spur des Bromids; in dem Destillat ist, wie man sich durch Siedepunkts- und Halogenbestimmung leicht überzeugen kann, nur unverändertes Benzoylchlorid enthalten. Als ebenso unrichtig erweisen sich auch die von Liebig und Wöhler und von Paternò gemachten Angaben, wenigstens bezüglich der Zusammensetzung des von ihnen erhaltenen Produktes; dasselbe ist gar kein Benzoylbromid, sondern eine Doppelverbindung von diesem mit Benzaldehyd, die, wie ich im Folgenden zeigen werde,

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 8, 266.

<sup>2)</sup> Gazz. chim. ital. I, 586.

viel leichter und reiner durch direkte Vereinigung des Aldehyds mit dem Bromid erhalten werden kann.

Da somit das Benzoylbromid auf den bisher angegebenen Wegen nicht zu erhalten ist, versuchte ich es auf andere Weise, zunächst durch Einwirkung von Phosphorpentabromid auf Benzoësäure darzustellen.

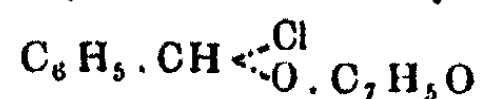
Die Umsetzung verläuft indess ziemlich träge, und erst nach längerem Erwärmen erhält man eine von freiem Brom tief dunkelroth gefärbte, hauptsächlich bei 200—220° siedende Flüssigkeit, ein Gemisch von Phosphoroxybromid und Benzoylbromid, die sich wegen ihrer naheliegenden Siedepunkte nicht vollständig von einander trennen lassen. Viel leichter lässt sich der Körper mittelst Phosphortribromid nach folgendem Verfahren bereiten. Vorher geschmolzene und dann fein gepulverte Benzoësäure (3 Mol.) wird mit Phosphortribromid (2 Mol.) übergossen und das Gemisch am Rückflusskühler erwärmt; nach Auflösung der Benzoësäure erfolgt eine gelinde, leicht zu regulirende Reaktion, während deren Ströme von Bromwasserstoff entweichen und phosphorige Säure als gallertartige Masse sich abscheidet. Nach etwa viertelstündigem Erwärmen destillirt man ab, zweckmässig im Vacuum, um Zersetzung der rückständigen, phosphorigen Säure zu vermeiden. Das Destillat, bei gewöhnlichem Druck rektificirt, lässt zunächst etwas Phosphortribromid, dann als Hauptfraktion eine bei 210—220° siedende, farblose Flüssigkeit übergehen, aus der man durch nochmaliges Destilliren reichliche Mengen reinen, bei 217—220° siedenden Benzoylbromids erhält. Aus 500 g Benzoësäure konnten nach diesem Verfahren gegen 400 g Bromid (Sdp. 215—220°) gewonnen werden.

Die Analyse ergab folgende, mit der Formel  $C_7H_5O.Br$  übereinstimmenden Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
C	45.41	45.60 pCt.
H	2.70	2.93 -
Br	43.24	43.49 -

Das Benzoylbromid ist eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit, die ohne Zersetzung bei 218—219° (Thermometer ganz in Dampf) siedet und ein spezifisches Gewicht von 1.5700 (bei 15°) besitzt. Bei starkem Abkühlen (—24°) erstarrt es zu einer kompakten, weissen, prismatisch-krystallinischen Masse, deren Schmelzpunkt nicht weit unter 0° zu liegen scheint, da nach mehrstündigem Stehen in Eiswasser nur ein geringer Antheil geschmolzen war. In seinem Verhalten gleicht es dem Benzoylchlorid, ist aber zersetzlicher und raucht stärker an der Luft wie dieses; mit dem gleichen Volumen Alkohol vermischt, geräth es bald in lebhaftes Sieden, während Benzoylchlorid unter diesen Verhältnissen nur eine ganz gelinde Erwärmung hervorruft.

Aus diesen Angaben ergibt sich die völlige Verschiedenheit dieses Körpers von dem Liebig-Wöhler'schen und Paternò'schen „Benzoylbromid“, und in der That zeigten mehrere Analysen sowohl des aus Benzaldehyd, wie aus Aethylbenzyläther dargestellten, übrigens schwer rein zu erhaltenden Produktes, dass dessen Bromgehalt bedeutend (fast um die Hälfte) niedriger war, wie der des wirklichen Benzoylbromids. Zur richtigen Erkenntniss seiner Zusammensetzung führte mich endlich eine Notiz von Laurent und Gerhardt<sup>1)</sup>, wonach bei der Einwirkung von Chlor auf Benzaldehyd nicht stets direkt Benzoylchlorid, sondern bisweilen als intermediäres Produkt ein Körper  $C_{14}H_{11}ClO_2$ , offenbar ein Benzylidenchlorobenzoat:



erhalten wird. Bei analoger Zusammensetzung des festen, bromhaltigen Produktes sollte sich dieses dann wohl durch direkte Vereinigung von Benzaldehyd und Benzoylbromid darstellen lassen. In der That braucht man nur äquivalente Mengen beider Substanzen zu vermischen und in einer verschlossenen Flasche stehen zu lassen, so findet bald merkliche, bis zu etwa 40° sich steigende Erwärmung statt, dann scheiden sich an den Wandungen schöne, klare, flächenreiche Krystalle ab, und nach einigen Tagen ist das Ganze zu einer kompakten, keine Spur von Oel mehr einschliessenden Krystallmasse erstarrt. Die Brombestimmung des vorher aus Petroläther umkrystallisirten Produktes zeigte, dass in der That die erwartete Doppelverbindung  $C_{14}H_{11}BrO_2$  entstanden war.

Aus siedendem Petroläther umkrystallisirt, bildet dieses Benzylidenbrombenzoat schöne, farb- und geruchlose, dicktafelige und kurzprismatische, bei 69—70° schmelzende Krystalle, die sich in Alkohol, Aether, Eisessig und Chloroform leicht, in Petroläther nur in der Siedhitze lösen. Die Krystalle sind wenig beständig; an der Luft werden sie bald matt, beginnen zu rauchen und nach Benzaldehyd und Benzoylbromid zu riechen, während zugleich der Schmelzpunkt immer höher, schliesslich bis zu 120°, steigt. Selbst im Exsiccator unterliegen sie (wohl durch Oxydation des Benzaldehyds) einer raschen Zersetzung; nur unter einer Schicht Petroläther in gut verschlossenen Flaschen lassen sie sich unverändert aufbewahren. Beim Destilliren spaltet sich der Körper in seine Componenten; er beginnt bei etwa 195° zu sieden, bis 200° geht hauptsächlich Benzaldehyd, von da ab bis 220° wesentlich Benzoylbromid über; nach einiger Zeit erstarrt das Gesamtdestillat wieder zu der festen Doppelverbindung. — Diese Eigenschaften entsprechen im Wesentlichen denen des Paternò-

<sup>1)</sup> Compt. rend. des trav. de Chim. 1850, S. 128.

schen Produktes, dessen etwas höherer Schmelz- und Siedepunkt sich wohl durch partielle Umwandlung in Benzoesäure erklären dürfte. —

Auch mit verschiedenen anderen Aldehyden und Ketonen scheint sich Benzoylbromid leicht zu verbinden, am leichtesten mit Aceton, das mit jenem vermischt bald zu einer festen, krystallinischen Masse erstarrt. Versuche, das Bromid an Körper mit doppelter Kohlenstoffbindung anzulagern, ergaben dagegen ein negatives Resultat; so wurde ein Gemisch von Fumarsäureäther und Benzoylbromid erst einige Stunden auf 100°, nachher auf 160° erhitzt, ohne dass Vereinigung beider Körper stattfand.

**462. Rudolph Müller: Ueber Methyläthyllessigsäure und Oxy-myristinsäure im ätherischen Oel der Früchte von *Angelica Archangelica* L.**

[Mittheilung aus dem Laboratorium des pharmaceutischen Instituts der Universität zu Breslau.]

(Eingegangen am 28. Oktober; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die ätherischen Oele sind in neuerer Zeit vielfach Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen und haben diese Arbeiten wiederholt zu interessanten Resultaten geführt. Während unter den sauerstoffhaltigen Oelen eine grössere Anzahl ihren Sauerstoffgehalt der Anwesenheit von Aldehyden, Säuren, Ketonen oder auch Phenolen verdankt, sind nur in verhältnissmässig wenigen Oelen zusammengesetzte Aether gefunden worden. Das Oel von *Gaultheria procumbens* stand in dieser Richtung lange isolirt, bis im Jahre 1869 Zincke und später van Renesse fanden, dass das ätherische Oel der Früchte von *Heracleum Sphondylium* und *giganteum* und von *Pactinaca sativa* zum grössten Theil aus den Essigsäure- und Buttersäureestern des Hexyl- und Oktylalkohols bestehen. Weitere Untersuchungen von Gutzeit und Möslinger<sup>1)</sup> lehrten, dass auch ihre Methyl- und Aethylester, sowie auch Ester der Caprinsäure bis zu Laurinsäure vorhanden waren.

Unter solchen Umständen lag es nahe in den ätherischen Oelen anderer Umbelliferen ähnliche Verhältnisse vorauszusetzen. Das Vorkommen der Angelica- und Baldriansäure in der Wurzel von *Angelica Archangelica* L. liess die Anwesenheit dieser Säuren oder ihrer Ester auch in dem ätherischen Oel der Früchte vermuthen, welches bisher noch nicht untersucht worden war. Auf Veranlassung und unter Leitung des Professor Poleck trat ich an diese Untersuchung heran

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 177, 844 und 185, 26.

und habe deren Resultate in meiner Inaugural-Dissertation<sup>1)</sup> verwerthet.

Das ätherische Oel dieser Früchte, cr. 1.25 kg, war von dem Hause Gehe & Co. in Dresden in zwei verschiedenen Portionen bezogen, von denen die erstere ein Oel früherer Bereitung, die letztere dagegen frisch destillirt worden war.

Das ältere Oel war braun, etwas dickflüssig und besass das spec. Gewicht 0.9086, während das frisch destillirte Oel von bernsteingelber Farbe, dünnflüssiger war und ein spec. Gewicht von 0.8549 bei 15° C. besass. Dieses letztere Oel lenkte in 200 mm langem Robre den polarisirten Lichtstrahl 46° nach rechts ab, sein mit Hilfe des Abbé'schen Refraktometers bestimmtes Lichtbrechungsvermögen war 1.4855. Beide Oele reagirten schwach sauer und waren sauerstoffhaltig. Das ältere Oel enthielt im Mittel mehrerer Analysen 5 pCt., das frisch destillirte 10 pCt. Sauerstoff. Es stellte sich jedoch bei der weiteren Untersuchung und Trennung der näheren Bestandtheile des Oels heraus, dass das frisch destillirte Oel reicher an dem sauerstoffhaltigen Bestandtheil, während das ältere Oel ärmer daran war, aber das bei der Temperatur von 170° erhaltene Destillat eine ungleich sauerstoffreichere Verbindung enthielt, wodurch sich die Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs unzweifelhaft documentirte, welche sich auch in der dickflüssigen Beschaffenheit des Oels, der beginnenden Verharzung aussprach.

Bei der fraktionirten Destillation, der Behandlung mit Kaliumhydroxyd u. s. w., verhielten beide Sendungen sich ziemlich gleich, bemerkenswerthe Unterschiede waren wenigstens nicht zu constatiren.

Die fraktionirte Destillation führte bezüglich der Trennung des sauerstofffreien Bestandtheils von dem sauerstoffhaltigen des Oels nicht zum Ziel. Von den zehn Fraktionen des frisch bereiteten Oels waren die grössten Mengen überdestillirt zwischen 176—280°, und zwar 9 pCt. bei 174—176°, 22 pCt. bei 176—178°, 16 pCt. bei 178—182°, 19 pCt. bei 182—200°, 15 pCt. zwischen 240—280°, 1.6 pCt. bei 300°, wobei das Oel sich zu zersetzen begann und 11 pCt. eines theerartigen Rückstandes zurückliess. Bei einer wiederholten Fraktionirung des zwischen 174—182° übergegangenen Destillats wurden acht Fraktionen aufgefangen, von denen die drei ersten schwach sauer reagirten, die weiteren fünf neutral, alle Fraktionen aber sauerstoffhaltig waren, wie aus der Analyse jeder einzelnen Fraktion hervorging. Der Sauerstoffgehalt schwankte zwischen 4.5 und 7.86 pCt. Unter solchen Umständen konnte von einer Trennung der näheren Bestandtheile des Oels durch fraktionirte Destillation nicht die Rede sein.

<sup>1)</sup> Inaugural-Dissertation, Breslau 1880.

Dagegen wurde diese Trennung durch mehrtägiges Erhitzen sämtlicher Fraktionen mit alkoholischer Kalilösung im Wasserbade mit Rückflusskühler ermöglicht. Nach vollendeter Einwirkung wurde Kohlensäure eingeleitet, der Alkohol zum grössten Theile abdestillirt, der Destillationsrückstand mit Wasser tüchtig durchgeschüttelt und dann das aufschwimmende Oel, ein Terpen, durch einen Scheidetrichter von der wässrigen Lösung getrennt. Letztere wurde zur Trockne verdampft, das trockne Salz mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, wobei ein unverkennbarer Geruch nach Baldriansäure auftrat, und die Säure durch Wasserdämpfe überdestillirt.

Die reine Säure war eine farblos-ölige Flüssigkeit von stark saurer Reaktion und an Baldriansäure erinnerndem Geruch. Sie löste sich wenig in Wasser und blieb auch in einer Kältemischung flüssig. Bei der geringen Menge von wenigen Grammen konnte der Siedepunkt nicht mit Sicherheit bestimmt werden, er schien zwischen 170—176° zu liegen.

Die Analyse der freien Säure verschiedener Bereitung, ihres Silber- und Barytsalzes liess keinen Zweifel, dass eine Säure von der Zusammensetzung der Baldriansäure vorlag.

0.2984 g Säure gaben 0.2682 g Wasser und 0.6254 g Kohlensäure.

0.3847 g Säure anderer Bereitung gaben 0.3304 g Wasser und 0.7921 g Kohlensäure.

In 100 Theilen daher:

	I	II	Berechnet auf Baldriansäure $C_5H_{10}O_2$
C	57.16	56.15	59.01 pCt.
H	9.99	9.54	9.80 -
O	32.85	34.31	31.19 -

Die vorstehenden Zahlen lassen erkennen, dass die zur Analyse verwandte Säure nicht reine Baldriansäure, sondern ein Gemisch dieser mit veränderlichen Mengen ihres Hydrats ist, im ersteren Falle ein Gemisch von 5 Molekülen  $C_5H_{10}O_2$  und ein Molekül  $C_5H_{10}O_2 + H_2O$ , welches in 100 Theilen enthält:

C	57.14 pCt.
H	9.84 -
O	33.02 -

Die Säure der zweiten Analyse entspricht einem Gemisch von drei Molekülen  $C_5H_{10}O_2$  und einem Molekül  $C_5H_{10}O_2 + H_2O$ .

Zur Darstellung des Silbersalzes wurde die Säure mit Natriumcarbonat übersättigt, die Lösung verdampft und der trockne Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen. Nach Entfernung des Alkohols durch Destillation wurde die wässrige Lösung des reinen Natronsalzes mit Silbernitrat gefällt.



Der zuerst flockige, nach kurzer Zeit körnige Niederschlag erschien nach dem Auswaschen und Trocknen bei Abschluss des Lichtes als ein blendend weisses Pulver.

- 1) 0.3517 g Silbersalz gaben 0.1489 g H<sub>2</sub>O und 0.3881 g CO<sub>2</sub>.
- 2) 0.3324 g gaben 0.1734 g Ag.
- 3) 0.2225 g - 0.1148 g -
- 4) 0.2184 g - 0.1125 g -

Hieraus ergibt sich nachstehende Zusammensetzung:

	Gefunden				Berechnet für C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> AgO <sub>3</sub>
	1.	2.	3.	4.	
C	30.09	—	—	—	28.70 pCt.
H	4.70	—	—	—	4.30 -
O	—	—	—	—	15.33 -
Ag	—	52.17	51.60	51.51	51.67 -

Das Baryumsalz wurde direkt durch Sättigung der freien Säure mit Barytwasser erhalten. Es bildete nach dem Abdampfen und Trocknen im Exsiccator eine gummöse Masse, welche auch nach wochenlangem Stehen über Schwefelsäure keine Spur einer Krystallisation erkennen liess. Dieses eigenthümliche Verhalten war um so auffallender, als keine Baryumverbindung der drei bekannteren Baldriansäuren, der normalen, der Isopropylelessigsäure und der Trimethylelessigsäure demselben entsprach.

Dagegen war früher bereits durch Schmidt und Berendes <sup>1)</sup> nachgewiesen worden, dass das Baryumsalz der durch Reduktion der Methylcrotonsäure erhaltenen Baldriansäure ein amorphes Baryumsalz gebe. Die gleichen Angaben über die amorphe Baryumverbindung der isomeren Methyläthylelessigsäure machte später Sauer <sup>2)</sup> und in neuester Zeit Schmidt <sup>3)</sup> bezüglich des nicht krystallisirbaren Baryumsalzes der aus Angelicasäure erhaltenen Baldriansäure, deren Identität mit der Methyläthylelessigsäure er gleichzeitig nachwies.

Die Uebereinstimmung dieser Angaben mit dem Verhalten der hier in Frage stehenden Baryumverbindung lassen es gerechtfertigt

erscheinen, sie als das Salz der Methyläthylelessigsäure

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{C}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{CH} \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$$

anzusprechen.

0.7930 g des bei 110° getrockneten Baryumsalzes gaben 0.4621 g BaCO<sub>3</sub>.

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

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 188, 257.

<sup>3)</sup> Schmidt, Beiträge zur Kenntniss der Methylcrotonsäure und Angelicasäure, Festschrift der Naturforschenden Gesellschaft zu Halle 1879.

Dies entspricht:

	Gefunden	Berechnet auf $(C_5H_8O_2)_2Ba$
Ba	40.52	40.41 pCt.

Die Arbeiten der genannten Forscher geben gleichzeitig eine Erklärung des auffälligen Fehlens der Angelicasäure in dem ätherischen Oel der Früchte von *Angelica Archangelica*, während diese Säure schon 1842 von Bucher aus der Wurzel dieser Pflanze dargestellt wurde. Später zeigte Demarcay<sup>1)</sup> den leichten Uebergang dieser Säure in die isomere Methylerotonsäure und in neuerer Zeit Schmidt die Ueberführung der letzteren Säure in Methyläthyllessigsäure.

Diese Verhältnisse stellen die nahen Beziehungen der Angelicasäure zur Methyläthyllessigsäure ausser Zweifel und erklären das interessante Vorkommen dieser letzteren Säure in den Früchten der *Angelica Archangelica*, während alle Versuche, Angelicasäure darin nachzuweisen, resultatlos verliefen. Die saure Reaktion des Oels scheint darauf zu deuten, dass die Methyläthyllessigsäure im freien Zustande darin enthalten ist.

#### Feste, nicht flüchtige Säure.

Die schwer und die nicht flüchtigen Rückstände von der fraktionirten Destillation des Angelicaöls wurden mit alkoholischer Kalilösung behandelt. Nach mehrtägiger Einwirkung wurde Kohlensäure eingeleitet, der Alkohol abdestillirt und der trockne, braune Rückstand mit warmem Wasser aufgenommen. Nach Uebersättigung dieser Lösung mit verdünnter Schwefelsäure schied sich nach dem Erkalten auf der Oberfläche eine feste Masse ab. Durch wiederholtes Auflösen in Natriumcarbonatlösung, Abscheiden durch Schwefelsäure und oft wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol wurde diese Substanz in reinem Zustande erhalten.

Diese Säure krystallisirt in weissen, perlmutterglänzenden Blättchen, welche bei 51° C. schmelzen, in Wasser unlöslich sind, sich aber leicht in Alkohol lösen und in dieser Lösung sauer reagiren.

Es wurden Säuren verschiedener Darstellung aus älterem und frisch destillirtem Oele im Sauerstoffstrom verbrannt.

- 1) 0.151 g gaben 0.162 g H<sub>2</sub>O und 0.3806 g CO<sub>2</sub>.
- 2) 0.2054 g - 0.2207 g - - 0.5211 g -
- 3) 0.1141 g - 0.1204 g - - 0.2878 g -
- 4) 0.1112 g - 0.1164 g - - 0.2799 g -

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel C<sub>14</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub>.

<sup>1)</sup> Compt. rend. 88, 906.

In 100 Theilen gefunden:

	Gefunden				Berechnet für $C_{14}H_{28}O_3$
	1.	2.	3.	4.	
C	68.74	69.17	68.80	68.67	68.85 pCt.
H	11.92	11.94	11.72	11.63	11.48 -
O	19.34	18.89	19.48	19.70	19.67 -
	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00 pCt.

Eine Säure von der empirischen Formel  $C_{14}H_{28}O_3$  entspricht einem Gliede der Milchsäurereihe und zwar der bis jetzt nicht bekannten Oxymyristinsäure.

Durch die Untersuchung der Salze und des Benzoylderivates wurde diese Voraussetzung bestätigt und die Säure als eine einbasische, zweiatomige Säure charakterisirt.

Das Kaliumsalz wurde durch Sättigung der freien Säure mit alkoholischem Kali und wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol in warzenförmigen Aggregaten erhalten.

Das Salz löste sich etwas schwer in kaltem, dagegen sehr leicht in heissem Wasser. Die Lösung reagirte neutral, schäumte beim Schütteln, machte die Haut schlüpfrig und erstarrte bei einer gewissen Concentration zu einer Gallerte. Durch Kochsalz und Kaliumcarbonat wurde das Salz aus seiner Lösung gefällt, es verhielt sich also ganz wie eine Seife. Die Lösung wurde gefällt durch Calcium-, Baryum-, Zink-, Blei-, Silber-, Kupfer-, Quecksilber- und Eisensalze.

1) 0.2148 g des Salzes verloren bei  $110^{\circ}C$ . 0.012 g  $H_2O$ .

2) 0.2148 g gaben 0.0642 g Kaliumsulfat.

Es entspricht dies der Zusammensetzung  $C_{14}H_{27}KO_3 + H_2O$ .

	Gefunden	Berechnet
$H_2O$	5.99	5.59 pCt.
K	13.02	13.43 -

Das Silbersalz wurde durch Fällung des Kaliumsalzes mit einer Lösung von Silbernitrat als ein weisser, voluminöser Niederschlag erhalten, welcher sich am Licht bald schwärzte. Das Salz wurde bei Ausschluss des Lichtes im Exsiccator bis zum constanten Gewicht getrocknet.

1) 0.6132 g Silbersalz gaben 0.1878 g Ag.

2) 0.2885 g - - 0.0855 g Ag.

3) 0.4350 g - - 0.3101 g  $H_2O$  u. 0.7601 g  $CO_2$ .

	Gefunden			Berechnet auf $C_{14}H_{27}AgO_3$
	1.	2.	3.	
C	—	—	47.65	47.86 pCt.
H	—	—	7.92	7.69 -
O	—	—	—	13.67 -
Ag	30.62	29.64	—	30.76 -

Das Calciumsalz wurde durch Fällen des Kaliumsalzes mit Chlorcalcium als ein weisser, voluminöser Niederschlag erhalten, welcher in kaltem Wasser merklich, in heissem Wasser völlig löslich ist und sich beim Erkalten aus dieser Lösung in mikroskopischen, zu Nadeln vereinigten Büscheln ausscheidet.

0.1528 g des bei 110° getrockneten Salzes gaben 0.0165 g CaO.

	Gefunden	Berechnet auf $(C_{14}H_{27}O_3)_2Ca$
Ca	7.60	7.72 pCt.

Das Baryumsalz wurde in analoger Weise als ein weisser, flockiger, in kaltem und heissem Wasser schwer löslicher Niederschlag erhalten.

0.5785 g des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0.1762 BaCO<sub>3</sub>.

	Gefunden	Berechnet auf $(C_{14}H_{27}O_3)_2Ba$
Ba	21.62	21.99 pCt.

Das Bleisalz wurde aus dem Kaliumsalz durch normales Bleiacetat als ein weisser, flockiger, in heissem Wasser schwer, in kaltem Wasser unlöslicher Niederschlag gefällt.

0.5237 g des bei 110° getrockneten Salzes lieferten 0.2327 g PbSO<sub>4</sub>.

	Gefunden	Berechnet auf $(C_{14}H_{27}O_3)_2Pb$
Pb	30.55	29.87 pCt.

Das Kupfersalz, durch Zersetzung des Kaliumsalzes durch Kupfersulfat erhalten, ist ein grüner, voluminöser, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

0.5467 g des Salzes gaben 0.073 g CuO.

	Gefunden	Berechnet auf $(C_{14}H_{27}O_3)_2Cu$
Cu	10.66	11.53 pCt.

Hier trat beim Glühen durch Herausspritzen ein kleiner Verlust ein.

Die sämtlichen Analysen der Salze dieser Säure lassen keinen Zweifel bezüglich ihrer Basicität. Die Einführung der Benzoylgruppe in ihre Molekel stellt diese Säure in die Milchsäurereihe.

2.5 g der Säure wurden mit der berechneten Menge Benzoylchlorid eingeschmolzen und im Wasserbade einige Stunden erhitzt. Die Säure schmolz mit dem Benzoylchlorid zu einer anfangs nur gelben, bei längerer Einwirkung jedoch dunkel gefärbten Flüssigkeit, während sich gleichzeitig Gasblasen entwickelten. Beim Öffnen der Röhre entwich unter hohem Druck Salzsäure, der Rückstand war rehbraun und krystallinisch. Er war in kaltem Alkohol fast unlöslich und löste sich auch in heissem Alkohol schwer. Beim Erkalten

schied sich die neue Säure in Gestalt kleiner, weisser Blättchen aus, welche durch mehrfaches Umkrystallisiren völlig rein erhalten wurden. Ihr Schmelzpunkt liegt bei  $68^{\circ}$  C., sie reagirt in alkoholischer Lösung stark sauer.

- 1) 0.2068 g der Säure gaben 0.1857 g  $H_2O$  u. 0.5463 g  $CO_2$ .  
 2) 0.1715 g - - - 0.1567 g  $H_2O$  u. 0.4571 g  $CO_2$ .

	Gefunden		Berechnet auf $C_{21}H_{32}O_4$
	1.	2.	
C	72.41	72.05	72.67 pCt.
H	9.19	9.97	10.14 -
O	18.39	17.98	17.19 -

Der Rest der Säure wurde in schwach alkoholischer Lösung durch Natriumcarbonat in das Natronsalz übergeführt. Beim Abdampfen schied es sich in weissen Flocken auf der wässrigen, überschüssiges Natriumcarbonat enthaltenden Lösung ab. Durch Abwaschen mit kaltem Wasser und Lösen in heissem, absoluten Alkohol wurde es gereinigt. Die Lösung war neutral. Silbernitrat fällte daraus einen weissen, am Licht sich schwärzenden Niederschlag. Er wurde bei Ausschluss des Lichts im Exsiccator bis zum constanten Gewicht getrocknet.

0.1728 g des Silbersalzes gaben 0.040 g Ag.

	Gefunden	Berechnet
		auf $C_{14}H_{26}(C_6H_5CO)AgO_3$
Ag	23.19	23.73 pCt.

Mangel an weiterem Untersuchungsmaterial, welches bei der Reinigung der festen Säure sich sehr vermindert hatte, gestattete keine weiteren Analysen. Doch geht aus der Entstehung und der Zusammensetzung der Säure und ihres Silbersalzes zweifellos hervor, dass hier Benzoyloxymyristinsäure,  $C_{13}H_{26}(C_6H_5CO)O_3$ , vorliegt und dass daher die feste Säure des Angelikaöls als ein Glied der Milchsäurereihe und zwar als das bisher unbekannte, jetzt höchste Glied dieser Reihe anzusehen ist. Ob die Säure frei oder gebunden in dem Oel vorhanden ist, muss vorläufig unentschieden bleiben, da die Kostbarkeit des *Oleum Angelicae* — es war bereits mehr als ein Kilogramm verbraucht worden — die Fortsetzung der Arbeit zur Zeit hinderte.

#### Der sauerstofffreie Bestandtheil des Oels.

Das den grössten Theil der Substanz des Oels bildende Terpen war im reinen Zustande eine farblose, neutrale Flüssigkeit von citronenähnlichem Geruch und einem specifischen Gewicht von 0.8487. Sie besass ein Brechungsvermögen von 1.481 und einen Siedepunkt von  $172.5^{\circ}$  C.

Die Zusammensetzung und Molekulargröße entsprach der Formel  $C_{10}H_{16}$ .

	Gefunden			Berechnet
	1.	2.	3.	
C	87.40	87.86	87.40	88.23 pCt.
H	11.97	11.79	12.11	11.77 -

Die gefundene Dampfdichte betrug 63.9, welche allerdings die berechnete Zahl 68 nicht erreicht, jedoch über das Molekulargewicht des Terpens nicht in Zweifel lässt.

Die Versuche zur Darstellung eines Terpenhydrats und einer salzsauren Verbindung von constanter Zusammensetzung verliefen resultatlos.

Dagegen repräsentirte das Terpen unter gleichzeitiger Oxydation einen kräftigen Ozonträger. In einer nicht ganz gefüllten und mit einem Kork verschlossenen Flasche längere Zeit dem Licht ausgesetzt, hatte es eine stark saure Reaktion angenommen und zeigte alle Reaktionen eines kräftig ozonisirten Terpentins, während der Kork völlig gebleicht war. Zur Identificirung wurde die entstandene Säure durch anhaltendes und wiederholtes Schütteln mit Wasser in dieses und durch Behandeln mit Bleihydroxyd in das Bleisalz übergeführt. Nach dem Abdampfen entstanden stark glänzende, spiessige, etwas gelb gefärbte Krystalle, welche alle Eigenschaften des ameisensauren Bleis besaßen. Sie waren in Wasser schwer löslich, entwickelten mit concentrirter Schwefelsäure Kohlenoxyd und mit Alkohol und Schwefelsäure den charakteristischen Geruch des Ameisensäureäthylesters.

0.2555 g des nicht völlig reinen Bleisalzes lieferten 0.1876 g PbO. Dies entspricht:

	Gefunden	Berechnet
Pb	68.14	69.69 pCt.

Der gefundene Bleigehalt ist zwar etwas niedriger als der berechnete, doch bestätigt er lediglich die schon aus den Reaktionen hervorgehende Identität des Salzes mit dem ameisensauren Blei.

Die Oxydation des Terpens mit Salpetersäure und mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure wurde zwar in Angriff genommen und schien einen analogen Verlauf zu nehmen, wie beim Terpentins, doch musste aus verschiedenen Gründen die Untersuchung der Oxydationsprodukte auf eine spätere Zeit verschoben werden.

Breslau, Laboratorium des Professor Poleck.

463. Bruno Grosser: Ueber das ätherische Oel der Früchte von *Coriandrum sativum*.

Mittheilung aus dem pharmaceutischen Institut der Universität zu Breslau.

(Eingegangen am 28. October; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das ätherische Oel der Früchte von *Coriandrum sativum*, dessen Untersuchung ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. Poleck im Laboratorium des pharmaceutischen Instituts der Universität Breslau ausführte, gehört nach den bisher darüber veröffentlichten Untersuchungen der Gruppe der Terpenhydrate an.

Es ist zuerst von Trommsdorff<sup>1)</sup>, dessen Abhandlung mir leider nicht zugänglich war, und dann, und zwar im Jahre 1852 von A. Kawalier<sup>2)</sup> untersucht worden.

Das specifische Gewicht des von K. untersuchten Oels war bei 14° R. 0.871, der Siedepunkt 150°.

Das über Chlorcalcium getrocknete Oel gab in zwei Analysen

	I.	II.
C	77.62	78.01 pCt.
H	11.64	11.69 -

Dann wurde das Oel bei einer Temperatur, bei der es nicht zum Sieden kam, abgedunstet; der zuletzt übergehende Theil wurde analysirt und gefunden

C	77.73 pCt.
H	11.63 -

und daraus die Formel  $C_{10}H_{18}O$  abgeleitet.

Ein aus einer anderen Quantität Coriander mit Wasserdämpfen destillirtes Oel gab bei der gleichen Behandlungsweise vor (I) und nach (II) der nochmaligen Destillation bei der Analyse die Zahlen:

	I.	II.
C	85.67	85.47 pCt.
H	11.58	11.59 -

wonach es der Formel  $C_{40}H_{66}O = 4(C_{10}H_{16})H_2O$  entspricht.

Ausserdem erhielt Kawalier durch Einwirkung von Salzsäuregas auf durch Eis gekühltes Oel eine flüssige Chlorwasserstoffverbindung, der er die Formel  $C_{10}H_{17}Cl_4O = 4(C_{10}H_{16}HCl)H_2O$  giebt.

Durch wiederholte Destillation des Corianderöls über Phosphorsäureanhydrid wurde ein widerlich riechendes Terpen erhalten.

Dies sind die Originalangaben Kawalier's.

<sup>1)</sup> Trommsdorff, Arch. d. Ph. 2., Bd. 2, 114,

<sup>2)</sup> Ph. Centralbl. 1852, 746. — Journ. f. pr. Ch., Bd. 58, 226. — Arch. d. Ph., Bd. CXIII (CXXIII). 178. — Sitz.-Ber. d. Kais. Academie d. Wissenschaften, Bd. IX.

Nun findet sich im Handwörterbuch der Chemie (2. Aufl.) von v. Fehling unter Bezugnahme auf die Kawalier'sche Arbeit folgende Angabe:

„Das Corianderöl ist ein Gemenge verschiedener Oele, es enthält ein flüchtiges sauerstoffhaltendes und ein weniger flüchtiges sauerstoffarmes, oder wahrscheinlich sauerstofffreies Oel. Das rohe Oel fängt bei 150° an zu sieden, der Siedepunkt bleibt aber nicht constant; zuerst geht ein Oel über, welches der Formel  $C_{10}H_{18}O$  entspricht, also isomer mit dem Borneocamphor, in dem weniger flüchtigen Antheil des Oels fand Kawalier weniger als 3 pCt. Sauerstoff, wonach es der Formel  $C_{40}H_{66}O$  entspricht.“

Kawalier erwähnt dagegen in seiner Arbeit ausdrücklich, dass das zuerst Abgedunstete dieselbe Zusammensetzung wie das zuletzt Abgedunstete hat.

Fraktionirt hat Kawalier überhaupt nicht, sondern die Oele zweier verschiedenen Darstellungen untersucht, denen er allerdings die oben angeführten Formeln giebt.

Die gleiche Angabe, wie in dem Handwörterbuch der Chemie findet sich in dem „Ausführlichen Lehrbuch der organischen Chemie“ von Kolbe, III. Bd. II. Abth. bearbeitet von v. Fehling, jedoch ohne Bezugnahme auf die Kawalier'sche Untersuchung.

Das von mir in Untersuchung genommene Corianderöl, unter Garantie seiner Reinheit von Gehe & Co. in Dresden bezogen, war durch die Zuvorkommenheit genannter Firma auf Ansuchen des Hrn. Prof. Poleck frisch bereitet worden und bestand die Gesamtmenge desselben in 600 g.

Das spezifische Gewicht des Oels betrug bei 15° C. 0.8719, eine Zahl, die mit der von Kawalier ermittelten 0.871 sehr nahe übereinkommt, während Trommsdorff für das von ihm untersuchte Oel ein spezifisches Gewicht von 0.859 angiebt.

Das Oel gab in dem ein Decimeter langen Rohr des Wildschen Polaristrobometers eine Linksdrehung von 80.66°.

Hieraus berechnet sich

bei  $t = 15^{\circ} C.$

$\alpha_D = -92.55^{\circ}.$

Das Brechungsvermögen wurde mit Hilfe des Abbé'schen Refraktometers bestimmt und zu 1.464 gefunden.

Zwei Elementaranalysen des rohen Oels gaben die nachstehenden Resultate:

I. 0.2450 g Substanz gaben 0.7025 g  $CO_2$ , 0.2582 g  $H_2O$

II. 0.3225 g Substanz gaben 0.9248 g  $CO_2$ , 0.3381 g  $H_2O$



	I.	II.
C	78.15	78.21 pCt.
H	11.71	11.65 -

Es sind dies Zahlen, welche mit den von Kawalier für das zuerst untersuchte Oel gefundenen sehr nahe übereinstimmen. Die Angabe Kawalier's, dass das Oel unterhalb seines Siedepunkts sich unzersetzt verflüchtigt, kann ich ebenfalls bestätigen.

Um die von H. v. Fehling<sup>1)</sup> erwähnten, durch fraktionierte Destillation abzuscheidenden Oele zu erlangen, wurde ein Theil des rohen über Chlorcalcium getrockneten Corianderöls der fraktionirten Destillation unterworfen.

Das Sieden begann bei 150° und resultirten neun Fraktionen, von denen zwei, nämlich 165—170° und 190—196° in beträchtlicherer Menge erhalten wurden; aus 100 g Rohöl etwa 25.0 g der Ersteren und 30.0 g der Letzteren.

Die Destillation wurde in vollkommen trocknen Geräthschaften ausgeführt und beim Beginn des Siedens, von 150—170°, die Beobachtung gemacht, dass das Destillat milchig trübe überging, indem eine Abspaltung von Wasser eintrat, während sie über der Temperatur von 170° wieder vollkommen aufhörte.

Die Analyse der Fraktion 190—196° ergab folgende Resultate:

I.	0.4519 g Substanz gaben 1.2962 g CO <sub>2</sub> , 0.4631 g H <sub>2</sub> O
II.	0.4460 g Substanz gaben 1.2745 g CO <sub>2</sub> , 0.4456 g H <sub>2</sub> O
III.	0.3625 g Substanz gaben 1.0362 g CO <sub>2</sub> , 0.2818 g H <sub>2</sub> O

Es folgt hier die Zusammenstellung der Analysen des Rohöls mit denen der Fraktion 190—196°:

	Rohöl		Fraktion 190—196°		
	I.	II.	I.	II.	III.
C	78.15	78.21	78.1	77.9	77.95 pCt.
H	11.71	11.65	11.3	11.6	11.7 -
O	10.14	10.14	10.6	10.5	10.35 -

Diese Zahlen ergeben als einfachsten Ausdruck die Formel C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O, welche verlangt:

C	77.92 pCt.
H	11.69 -
O	10.39 -

Die Analysen des Oels der Fraktion 165—170° ergaben folgende Resultate:

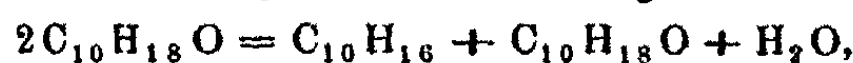
I.	0.2260 g Substanz gaben 0.18785 g C, 0.026977 g H
II.	0.3215 g Substanz gaben 0.2665 g C, 0.03794 g H

<sup>1)</sup> Dessen Handwörterbuch der Chemie.

	Gefunden		Berechnet für $C_{20}H_{34}O$
	I.	II.	
C	83.1	82.88	82.76 pCt.
H	11.93	11.81	11.72 -
O	4.97	5.31	5.56 -

Aus den hier angeführten Daten geht hervor, dass das Corianderöl eine Zusammensetzung besitzt, für welche die Formel  $C_{10}H_{18}O$  der einfachste Ausdruck ist, dass ferner das Corianderöl nur unter  $150^{\circ}$  unzersetzt flüchtig ist, während sich beim Erhitzen über  $150^{\circ}$ , mit beginnendem Sieden, Wasser abspaltet und zwischen  $165$  und  $170^{\circ}$  ein Oel übergeht, dessen Analyse zu der Formel  $C_{20}H_{34}O$  führt; der höher siedende Antheil ( $190 - 196^{\circ}$ ) hat wieder die Zusammensetzung des rohen Oels.

Für die Abspaltung des Wassers sind zwei Fälle möglich. Entweder die Reaktion erfolgt nach der Gleichung



wobei sich annehmen lässt, dass der Siedepunkt der Verbindung  $C_{10}H_{18}O$  durch das entstandene Terpen soweit herabgedrückt wird, dass beide zusammen überdestilliren, oder aber es verläuft die Reaktion in der Weise, dass sich aus zwei Molekülen  $C_{10}H_{16}O$  ein Molekül Wasser abspaltet, indem  $C_{20}H_{34}O$  entsteht



Bevor ich darauf eingehe, welcher von beiden Fällen hier vorliegt, will ich nicht unterlassen zu erwähnen, dass das Verhalten des Corianderöls im direkten Widerspruch zu den v. Fehling'schen Angaben<sup>1)</sup> steht, wonach das Oel einen flüchtigeren sauerstoffreicheren und einen weniger flüchtigen sauerstoffärmeren Antheil enthält, denn gerade der höher siedende Theil ( $190 - 196^{\circ}$ ) ist der an Sauerstoff reichere, während der niedriger siedende den geringeren Sauerstoffgehalt besitzt.

Sodann müsste man, falls das Corianderöl ein Gemenge von  $C_{10}H_{18}O$  mit einer sauerstoffärmeren, resp. sauerstofffreien Verbindung wäre, annehmen, dass das Rohöl, dessen Analyse auch zu der Zusammensetzung  $C_{10}H_{18}O$  führt, trotz des Trocknens über Chlorcalcium noch Wasser enthalten habe, da ja sonst die Kohlenstoffbestimmung im Rohöl wesentlich höher ausgefallen sein würde.

Die Annahme eines Wassergehalts wird aber dadurch hinfällig, dass erst über  $150^{\circ}$  beim Sieden des Oels Wasser auftrat, während etwa vorhandenes fertig gebildetes Wasser, wenn auch nicht bei  $100^{\circ}$ , so doch jedenfalls weit unter  $150^{\circ}$  übergegangen sein müsste.

<sup>1)</sup> Kolbe, Lehrb. Bd. III Abth. II bearb. v. H. v. Fehling. — Fehling, Handwörterbuch der Chemie.

Das Corianderöl sowohl, wie die bei 190—196° siedende Fraktion des Oels lösen sich vollständig und ohne Veränderung in kalter alkoholischer Schwefelsäure, eine Eigenschaft, die sie mit dem von Flawitzky dargestellten Monohydrat des linksdrehenden Terpentins<sup>1)</sup> theilen. — Es wurde eine Mischung von

2 Theilen 90 pCt. Alkohol und  
1 Theil Schwefelsäure spec. Gew. 1.840 auf  
2 Theile Oel angewendet.

Das Oel der Fraktion 165—170° zeigt ein etwas abweichendes Verhalten. — Es löst sich zwar unter den gleichen Bedingungen ebenfalls vollständig klar, aber schon nach wenigen Minuten beginnt eine Trübung der Lösung und beim Stehen scheidet sich nach einigen Stunden eine Oelschicht ab, die sich bei näherer Prüfung als ein Terpen erwies.

Es wurden nun molekulare Mengen von  $C_{10}H_{18}O$  (Frakt. 190 bis 196°) und von dem Terpen  $C_{10}H_{16}$ , das auf dem weiter unten beschriebenen Wege aus Corianderöl dargestellt war, mit einander gemischt und in derselben Weise mit alkoholischer Schwefelsäure behandelt.

Das Gemenge löst sich darin überhaupt nicht klar, indem das Terpen von vornherein ungelöst bleibt, der beste Beweis dafür, dass die Fraktion 165—170° ein Gemenge von  $C_{10}H_{18}O$  und  $C_{10}H_{16}$  nicht sein kann.

Die Annahme, dass hier wirklich eine Verbindung von der Zusammensetzung  $C_{20}H_{34}O$  vorliegt, wird noch weiter unterstützt durch den Umstand, dass bei wiederholter vorsichtiger Destillation der bei weitem grösste Theil zwischen 168 und 170° übergang, der Siedepunkt also ziemlich constant war und dass bei mehreren der weiter unten angeführten Operationen, nämlich der Einwirkung von Essigsäure und beim Spalten der Natriumverbindung des Oels, eine Verbindung von der Zusammensetzung, die der genannten Formel entspricht, und von dem Siedepunkt 170° erhalten wurde.

Ganz neuerdings, nach Abschluss meiner Arbeit, gelangte, ebenfalls von Gehe & Co. in Dresden, eine Quantität Corianderöl in meine Hände, das, von derselben Darstellung stammend, sich von dem zuerst bezogenen Oel durch eine etwas dunklere, mehr gelbliche Färbung unterschied.

Dasselbe zeigte ein etwas geringeres Drehungsvermögen, nämlich  
 $a_D = -88.4$   
und ein spezifisches Gewicht von 0.8720.

<sup>1)</sup> Flawitzky, diese Berichte XII, 2354.

Bei ätherischen Oelen ist man in erster Linie geneigt, die Veränderungen, die sie beim Aufbewahren erleiden, einem Oxydationsprocess zuzuschreiben; die Analysen des Oels führten aber zu Zahlen, welche für den vorliegenden Fall diese Annahme widerlegen.

- I. 0.2855 g Substanz gaben 0.8140 g CO<sub>2</sub>, 0.3025 g H<sub>2</sub>O  
 II. 0.3135 g Substanz gaben 0.8063 g CO<sub>2</sub>, 0.3304 g H<sub>2</sub>O

	Gefunden		Berechnet für C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O
	I.	II.	
C	77.96	77.97	77.92 pCt.
H	11.76	11.71	11.69 -
O	10.28	10.32	10.39 -

Das Oel zeigte gegen alkoholische Schwefelsäure genau das Verhalten des Oels erster Sendung, indem es sich unter den oben angegebenen Bedingungen klar löste, indess zeigte sich schon nach kurzer Zeit eine geringe Trübung der Mischung, so dass man dadurch zu der Annahme gedrängt wird, dass schon beim blossen Aufbewahren des Corianderöls eine geringe Wasserabspaltung eintritt, indem dadurch Spuren der Verbindung C<sub>20</sub>H<sub>34</sub>O gebildet werden.

#### Verhalten des Corianderöls gegen höhere Temperaturen.

Von Kawalier ist festgestellt worden, dass das Corianderöl durch wiederholte Destillation über Phosphorsäureanhydrid unter Wasserabspaltung ein Terpen bildet und diese Angabe wird durch einen Versuch, den Hr. P. Richter, bevor ich die vorliegende Arbeit übernahm, im hiesigen Laboratorium ausführte, bestätigt.

Da das Oel bei der Destillation eine so weitgehende Wasserabspaltung nicht gezeigt hatte, war es interessant zu ermitteln, ob überhaupt durch blosses Erhitzen vollkommene Wasserabscheidung bis zur Terpenbildung zu erreichen sei.

Es wurden 6.0 g Oel im zugeschmolzenem Rohr 48 Stunden lang auf 200° erhitzt.

Schon nach kurzer Wärmeeinwirkung zeigte sich die Abscheidung von Wassertröpfchen, deren Menge sich im weiteren Verlauf der Operation bedeutend vermehrte.

Nach dem Erkalten wurde die Röhre geöffnet, die Oelschicht vom Wasser getrennt, getrocknet und analysirt;

- I. 0.3146 g Substanz gaben 1.0130 g CO<sub>2</sub>, 0.3375 g H<sub>2</sub>O  
 II. 0.4235 g Substanz gaben 1.3650 g CO<sub>2</sub>, 0.4546 g H<sub>2</sub>O

	Berechnet für C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	Gefunden	
		I.	II.
C	88.23	87.82	87.91 pCt.
H	11.77	11.92	11.90 -

Der hier gebildete Kohlenwasserstoff ist übrigens nicht reines Terpen  $C_{10}H_{18}$ , sondern es liegt ein Gemenge von  $C_{10}H_{18}$  mit polymeren Modifikationen vor, wie aus dem von 164 bis über 360° steigenden Siedepunkt hervorgeht.

Ich unterliess eine nähere Untersuchung des Gemenges, weil es mir nur darauf ankam, zu konstatiren, ob durch blosses Erhitzen vollständige Wasserabspaltung, wie dies in der That der Fall ist, erreicht wird.

#### Einwirkung von Natrium.

Beim Zusammenbringen von metallischem Natrium mit Corianderöl trat Wasserstoffentwicklung ein und nach mehrtägiger Einwirkung hatte sich das Ganze in eine gelbbraune Salzmasse verwandelt, die nun von dem eingeschlossenen überschüssigen Natrium getrennt und durch Abpressen zwischen Fliesspapier von dem noch anhängenden Oel möglichst befreit wurde. — Die letzten Spuren des Oels wurden durch Abwaschen mit Aether entfernt.

Eine Natriumbestimmung, die mit 1.2335 g der Substanz ausgeführt wurde, ergab 0.3805 g  $Na_2CO_3$ .

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{17}ONa$
Na	13.38	13.03 pCt.

Hierdurch gewinnt die Vermuthung, dass sich eine dem Borneolnatrium analoge Verbindung gebildet habe, sehr an Wahrscheinlichkeit.

Zudem würde ein etwa entstandenes Gemenge von Natriumhydroxyd und Terpen das letztere an Aether abgegeben haben.

Es wurde nun, um die Rückbildung von  $C_{10}H_{18}O$  zu versuchen, die Salzmasse durch verdünnte Salzsäure gespalten. Dabei schied sich eine Oelschicht ab, die gewaschen und vorsichtig, unter Vermeidung des Siedens, rektificirt wurde.

Bei der Analyse dieser Substanz, die sich in alkoholischer Schwefelsäure klar löste, während nach einiger Zeit Trübung der Lösung eintrat, wurden folgende Zahlen erhalten:

- I. 0.2400 g Substanz gaben 0.7269 g  $CO_2$ , 0.1974 g  $H_2O$   
 II. 0.3155 g Substanz gaben 1.0221 g  $CO_2$ , 0.3345 g  $H_2O$

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{20}H_{34}O$
C	82.5	82.61	82.76 pCt.
H	11.9	11.78	11.72 -
O	5.6	5.61	5.52 -

Der Siedepunkt der Substanz liegt bei 168—170°.

Eine Rückbildung von  $C_{10}H_{18}O$  hatte somit nicht stattgefunden, sondern es war die auch bei der fraktionirten Destillation erhaltene Verbindung  $C_{20}H_{34}O$  entstanden.

Bei der Behandlung des Corianderöls mit Natrium bei 150—170° am Rückflusskühler resultirte eine dunkelgefärbte Harzmasse, aus der sich nach dem Behandeln mit Salzsäure eine dickflüssige Oelschicht abschied, die bei der Rektifikation einen bei 178—180° siedenden Kohlenwasserstoff gab, während ein beträchtlicher Theil als dickflüssige, zähe Masse zurückblieb, deren Siedepunkt, wie der der Polyterebene, über 360° lag.

Die Analysen des bei 168—170° siedenden Antheils ergaben folgendes Resultat:

- I. 0.3260 g Substanz gaben 1.0508 g CO<sub>2</sub>, 0.3471 g H<sub>2</sub>O  
 II. 0.4525 g Substanz gaben 1.1284 g CO<sub>2</sub>, 0.4834 g H<sub>2</sub>O

	Gefunden		Berechnet für C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>
	I.	II.	
C	87.91	88.1	88.23 pCt.
H	11.83	11.87	11.77 -

Es hatte somit bei der genannten Temperatur durch die Einwirkung des Natriums Wasserabspaltung bis zur Terpenbildung stattgefunden.

#### Versuche zur Bildung zusammengesetzter Aether.

Die Isomerie des Corianderöls C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O mit dem Borneol sowohl, wie mit dem von Flawitzky aus linksdrehendem Terpentingöl erhaltenen Terpenmonohydrat<sup>1)</sup> wies, zusammen mit dem Verhalten des Oels gegen Natrium, auf die Möglichkeit des Vorhandenseins einer Hydroxylgruppe hin, und wurde deshalb die Darstellung zusammengesetzter Aether versucht.

Zu diesem Zweck wurden zuerst molekulare Mengen von Corianderöl und Essigsäure (15.4 g C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O und 6.0 g C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>) 24 Stunden lang in zugeschmolzenem Glasrohr auf 150—180° erhitzt.

Das Oel hatte sich mit grosser Leichtigkeit in der Essigsäure gelöst. — Nach Beendigung der Operation zeigte sich die Flüssigkeit in zwei Schichten geschieden, eine saure wässrige, und eine darüber schwimmende, schwach gelblich gefärbte Oelschicht.

Es war jedoch nicht möglich, nach dem Waschen in der Oelschicht auch nur eine Spur Essigsäure zu ermitteln.

Um die Natur des abgeschiedenen Oels festzustellen, wurde vorsichtig fraktionirt.

Der bei Weitem grösste Theil ging bei 170° über, während eine geringe Menge bedeutend höher siedenden (über 300°) Rückstandes erhalten wurde.

<sup>1)</sup> Flawitzky, diese Berichte XII, 2854.

Die Analysen des Destillats, dessen Menge zu wiederholter Fraktionirung zu gering war, ergaben:

- I. 0.2190 g Substanz gaben 0.6765 g  $\text{CO}_2$  und 0.2290 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 II. 0.2034 g Substanz gaben 0.6274 g  $\text{CO}_2$  und 0.2084 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

	I.	II.
C	83.70	83.8 pCt.
H	11.61	11.3 -

Diese Zahlen kommen sehr nahe mit denen überein, welche die Formel  $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}$  (siehe oben) verlangt. Der etwas zu hohe Kohlenstoffgehalt erklärt sich leicht aus einer theilweise weiter gegangenen Wasserabspaltung, wie auch daraus hervorgeht, dass sich das Oel in alkoholischer Schwefelsäure nicht ganz klar löste, also etwas Terpen beigemischt war.

Da das Misslingen des vorigen Versuchs zum Theil vielleicht der zu hohen Temperatur zuzuschreiben war, wurde eine neue Portion Oel mit Essigsäureanhydrid, das sich möglicherweise als reaktionsfähiger erwies, bei  $130-140^\circ$  im zugeschmolzenen Rohr 24 Stunden lang erhitzt, dann der Inhalt der Röhre gewaschen, zuletzt unter Zusatz einiger Tropfen Natriumbicarbonatlösung und über Chlorcalcium getrocknet.

Die Analyse des erhaltenen Produkts ergab bei Anwendung von 0.3252 g Substanz 0.9553 g  $\text{CO}_2$ , 0.3343 g  $\text{H}_2\text{O}$ :

C	80.12 pCt.
H	11.43 -

Es sind dies Zahlen, welche ebensogut auf ein Gemenge von  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$  mit  $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}$ , als auf  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}$  ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ ) und  $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}$  oder  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$  hindeuten können.

Es wurde nun vorsichtig fraktionirt. Ein Theil der Flüssigkeit ging bis  $200^\circ$  über, während die grössere Menge zwischen  $228-236^\circ$  siedete.

Der Rückstand zeigte beim Erhitzen bis  $240^\circ$  theilweise Zersetzung unter Auftreten saurer Dämpfe von dem Geruch der Essigsäure.

Aus der Fraktion  $228-236^\circ$  liess sich durch wiederholte Destillation eine Substanz von constantem Siedepunkt nicht erhalten, es wurde daher der bei  $234^\circ$  übergehende Antheil analysirt.

Er zeigte vollkommen neutrale Reaktion und wurden nach dem Verseifen eines Theils mit Kalilauge die Reaktionen der Essigsäure, Eisenreaktion, sowohl, wie Kakodylreaktion erhalten.

Bei der Verbrennung wurden folgende Resultate erhalten:

- I. 0.3615 g Substanz gaben 0.9972 g  $\text{CO}_2$ , 0.3618 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 II. 0.3063 g Substanz gaben 0.8441 g  $\text{CO}_2$ , 0.3052 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	$C_{10}H_{17}O(C_2H_3O)$	$C_{10}H_{18}O$
C	75.23	75.16	73.47	77.92 pCt.
H	11.12	11.07	10.2	11.69 -
O	13.65	13.77	16.33	10.39 -

Die gefundenen Zahlen liegen somit unter den für  $C_{10}H_{18}O$  verlangten in Bezug auf die Menge des Kohlenstoffs und Wasserstoffs, und nähern sich denen für  $C_{10}H_{17}O(C_2H_3O)$ .

Hierin liegt der sichere Beweis der Bildung eines Acetats, und somit auch des Vorhandenseins einer Hydroxylgruppe im Corianderöl.

In der Hoffnung, dass sich vielleicht bei Anwendung von Benzoëssäure ein besser charakterisierter und rein zu erhaltender Aether gewinnen liesse, wurden molekulare Mengen Benzoylchlorid und Corianderöl in zugeschmolzenem Rohr 12 Stunden lang auf  $140^{\circ}$  erhitzt.

Beide Flüssigkeiten hatten sich klar und ohne Veränderung mit einander gemischt, während sich nach dem Erhitzen der Inhalt der Röhre als ein dunkelgefärbtes Krystallmagma erwies.

Die Krystalle wurden durch Absaugen und Pressen von der Flüssigkeit getrennt und durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt. — Sie erwiesen sich als reine Benzoëssäure.

Die abgesaugte Flüssigkeit, durch Waschen und Trocknen gereinigt, gab beim Erhitzen unter Schwärzung des Rückstandes reichliche Mengen von Salzsäure, und musste wegen der beim Erhitzen eintretenden Zersetzung von einer Fraktionirung derselben Abstand genommen werden.

#### Chlorwasserstoffverbindung.

Trocknes Chlorwasserstoffgas wird mit grosser Heftigkeit unter Wasserbildung von Corianderöl absorbiert.

Es wurde ein langsamer Strom durch Schwefelsäure getrockneten Salzsäuregases in 30.0 g Corianderöl geleitet, und die Reaktion durch Köhlen mit Wasser gemässigt. Wird das Abköhlen versäumt, so ist die Einwirkung so heftig, dass unter tiefer gehender Zersetzung ein sehr dunkelgefärbtes Produkt erhalten wird.

Nach Beendigung der Operation wurde das Oel bis zum Verschwinden der sauren Reaktion gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet.

Das erhaltene Produkt ist eine schwach gelblich gefärbte, neutral reagirende Flüssigkeit von nicht unangenehmem, camphorähnlichen Geruch, einem specifischen Gewicht von 0.9527 bei  $15^{\circ}$ , beim Erhitzen sich unter Entwicklung von Salzsäuredämpfen zersetzend.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

- I. 0.3782 g Substanz gab 0.9624 g  $CO_2$ , 0.3438 g  $H_2O$ .
- II. 0.4225 g Substanz gab 1.0761 g  $CO_2$ , 0.3764 g  $H_2O$ .



Zur Chlorbestimmung wurden 0.5654 g mit chlorfreiem Aetzkalk erhitzt und nach dem Lösen in chlorfreier Salpetersäure 0.4594 g Chlorsilber erhalten.

Zur Controlle wurden 0.6185 g Substanz mit 1.5 g Silbernitrat und einigen Tropfen Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr zwei Stunden lang auf 130° erhitzt und dabei 0.5225 g Chlorsilber erhalten.

	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_{17}Cl$
	I	II	
C	69.4	69.5	69.56 pCt.
H	10.1	9.9	9.85 -
Cl	20.1	20.9	20.68 -
	99.6	100.3	100.0 pCt.

#### Jodwasserstoffverbindung.

Um zu versuchen, ob durch die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure eine dem Chlorid analoge Verbindung zu erhalten sei, liess ich möglichst trocknes Jodwasserstoffgas, das aus Jodphosphonium entwickelt wurde, auf das Oel einwirken.

Auf die direkte Einwirkung von Jod und Phosphor zur Jodirung des Oels musste ich von vornherein verzichten, da das Corianderöl selbst mit den kleinsten Jodmengen aufs heftigste verpufft.

Die Jodwasserstoffsäure wurde im Anfang der Operation, wo sie zudem noch durch die im Apparat befindliche Luft verdünnt war, ruhig absorbiert.

In dem Maasse, als sich das Oel trotz des Kühlens mit kaltem Wasser erwärmte, wurde die Absorption energischer, so dass zuletzt unter Bräunung des Oels der ganze Apparat mit heftiger Explosion zertrümmert wurde.

Dieser Misserfolg hinderte jedoch nicht eine Wiederholung des Versuchs, und es gelang durch sehr sorgfältige Abkühlung des vorgelegten Oels unter gleichzeitiger Anwendung eines sehr langsamen Jodwasserstoffstroms — die Jodirung von 20 g Oel wurde in etwa vier Stunden beendet — ein gelblich gefärbtes Liquidum von ähnlichem Geruch, wie die eben beschriebene Chlorverbindung, zu erhalten, das durch Waschen mit Wasser von der anhängenden Säure befreit und über Chlorcalcium getrocknet wurde.

Der Analyse stellte sich die Schwierigkeit entgegen, dass die Flüssigkeit selbst bei sehr vorsichtigem Erwärmen schon unter 100° sich unter heftiger Explosion und Ausstossung von Joddämpfen zersetzte.

Es konnte daher nur eine Jodbestimmung, die auch erst nach ein paar vergeblichen Versuchen gelang, in der Weise vorgenommen werden, dass das Jodid mit zerriebenem Silbernitrat in der Kälte behandelt

wurde und erst nach vierundzwanzigstündiger Einwirkung der Reaktion durch Erwärmen im Wasserbad zu Ende geführt wurde.

0.5725 g Substanz gaben 0.4862 g AgJ = 0.2651 J = 46.3 pCt.,  
 $C_{10}H_{17}J$  verlangt 48.1 pCt.

Die Differenz von 1.8 pCt. ist bei den oben angeführten Verhältnissen, die sowohl die Jodirung des Oels, wie die Analyse des erhaltenen Produkts so sehr erschwerten, erklärlich.

#### Versuche über die Entstehung von Cymol.

Da bisher aus allen Körpern der Terpen und Camphorgruppe Cymol erhalten worden ist, soweit sie überhaupt in dieser Richtung untersucht sind, war es von Interesse, zu ermitteln, ob aus dem Corianderöl, das sich in vieler Beziehung wesentlich anders als die genannten Körper verhält, wie namentlich aus den weiter unten zu beschreibenden Oxydationsversuchen hervorgeht, nicht dennoch ebenfalls Cymol zu erhalten sei.

Die Versuche, durch direkte Einwirkung von Brom oder Jod Cymol zu erhalten, lieferten ein negatives Resultat. Mit besserem Erfolge wurde dagegen das oben beschriebene Jodid verarbeitet.

Die noch vorhandene Menge des Jodids, etwa 30 g betragend, hatte sich beim Aufbewahren sehr bald zu zersetzen angefangen und stellte nun, nach längerem Stehen, eine dickflüssige, freies Jod enthaltende Masse dar, so dass sich annehmen liess, es habe bei der eingetretenen Zersetzung das freiwerdende Jod eine sehr allmähliche Jodirung des Kernes bewirkt.

Diese Masse wurde nun vorsichtig am Rückflusskühler erhitzt, eine Operation, die jetzt sehr glatt von Statten ging, während das frisch bereitete Jodid sich beim Erhitzen unter Explosion zersetzte.

Nach halbstündigem Erhitzen auf  $140^{\circ}$ , während dessen sich reichliche Mengen von Jod und Jodwasserstoff entwickelten, wurde abdestillirt.

Es ging zuerst unter fortwährender Entwicklung von Joddämpfen bis  $200^{\circ}$  ein dünnflüssiges Liquidum über, während sich der Rückstand völlig entfärbt hatte, und nun destillirte unter raschem Steigen des Thermometers bis über  $360^{\circ}$ , so dass dieses schleunigst entfernt werden musste, ein dickflüssiges, wenig gefärbtes Oel von äusserst unangenehmem Geruch über, das, nach seinem hohen Siedepunkt zu urtheilen, wahrscheinlich ein polymeres Terpen ist.

Das bis  $200^{\circ}$  Uebergegangene wurde mit Kalilauge, dann mit Wasser gewaschen, getrocknet und rektificirt.

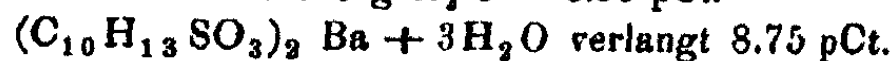
Es traten hierbei nochmals Jodwasserstoff und Joddämpfe auf, deshalb musste das Destillat einer wiederholten Behandlung mit Kalilauge unterworfen werden.

Beim Fraktioniren der nunmehr jodfreien Flüssigkeit ging der grösste Theil zwischen 160 und 180° über. Diese Portion wurde nochmals fraktionirt und das zwischen 175 und 180° Uebergende für sich aufgefangen. Dieses betrug etwa 4.0 g und erwies sich als fast ganz in erwärmter concentrirter Schwefelsäure löslich.

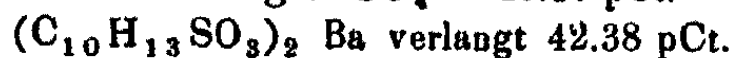
Aus dieser Lösung wurde nach dem Uebersättigen mit Baryumcarbonat ein Baryumsalz erhalten, das in der für cymolsulfonsaures Baryum so charakteristischen Form glänzender Blättchen krystallisirte.

Von einer Elementaranalyse des oben erhaltenen Cymols wurde abgesehen, da dasselbe sehr wahrscheinlich geringe Mengen der beiden von Bayer<sup>1)</sup> und Berthelot und später von Henry E. Armstrong<sup>2)</sup> aus Terpenen gewonnenen Kohlenwasserstoffe enthielt, deren Zusammensetzung  $C_{10}H_{20}$  das Resultat einer Analyse, selbst wenn sie in sehr geringer Menge vorhanden, unbrauchbar machen musste.

Dagegen wurde das cymolsulfonsaure Baryum einer Analyse unterworfen: 0.6225 g Baryumsalz verloren beim Trocknen bei 105° bis zur Gewichtsconstanz 0.0535 g  $H_2O = 8.59$  pCt.



Bei der Bestimmung des Baryumgehalts wurden erhalten aus 0.5690 g Baryumsalz 0.2342 g  $BaSO_4 = 41.16$  pCt.



Diese Zahlen beweisen evident, dass hier wirklich cymolsulfonsaures Baryum vorlag, dass somit aus dem Corianderöl Cymol erhalten worden war.

#### Oxydationsversuche.

Die Oxydation des Corianderöls wurde zuerst mit Salpetersäure versucht, da Trommsdorff angiebt, dass durch die genannte Säure eine grüne nicht näher untersuchte Harzmasse erhalten werde.

Eine Salpetersäure von dem specifischen Gewicht 1.185 (30 pCt.  $HNO_3$ ) bewirkte schon beim gelinden Erwärmen im Wasserbad heftige Verpuffung des Oels. Auch nach dem Verdünnen mit dem doppelten Volumen Wasser war die Einwirkung noch so heftig, dass beim Erhitzen der grösste Theil des Inhalts aus dem Gefäss, in welchem die Oxydation vorgenommen werden sollte, herausgeschleudert wurde.

Eine weiter verdünnte Säure wirkte dagegen auch bei längerem Erhitzen fast gar nicht auf das Oel ein.

Es wurde daher ein anderes Oxydationsmittel, und zwar Kaliumpermanganatlösung gewählt.

Da es sich in erster Linie um die Gewinnung von Säuren handeln musste, wurde anfangs in schwach alkalischer Lösung gearbeitet.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 155, 276.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XII, 1756.

Ich wandte eine kalt gesättigte Kaliumpermanganatlösung an, der auf je 100 ccm 10.0 g Kalilauge vom spezifischen Gewicht 1.33 zugesetzt waren.

Beim Zusammenbringen von 10.0 g Corianderöl mit 50 ccm dieser Lösung trat eine so heftige Reaktion ein, dass unter bedeutender Erhitzung der Flüssigkeit und stürmischer Entwicklung von Kohlensäure der Inhalt des Gefässes grösstentheils herausgeschleudert wurde.

Auch ein weiterer Versuch mit einer durch die dreifache Menge Wasser verdünnten Lösung verlief trotz sorgfältigen Abkühlens noch äusserst stürmisch; es konnten aber durch Anwendung eines sehr geräumigen Gefässes und sehr allmählichen Zusatz des Oels, mit dem solange fortgefahren wurde, bis die über dem ausgeschiedenen Mangansuperoxyd stehende Flüssigkeit die rothe Farbe des Permauganats verloren hatte, wenigstens Verluste vermieden werden.

Die von dem Mangansuperoxyd abfiltrirte Flüssigkeit zeigte alkalische Reaktion und entwickelte auf Zusatz von Säuren in reichlicher Menge ein Gas, das leicht als Kohlensäureanhydrid erkannt wurde.

Ausserdem waren in der Flüssigkeit nur noch Essigsäure und Oxalsäure, welche letztere, ausser ihren qualitativen Reaktionen, durch das Verhalten ihres Silbersalzes identificirt wurde, enthalten.

Ausser den genannten Säuren hatte sich keine andere in irgend nachweisbarer Menge gebildet, ein Resultat, das nach der neuesten Arbeit von M. Ballo „Zur Constitution der Camphorverbindungen“<sup>1)</sup>, wonach er als letzte Oxydationsprodukte des Camphors Kohlensäure, Essigsäure und Adipinsäure erhielt, nicht auffallen kann.

Ich komme auf diese Arbeit Ballo's und die Entgegnungen, die J. Kachler an demselben Ort veröffentlicht, am Schlusse meiner Arbeit zurück.

Um eine so weitgehende Oxydation zu vermeiden, wurde von der Anwendung alkalischer Lösungen abgesehen, und, während vorher das Corianderöl dem Oxydationsgemisch zugesetzt worden war, ein neuer Versuch in der Weise eingeleitet, dass zu 60.0 g Corianderöl unter sorgfältiger Abkühlung Kaliumpermanganatlösung (10.0 g  $\text{KMnO}_4$  im Liter) zugesetzt wurde, bis auf der Oberfläche der Flüssigkeit nur noch wenige Oeltröpfchen zu bemerken waren.

Nach Beendigung der Operation wurde von dem ausgeschiedenen Mangansuperoxyd abfiltrirt, und das etwas über vier Liter betragende Filtrat in einer Retorte mit vorgelegter Kühlvorrichtung, um etwaige flüchtige Oxydationsprodukte nicht zu verlieren, abgedampft, bis sich in der Retorte Spuren von Krystallisation zu zeigen anfangen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 1597.



Der Rückstand, der nach dem Erkalten die Consistenz Honigs hatte, erwies sich als schwach alkalisch durch entstandenes Kaliumcarbonat.

Es wurde mit absolutem Alkohol behandelt und löste sich darin bis auf einen Rückstand, der sich nach wiederholtem Auswaschen mit Alkohol als Kaliumcarbonat und frei von Oxalat erwies.

Die gewonnene alkoholische Lösung wurde zur Verjagung des Alkohols im Wasserbad bis zur Consistenz eines dicken Syrups abgedampft. Dieser zeigte auch nach längerem Stehen über Schwefelsäure durchaus keine Neigung zu krystallisiren.

Da bei einem vorläufigen Versuch, etwaige flüchtige Säuren durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure abzuscheiden, schon beim Beginn des Erwärmens Schwärzung des Retorteninhalts eintrat, wurde zu demselben Zweck nun Phosphorsäure angewandt.

Die in Wasser gelöste Salzmasse wurde mit einem Ueberschuss dieser Säure versetzt, und dabei eine sehr geringe Menge eines flockigen Niederschlags erhalten. Dieser wurde durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt und stellte eine in kaltem Wasser nicht, in heissem sehr wenig, dagegen leicht in Alkohol, Aether und Benzol lösliche Substanz von deutlich saurer Reaktion dar, deren Schmelzpunkt noch unter dem Siedepunkt des Wassers liegt, da sie beim Verdunsten der Lösungsmittel im Wasserbade schmilzt.

Die ganze Menge der noch schwach gelblich gefärbten Säure, noch nicht 0.2 g betragend, war zu gering, um die weitere Reinigung und Feststellung ihrer Natur erfolgreich erscheinen zu lassen.

Das Filtrat, welches ausser Kaliumphosphat und freier Phosphorsäure noch sämtliche übrigen entstandenen Säuren enthielt, wurde nun vorsichtig destillirt, und zwar wurde die Destillation mittelst eines durchgeleiteten kräftigen Dampfstromes so lange fortgesetzt, bis die anfangs stark saure Reaktion des Ueberdestillirenden neutral geworden war.

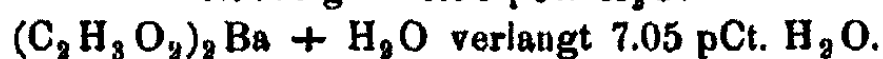
Das Destillat reducirte ammoniakalische Silberlösung nicht, enthielt also keine Ameisensäure.

Es wurde nun mit Barytwasser gesättigt, ein geringer Barytüberschuss durch Kohlensäure gefällt, filtrirt, abgedampft, nochmals filtrirt, um das während des Abdampfens ausgeschiedene Baryumcarbonat zu entfernen, und zur Krystallisation gebracht. Das erhaltene Baryumsalz, von blendend weisser Farbe, gab sämtliche Reaktionen der Acetate.

Zur Analyse wurde absichtlich von der Darstellung des Silbersalzes abgesehen, um mit Sicherheit die ganze Menge des erhaltenen Salzes als essigsaures zu constatiren, und so den Beweis zu liefern, dass ausser Essigsäure keine andere flüchtige Säure entstanden war.

2.3565 g des lufttrocknen Salzes verloren bis zur Gewichtsconstanz bei 105° getrocknet

$$0.5770 \text{ g} = 6.31 \text{ pCt. H}_2\text{O.}$$



Die Differenz von beinahe 0.7 pCt. erklärt sich aus dem Umstand, dass das Salz aus heisser bis zur beginnenden Krystallisation eingedampfter Lösung erhalten und vielleicht auch etwas verwittert war.

Der Baryumgehalt wurde behufs Ermittlung des Molekulargewichts in 0.5770 g des getrockneten Salzes als  $\text{BaSO}_4$  bestimmt. Nun ist das Molekulargewicht des Baryumsulfats 233. Es wurden erhalten

$$0.5275 \text{ BaSO}_4 \text{ folglich } 0.5275 : 0.5770 = 233 : x = 254.8,$$

$$264.8 - 137 + 2 = 119.8. \quad \frac{119.8}{2} = 59.9,$$

eine Zahl, welche dem Molekulargewicht der Essigsäure = 60 bis auf 0.1 gleich ist.

Es geht hieraus zusammen mit den qualitativen Reaktionen zwar schon mit absoluter Gewissheit hervor, dass hier Baryumacetat vorlag, ich schritt aber doch zur Ausführung von Elementaranalysen, die mir gleichzeitig dazu dienten, die Genauigkeit einer Methode zu prüfen, die sich bei der Untersuchung der weiter unten zu beschreibenden wasserlöslichen, nichtflüchtigen Säure als die einzig anwendbare erwies, und die ich für alle die Fälle, in denen sich Säuren als solche zur Verbrennung nicht eignen, sowie für Säuren, bei denen die Darstellung der Silbersalze auf Schwierigkeiten stösst, als ganz zuverlässig empfehlen kann.

Es wurde nämlich das Baryumsalz selbst zur Verbrennung angewandt und diese bei möglichst schwacher Rothglühhitze im Sauerstoffstrom ausgeführt.

Es ist nöthig, hier auf das Verhalten des Baryumcarbonats in der Hitze etwas näher einzugehen.

Früher war man der Ansicht, dass Baryumcarbonat durch Erhitzen überhaupt nicht zerlegt werde<sup>1)</sup>. Nach Abbich<sup>2)</sup> verliert das Baryumcarbonat alle Kohlensäure im heftigen Gebläsefeuer; nach Priestley, Gay-Lussac, Thenard<sup>3)</sup> leichter, wenn man Wasserdämpfe darüber leitet.

Fresenius bestätigt in der neuesten Auflage seiner analytischen Chemie die letztere Angabe mit dem Zusatz, dass beim Glühen mit Kohle ebenfalls schon bei Rothgluth kaustischer Baryt unter Bildung von Kohlenoxyd entstehe, während das Baryumcarbonat für sich in Rothglühhitze unveränderlich sei.

<sup>1)</sup> Berzelius, Lehrb. 1856., 8, 371.

<sup>2)</sup> Poggend. Ann. 23, 314.

<sup>3)</sup> Recherches. d. Ch. 2, 180.

Ich habe nun durch eigene Versuche constatirt, dass ein Gemenge von Baryumcarbonat und Kohle, wie es beim Erhitzen des Baryumsalzes einer organischen Säure erhalten wird, nicht im geringsten kaustisch wird, wenn man dasselbe im Sauerstoffstrom (in einem Rose'schen Tiegel) glüht, wofern nur genügend Sauerstoff vorhanden ist, und man nicht die Temperatur durch Anwendung eines Gebläses zu hoch steigert.

Die folgenden Analysen des Baryumacetats bestätigen diese Voraussetzung vollkommen, der im Platinschiffchen befindliche Rückstand von Baryumcarbonat wurde in jedem einzelnen Falle auf einen etwaigen Gehalt an Aetzbaryt geprüft und zeigte sich niemals kaustisch.

Hier folgen die Resultate der Analysen:

	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_2H_4O_2$
C	39.93	39.68	39.97	40.00 pCt.
H	6.76	6.81	6.92	6.67 -
O	53.31	53.51	53.11	53.33 -

Die bei der Oxydation des Corianderöls entstehende einzige flüchtige Säure ist somit zweifellos Essigsäure.

#### Feste nichtflüchtige Säure.

Der oben beim Abdestilliren der Essigsäure erhaltene Rückstand, welcher ausser Kaliumphosphat und der überschüssig zugesetzten Phosphorsäure die etwa noch entstandenen nichtflüchtigen, wasserlöslichen Säuren enthielt, wurde im Wasserbade bis zur beginnenden Krystallisation des Kaliumphosphats abgedampft und wiederholt mit Aether aufgenommen.

Nach dem Verdunsten des Aethers blieb eine dickflüssige syrupartige Masse zurück, die nach längerem Stehen über Schwefelsäure im Vacuum keine Spur von Krystallisation zeigte.

Da die Substanz sich als etwas phosphorsäurehaltig erwies, und diese Verunreinigung möglicher Weise die Krystallisation verhinderte, so wurde das Ganze in Wasser gelöst und mit Baryumcarbonat, zuletzt mit Barytwasser gesättigt, filtrirt, Kohlensäure zur Entfernung des Barytüberschusses eingeleitet, filtrirt, abgedampft, das sich hierbei ausscheidende Baryumcarbonat nochmals abfiltrirt und nun im Wasserbade zur Syrupconsistenz verdunstet.

Es resultirte eine gummiartige, gelblich gefärbte Salzmasse, die erst nach langem Stehen über Schwefelsäure Spuren von Krystallisation zeigte.

Ein Versuch, die vorhandenen Säuren durch vorsichtige Zersetzung des Baryumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure abzuscheiden, lieferte ebenfalls einen zähen Syrup, der nach langem Stehen über Schwefel-

säure im Vacuum zu einer gelatineartigen Masse eintrocknete, die auch unter dem Mikroskop durchaus keine Neigung zum Krystallisieren erkennen liess.

Es wurde nun versucht, unlösliche Metallsalze durch doppelte Zersetzung zu gewinnen und zu diesem Zweck die Lösung des Baryumsalzes mit neutralen salpetersauren Lösungen von Silber, Blei, Kupfer, Kobalt und Nickel, sowie mit Platin- und Quecksilberchlorid versetzt, ohne dass ein Niederschlag erhalten wurde, der zu einer Trennung oder zur Charakterisirung der erhaltenen Säuren Anhaltspunkte gewährt hätte.

Dagegen erzeugte Mercuronitratlösung einen Niederschlag, Eisenchlorid eine geringe Trübung.

Mit basischem Bleiacetat wurde ein weisser Niederschlag erhalten, von dessen Verwendung zur Analyse aber abgesehen werden musste, da er möglicher Weise ein basisches Salz darstellte.

Ein Versuch zur Gewinnung eines Silbersalzes mittelst Silbersulfat scheiterte an der leichten Zersetzbarkeit der entstandenen Silberverbindung.

Das Ammonium- und das Kaliumsalz, deren Darstellung mittelst der entsprechenden Sulfate ausgeführt wurde, stellen ebenfalls zähe, erst nach längerem Stehen über Schwefelsäure Spuren von Krystallisation zeigende Massen dar. Das geeignetste Material zur weiteren Untersuchung schien somit immer noch das Baryumsalz zu sein.

Dieses ist äusserst hygroskopisch und erwies sich als vollkommen löslich in absolutem Alkohol.

Das Baryumsalz wurde in Wasser gelöst und zur Entfernung der noch vorhandenen Färbung mit Thierkohle digerirt, dann filtrirt und abgedampft. Es wurde in derselben gummiartigen Form, jetzt aber völlig farblos erhalten.

Erst nach längerem Austrocknen im Luftbad bei 110° unter wiederholtem Zerreiben des in der Kälte spröden, beim Erwärmen immer wieder zusammenfliessenden Salzes zeigte dasselbe ein einigermaßen constantes Gewicht.

Das Salz ist so hygroskopisch, dass es schon während des Wägens nicht unbedeutend an Gewicht zunimmt.

Es wurde nun versucht, durch Behandeln mit zur vollständigen Lösung unzureichenden Mengen absoluten Alkohols eine Trennung des möglicher Weise vorliegenden Gemenges zu erreichen.

Es wurden successive vier Lösungen erhalten, jede derselben für sich verdampft und im Luftbad bei 110° getrocknet.

In allen vier Salzmengen wurde der Baryumgehalt aufs Vorsichtigste als Baryumcarbonat bestimmt.

Zur Elementaranalyse wurde das Baryumsalz aus erster und letzter Lösung gewählt.



Die bei den Baryumbestimmungen sowohl, wie bei den Elementaranalysen gefundenen Zahlen nähern sich sehr denen, welche die Formel  $C_6H_8BaO_4$  resp.  $C_6H_{10}O_4$  verlangt.

Nachstehend folgt die Zusammenstellung der in den Analysen gefundenen Zahlen mit denen, welche die eben angeführten Formeln verlangen.

Baryumbestimmungen:

	Gefunden				Berechnet für $C_6H_8BaO_4$
	I.	II.	III.	IV.	
Ba	47.93	47.84	48.1	48.05	48.75 pCt.

Elementaranalysen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_{10}O_4$
	I.	II.	
C	48.6	48.7	49.31 pCt.
H	6.83	6.82	6.85 -

Aus diesen Zahlen geht wohl mit ziemlicher Gewissheit hervor, dass durch das allmähliche Lösen in absolutem Alkohol eine Trennung in Baryumsalze von verschiedener Zusammensetzung nicht erfolgt ist und dass mit hoher Wahrscheinlichkeit hier nur das Baryumsalz einer einzigen Säure vorlag.

Allerdings haben die Baryumbestimmungen sämtlich ein um 0.7—0.8 pCt. zu niedriges Resultat ergeben, ein Umstand, der jedoch in der grossen Neigung des Salzes, Wasser anzuziehen, theilweise seine Erklärung findet.

Diese Differenz im Baryumgehalt beeinflusst auch die Berechnung der Elementaranalysen. — Legt man dabei nicht das aus den Baryumbestimmungen sich ergebende Molekulargewicht von 285, sondern das für  $C_6H_8BaO_4$  verlangte 281 zu Grunde, so nähern sich die Resultate in folgender Weise:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_{10}O_4$
	I.	II.	
C	49.3	49.39	49.31 pCt.
H	6.92	6.91	6.85 -

Es sind dies Zahlen, welche so nahe übereinstimmen, dass der Schluss gerechtfertigt erscheint, es habe hier in der That eine Säure von der Zusammensetzung  $C_6H_{10}O_4$  vorgelegen.

Die erhaltene Säure selbst, so wie ihre Salze unterscheiden sich hinlänglich von denen der Adipinsäure, die einmal leicht krystallisirt zu erhalten ist, und deren Ammonsalz mit den Lösungen der schweren Metalle charakteristische Niederschläge giebt.

Es ist jedoch nicht zu bezweifeln, dass hier eine der Adipinsäure isomere Säure vorliegt, wahrscheinlich Dimethylbernsteinsäure und zwar auf Grund der Uebereinstimmung, der für diese Säure von

Wislicenus<sup>1)</sup> angegebenen Reaktionen, der Fällbarkeit durch Bleiessig und durch Eisenchlorid, die am unten genannten Ort für die aus  $\beta$ -Jodpropionsäure neben Adipinsäure entstehende und auch aus  $\alpha$ -Brompropionsäure erhaltene Dimethylbernsteinsäure angeführt sind.

#### Intermediäres Oxydationsprodukt.

Auf dem Destillat, das beim Abdampfen der von dem Mangansuperoxyd befreiten Lösung der Kalisalze erhalten wurde, zeigten sich Oeltröpfchen, die einen von dem des Corianderöls vollständig verschiedenen Geruch besaßen und die bei der Isomerie des Corianderöls mit dem Borneol an die Möglichkeit der Bildung eines dem Laurencamphor entsprechenden Oxydationsproduktes denken liessen.

Zur Gewinnung einer grösseren Menge dieser Substanz wurde eine neue Portion Oel mit einer zur vollständigen Oxydation unzureichenden Menge Kaliumpermanganatlösung behandelt und nach Beendigung der Reaktion die aufschwimmende Oelschicht mit gespanntem Wasserdampf überdestillirt. Der wässrige Theil des Destillats wurde von dem Oel getrennt und letzteres getrocknet.

Es wurde nun versucht, durch Abkühlung bis auf  $-37^{\circ}$  das Oel ganz oder theilweise zum Erstarren zu bringen, jedoch ohne Erfolg.

Von einer Trennung durch fraktionirte Destillation wurde Abstand genommen, um nicht durch die beim Erhitzen eintretende Spaltung des jedenfalls noch beigemengten unveränderten Corianderöls die Zusammensetzung des Gemenges noch mehr zu compliciren.

Gegen alles Erwarten zeigte das erhaltene Gemenge nach wochenlangem Stehen mit einer Natriumbisulfitlösung Neigung zur Bildung einer krystallinischen Verbindung, indem sich an der Berührungsfläche beider Flüssigkeiten feste Theilchen ausschieden.

Es liess sich hoffen, dass dieser Umstand zu einer Reindarstellung der entstandenen Verbindung benutzbar sei und wurde in folgender Weise operirt.

Zuerst wurde die Alkoholmenge ermittelt, welche einer vorhandenen Natriumbisulfitlösung zugesetzt werden konnte, ohne dass eine Fällung eintrat.

Das Oel wurde nun mit einem Ueberschuss von Natriumbisulfitlösung zusammen gebracht und die vorher ermittelte Alkoholmenge zugesetzt. Es schied sich ein reichlicher krystallinischer Niederschlag aus, der durch Absaugen und Abpressen von der Flüssigkeit befreit wurde.

Derselbe verflüssigte sich schon beim Berühren mit den Fingern und verkohlte beim Erhitzen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte II, 720.

Mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, schieden sich Öltröpfchen aus, die durch Ausschütteln mit Aether, Verdunsten desselben und Waschen mit Wasser gereinigt und über Chlorcalcium getrocknet wurden.

Es resultirte ein gelblich gefärbtes ölartiges Liquidum, das ein spezifisches Gewicht von 0.8970 zeigte und dessen Siedepunkt bei 185—186° liegt.

I. 0.2750 g Substanz gaben 0.7945 g CO<sub>2</sub>, 0.2655 g H<sub>2</sub>O.  
 II. 0.3235 g - - 0.9351 g - 0.3090 g -

	Gefunden		Berechnet für C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O
	I	II	
C	78.77	78.83	78.94 pCt.
H	10.72	10.6	10.52 -

Die entstandene Substanz unterscheidet sich demnach durch ein Minus von H<sub>2</sub> vom Corianderöl und scheint zu diesem in der Beziehung eines Ketons zu einem secundären Alkohol zu stehen.

Bei der Oxydation des Ketons mit Kaliumpermanganatlösung wurden dieselben Oxydationsprodukte wie bei der Oxydation des Corianderöls erhalten, nämlich Essigsäure, Kohlensäure und die Säure C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>, eventuell bei weiterer Oxydation noch Oxalsäure.

Nach unseren bisherigen Erfahrungen vereinigen sich nur diejenigen Ketone mit Natriumbisulfid, welche eine Methylgruppe direkt mit der Carbonylgruppe verbunden enthalten<sup>1)</sup>. Es muss, wenn dies richtig ist, das aus Corianderöl erhaltene Keton C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O die

Formel  $\begin{cases} \text{C}_8\text{H}_{13} \\ \text{CO} \\ \text{CH}_3 \end{cases}$  erhalten, das Corianderöl somit die Zusammensetzung

$\begin{cases} \text{C}_8\text{H}_{13} \\ \text{CHOH} \\ \text{CH}_3 \end{cases}$  haben. Damit steht auch die Thatsache im Einklang, dass

bei weiterer Oxydation als einzige flüchtige Säure Essigsäure erhalten wird, indem nach der von Popoff<sup>2)</sup> aufgestellten Oxydationsregel die Carbonylgruppe sich stets mit dem niedrigeren Kohlenwasserstoffrest abspaltet und unter Aufnahme einer Hydroxylgruppe eine Säure, hier Essigsäure bildet.

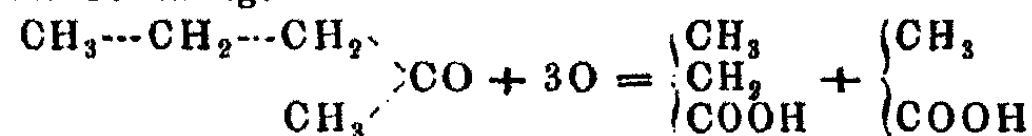
Was nun die Constitution des höheren Radikals C<sub>8</sub>H<sub>13</sub> anlangt, so giebt das Verhalten des Corianderöls und seines Ketons darüber einigen Aufschluss, wenn man die Gültigkeit des Popoff'schen Oxydationsgesetzes auch hierfür zugiebt.

Danach geht das höhere Radikal in eine Säure mit gleichem Kohlenstoffgehalt über, sofern es ein primäres ist; so giebt z. B.

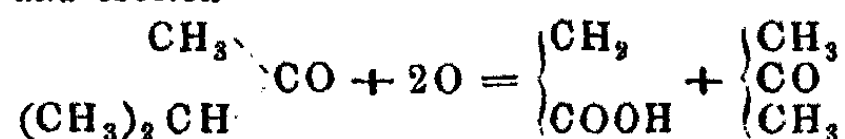
<sup>1)</sup> v. Richter, Lehrb. (1880) S. 198.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 161, 300.

Methylpropylketon bei der Oxydation Essigsäure und Propionsäure nach der Gleichung:



Ein secundäres Radikal geht zunächst in ein Keton über, das dann eventuell weiter oxydiert wird, so giebt Methylisopropylketon, Essigsäure und Aceton



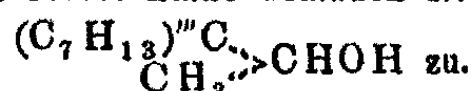
Wenn das höhere Radikal ein tertiäres ist, so wird es direkt weiter gespalten.

Dieser letztere Fall scheint hier vorzuliegen, so dass demnach das Keton des Corianderöls als zu den Pinakolinen gehörig zu betrachten und ihm die Formel



zu geben wäre.

Dem Corianderöl selbst käme demnach die Formel



Für die Constitution des Restes  $(\text{C}_7\text{H}_{13})^m$  einen Formelausdruck aufzustellen, ist mir eben so unmöglich, als es bis jetzt nicht gelungen ist, für die übrigen Körper der Terpen- und Camphorgruppe Formeln zu geben, die ihrem Verhalten in jeder Beziehung entsprechen.

#### Zusammenstellung der Resultate vorliegender Arbeit.

Das Corianderöl hat die Zusammensetzung  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ , und ist somit isomer dem Borneol und dem Monohydrat des Terpentinsöls.

Es spaltet sehr leicht Wasser ab, indem dabei entweder aus zwei Molekülen  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$  ein Molekül Wasser abgespalten wird, und  $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}$  entsteht, oder es spaltet sich, entweder beim Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid, oder für sich im zugeschmolzenen Rohr, aus einem Molekül  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$  ein Molekül Wasser ab, indem ein Terpen  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$  entsteht.

Dem entsprechend giebt das Corianderöl beim Behandeln mit Jod Cymol.

Das Corianderöl bildet eine feste Natriumverbindung sowie zusammengesetzte Aether, es muss demnach eine Hydroxylgruppe enthalten und ihm daher die Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{OH}$  gegeben werden. Die Chlorverbindung  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{Cl}$  und die Jodverbindung  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{J}$  unterstützen diese Ansicht.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganatlösung wird erhalten: als erstes Oxydationsprodukt ein Keton  $C_{10}H_{16}O$ , für das auf Grund seines oben dargelegten Verhaltens die Formel  $C_7H_{13})''C_{CH_3} \rightarrow CO$  als wahrscheinlich anzusehen ist.

Bei weiterer Oxydation durch neutrale, verdünnte Kaliumpermanganatlösung resultiren:



letztere isomer mit Adipinsäure und höchst wahrscheinlich Dimethylbernsteinsäure.

Bei vollständiger Oxydation mit concentrirter, alkalischer Permanganatlösung werden nur Kohlensäure, Essigsäure und Oxalsäure erhalten.

Zum Schluss sei es mir noch gestattet, auf die widersprechenden Angaben M. Ballo's und J. Kachlers <sup>1)</sup> über die letzten Oxydationsprodukte des Camphors zurückzukommen.

Ersterer giebt an, Adipinsäure erhalten zu haben, während letzterer behauptet, dass die Adipinsäure Ballo's Camphoronsäure gewesen sei.

Um dies zu entscheiden und zugleich vergleichende Anhaltspunkte über das Verhalten von Terpenen und Camphor gegen das von mir angewandte Oxydationsmittel zu gewinnen, oxydirte ich Terpentinöl sowohl, wie Camphor, mit Kaliumpermanganat.

Terpentinöl wird durch neutrale Permanganatlösung sehr glatt schon in der Kälte oxydirt, obschon es viel schwieriger angegriffen wird, als das Corianderöl.

Es verträgt ganz gut die Anwendung kalt gesättigter Permanganatlösung, während beim Corianderöl sehr verdünnte Lösungen angewandt werden mussten, um zu stürmische Einwirkung zu vermeiden.

Der Camphor dagegen wurde von kalter, neutraler Permanganatlösung fast gar nicht angegriffen, wenig mehr beim Kochen, dagegen leicht oxydirt bei Anwendung einer kochenden, alkalischen Lösung.

Ich will hier noch darauf aufmerksam machen, dass, wenn schon die so sehr verschiedene Oxydationsfähigkeit von Camphor, Terpentinöl und Corianderöl eine völlig verschiedene Constitution wahrscheinlich macht, dieselbe durch die Verschiedenheit der Oxydationsprodukte zur Gewissheit wird. Während das Corianderöl ausser Kohlensäure nur Essigsäure und eine Säure  $C_6H_{10}O_4$ , dagegen fast gar keine oder doch nur Spuren einer in Wasser unlöslichen Säure giebt, lieferte das Terpentinöl in reichlicher Menge in Wasser unlösliche Säuren, deren Untersuchung von anderer Seite im pharmaceutischen Institut fortgeführt wird.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 1597; XIII, 487.

Der Camphor dagegen gab als einziges, in Wasser unlösliches Oxydationsprodukt Camphorsäure.

Was nun die Angabe Kachler's anlangt, dass als letzte Oxydationsprodukte des Camphors von nichtflüchtigen Säuren Camphorsäure und Camphoronsäure gebildet würden, so muss ich dem schon deshalb widersprechen, weil die Camphorsäure selbst beim Kochen mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung weiter oxydirt wird, sodass durch ihre Oxydationsprodukte möglicher Weise die Angaben Ballo's bestätigt werden könnten.

Breslau, Laboratorium des Prof. Poleck.

**464. O. Loew und Th. Bokorny: Ueber die Aldehydnatur des lebenden Protoplasmas.**

(Eingegangen am 2. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ausgehend von einer Hypothese über die Bildung des Albumins, welche der eine von uns im vergangenen Jahre aufgestellt hatte (Pflüger's Archiv XXII), haben wir vor einiger Zeit die Thatsache gefunden, dass lebende Zellen sich chemisch verschieden von toden verhalten, indem das lebende Protoplasma durch das Vermögen, ausserordentlich verdünnte alkalische Silberlösungen zu reduciren, Aldehydnatur verräth, das tode aber nicht. Wir haben zuerst in Pflüger's Archiv (XXIV) diese Erscheinung beschrieben und Argumente beigebracht, welche eine andere Deutung jener Reaktion als die von uns gegebene nach unserer Ansicht ausschlossen.

Nun hat sich J. Reinke (diese Berichte XIV, 2150) gegen unsere Deutung ausgesprochen und geglaubt, dass wenigstens ein Theil jener Reaktion auf Rechnung einer flüchtigen, aldehydartigen Substanz, welche nach seinen Untersuchungen in grünen Zellen sehr verbreitet ist und welche er für Formaldehyd zu halten geneigt ist, zurückzuführen sei. Doch können wir die triftigsten Beweise für die Richtigkeit unserer Ansicht beibringen, und wir würden mit Recht den Vorwurf eines grossen Leichtsinnes zu tragen haben, wenn ein solcher Einwurf begründet werden könnte.

Schon gleich bei unseren ersten Versuchen warfen wir uns selbst die Frage auf, ob hier vielleicht ein Stoff in Betracht kommen könne, der nichts mit den Lebensfunktionen zu thun habe. Schon damals war es unsere Meinung, dass wir hier den Formaldehyd<sup>1)</sup>, das lange gesuchte erste Assimilationsprodukt der Kohlensäure im Pflanzenleibe,

<sup>1)</sup> Ueber die Bildung des Formaldehyds aus Kohlensäure hat wohl Erlenmeyer (Bayr. Akad. Ber. 1877, S. 292) die plausibelste Ansicht aufgestellt.

zu berücksichtigen haben würden, und wir unterwarfen deshalb eine grössere Portion der Algen *Zygnema* und *Spirogyra* der Destillation mit Wasser, da diese die Hauptobjekte bei unsern Versuchen bildeten (neben vielen andern Objekten, wie Keimlingen, die noch gar kein Chlorophyll gebildet hatten). Die ersten Cubikcentimeter des Destillats untersuchten wir sorgfältig auf silberreducirende Substanzen, aber mit völlig negativem Erfolg. Wir kamen deshalb zum Schluss, dass, wenn auch Formaldehyd als das erste Assimilationsprodukt betrachtet werden muss, dasselbe (wenigstens in diesem Falle) so schnell weiter verwendet wird, dass keine Spur davon nachzuweisen ist. Ob die von Reinke beobachteten Eigenschaften der aus Reben-, Farn- und Coniferenblättern, Moosen und Algen erhaltenen Destillate wirklich auf Formaldehyd<sup>1)</sup> zurückzuführen sind, hat Reinke selbst noch nicht mit voller Gewissheit ausgesprochen. Was dagegen die reducirenden Eigenschaften der Destillate von Pappel- und Weidenblättern betrifft, so wäre es nicht unmöglich, dass hier Salicylaldehyd oder ein nächstes Derivat desselben vorliegt. Reinke's Meinung, dass der hohe Siedepunkt der aromatischen Aldehyde gegen diese Möglichkeit spräche, ist unbegründet, da ja auch verhältnissmässig hoch siedende Substanzen mit Wasserdämpfen übergehen können.

Ausser den fetten und aromatischen Aldehyden haben wir schon von Anfang an noch verschiedene andere Körper ins Auge gefasst, die bei der von uns ausgebildeten Lebensreaktion etwa zu einer Täuschung hätten führen können, so namentlich Zucker und Gerbstoff, die ja sehr häufig in Pflanzenzellen vorkommen und ebenfalls durch nicht unbedeutendes Silberreduktionsvermögen ausgezeichnet sind. Der Einwurf, dass Zucker jene Reaktion hervorgerufen habe, ist schon dadurch hinfällig, dass auch Zellen reduciren, welche keine Spur Zucker enthalten. Dasselbe gilt von Gerbstoff, der sich übrigens bei den Algen viel häufiger nachweisen lässt als Zucker. Wir haben in unserer kürzlich erschienenen Schrift<sup>2)</sup> alle diese Einwürfe gründlicher Betrachtung unterzogen und möchten hier nur die eine Bemerkung anfügen, dass aus so ausserordentlich verdünnter alkalischer Silberlösung (die von uns gewöhnlich angewandte hatte  $\frac{1}{157000}$  Ag-Gehalt), welche von lebenden Zellen noch leicht reducirt wird, Zucker und Gerbstoff längst kein metallisches Silber mehr abzuscheiden vermögen.

<sup>1)</sup> Die Beobachtung von Tollens (diese Berichte XIV, 1950), dass bei Gegenwart von fixem Alkali die ammoniakalische Silberlösung viel empfindlicher gegen Aldehyde wird, ist übrigens eine sehr alte und hat sie schon Liebig in seinen Vorlesungen erwähnt. Wir haben auch bei unseren ersten Versuchen über lebendes Protoplasma, längst vor der Tollens'schen Mittheilung, von jener Thatsache Gebrauch gemacht (siehe Pflüger's Archiv XXIV).

<sup>2)</sup> Die chemische Ursache des Lebens, theoretisch und experimentell nachgewiesen von O. Loew und Th. Bokorny. Mit einer colorirten Tafel.

Lebende Zellen reduciren die alkalische Silberlösung selbst noch bei dem Zwanzigfachen der oben angegebenen Verdünnung (noch bei  $\frac{1}{200000}$  Ag-Gehalt).

Dass es sich überhaupt hier nicht um einen in Wasser löslichen Stoff, weder um Formaldehyd, noch um irgend einen anderen löslichen Körper handelt, geht schon daraus hervor, dass die Zellen auch durch Tödtungsarten, bei welchen keine merkbare Menge eines löslichen Stoffes austritt, ihr Silberreduktionsvermögen verlieren; ferner daraus, dass eine verdünnte alkalische Silberlösung ( $\frac{1}{157000}$  Ag-Gehalt) von den lebenden Zellen stärker reducirt wird, als eine concentrirte  $\frac{1}{1570}$  Ag enthaltend), was offenbar daher rührt, dass in der concentrirteren Lösung die Zellen rascher absterben. Ferner spricht gegen jene Möglichkeit schon die mikroskopische Betrachtung der Reaktion: Der Zellsaft, der bei der häufig während der Reaktion stattfindenden Contraction des Plasmaschlauches durch diesen hindurch filtrirt und in den Räumen zwischen Zellhaut und Plasmaschlauch gut zu sehen ist, enthält niemals metallisches Silber.

Der innige Zusammenhang zwischen Silberreduktionsvermögen und Leben der Zellen erhellt entschieden daraus, dass nach den mannigfaltigsten Tödtungsarten immer die Reaktion ausblieb. Wir haben, wie Jeder, der sich für die Sache interessirt, aus unserer oben citirten Schrift entnehmen kann, die mannigfaltigsten Tödtungsarten an den Algenzellen vorgenommen und stets mit dem Absterben ein Ausbleiben der Silberreduktion beobachtet, mochte nun der Tod durch Austrocknen, mechanischen Stoss, elektrische Schläge, Aushungern (Lichtentziehung), Erstickung in Kohlensäure, durch Aetherdunst, Petroleum, Schwefelwasserstoff, Säuren, Alkalien, Kochsalzlösung, ferner durch Einwirkung von Kupfervitriol, Gerbsäure oder Phenol erfolgt sein. Wie wäre es ferner erklärlich, dass das Silberreduktionsvermögen genau mit dem Temperaturgrade aufhört, bei dem auch das Leben erlischt? Es kann keinem Zweifel unterliegen, dass es das lebende Protoplasma oder allgemeiner das aktive Eigenschaften an sich tragende Eiweiss der Zelle ist, welches Aldehydruppen enthält, die sich beim Absterben verschieben; aus lebendem Protoplasma wird todttes, aktives Eiweiss zu passivem. Der Raum gestattet uns nicht, hier näher auf unsere Vorstellungen einzugehen; wir müssen in dieser Beziehung auf unsere Schrift verweisen.

Nach Reinke's Ansicht (Studien über Protoplasma, von J. Reinke und H. Rodewald) ist das Protoplasma „ein materielles System von specifischer Configuration und specifischer Bewegung, in dem durch das Gefüge seiner Teile die eigenartigen Bewegungen automatisch zum Ausdruck gebracht werden“. Das Leben ist nach ihm „nicht das Ergebniss von Wirkungen einer besonderen Kraft, sondern ein besonderer Zustand“ (S. 81). Nach unserer Meinung



aber wird die Atombewegung im lebenden Protoplasma nicht bedingt durch jene spezifische Configuration, sondern nur in bestimmter Weise durch diese modificirt und kann in Folge des spezifischen Protoplasmabauers zu den mannigfaltigsten Arbeiten verwendet werden, wie etwa die Dampfkraft durch verschiedene Maschinen. Jene von der Struktur an und für sich unabhängige Kraft ist, wie wir bewiesen haben, die Energie der Aldehydgruppe. Ist unsere Ansicht richtig, so müssen auch dreierlei Absterbemodi bei der Zelle möglich sein: 1) Absterben durch gleichzeitige Vernichtung von Configuration und Kraft; 2) Absterben durch Zerstörung der Configuration allein; 3) Absterben durch Wegnahme der Kraft allein. Gewöhnlich geht die Zerstörung der Configuration mit der Vernichtung der Kraft Hand in Hand, während 2) und 3) als Ausnahmefälle zu bezeichnen sind. Solche Fälle haben wir in unserer Schrift (S. 19) erwähnt und wollen hier nur kurz die Tödtung durch Alkaloïde besprechen, weil Reinke diese als Gegenbeweis gegen uns benutzen will. In diesem Falle bleibt nämlich ausnahmsweise, trotz gestörter Struktur des Protoplasmas, das Silberreduktionsvermögen erhalten. Doch ist hier die sichtbare Veränderung des Protoplasmas eine ganz andere als bei anderen Tödtungsarten, wie z. B. beim Liegen in Gerbsäure oder bei Tödtung durch Erstickung. Das Plasma wird z. B. bei Einwirkung einer einprocentigen Lösung von essigsauerm Strychnin durch starke Granulation undurchsichtig, contrabirt sich nicht so stark wie sonst und dieser Zustand wird selbst durch achttägiges Verweilen in jener Lösung nicht im mindesten verändert. Das Strychnin, dessen Gegenwart in den Zellen leicht nachweisbar ist, verbindet sich hier offenbar mit den Molekülen des aktiven Albumins so, dass die Verschiebung der Aldehydgruppen mit den benachbarten Amidgruppen nicht stattfinden kann (Näheres hierüber in unserer Schrift S. 17, 20 und 58); und zwar ist das Hinderniss so gross, das selbst durch absoluten Alkohol das Silberreduktionsvermögen, welches dieser bei gesunden Zellen in der Regel schon in 20 Sekunden vernichtet, nicht mehr aufgehoben werden kann. Auch durch Austrocknen und Kochen wird es jetzt nicht mehr vernichtet, wohl aber durch verdünnte Säuren und Alkalien, sowie durch zwölfstündiges Liegen in einprocentiger Gerbstofflösung, offenbar deshalb, weil durch letztere Mittel die Verbindung zwischen Strychnin und aktivem Albumin aufgehoben und so die Verschiebung der Aldehydgruppen ermöglicht wird. Weit entfernt also, dass die Erscheinungen bei Vergiftung mit Alkaloïden ein Beweis gegen unsere Ansicht sind, bilden sie gerade eine kräftige Stütze derselben.

Die Ansicht Reinke's, dass kein chemischer Unterschied zwischen lebendem und totem Protoplasma bestünde, ist freilich die jetzt noch allgemein verbreitete; hat ja erst 1875 Pflüger als der erste

den Gedanken geäußert, dass hier ein chemischer Unterschied herrschen müsse. Wenn wir nun diesen Unterschied in dem Vorhandensein resp. Fehlen der Aldehydgruppen suchen, so glauben wir hiefür positive, zwingende Beweise beigebracht zu haben, welche sich wohl mit der Zeit Anerkennung verschaffen dürften. Da diese Frage unzweifelhaft von grosser Bedeutung ist, so kann es nur wünschenswerth sein, dass recht viele Forscher eine möglichst gründliche Kritik hierüber üben. Nur einen, vielleicht nicht unberechtigten Wunsch möchten wir noch ausdrücken, dass Jeder, der die besprochene Reaktion anders zu deuten versucht, sich auch die geringe Mühe mache, die Reaktion selbst nach unseren Vorschriften anzustellen.

München, 1. November 1881.

**465. Eug. Lellmann: Eine neue Bildungsweise von Methenyldiphenylamidin.**

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität zu Göttingen.]

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

In der Absicht Phenylurethane herzustellen, in welchen der Wasserstoff der Amidgruppe durch einen Säurerest vertreten ist, untersuchte ich die Einwirkung von Chlorameisensäureäther auf verschiedene Anilide. Ersterer wirkt auf Acetanilid und Benzuanilid auch bei höherer Temperatur und unter Druck nicht ein, leicht geht jedoch eine Umsetzung mit Formanilid vor sich. Bringt man letzteres mit der äquivalenten Menge Chlorameisensäureäther in Berührung, so löst sich das Anilid bald auf; nach einiger Zeit beginnt dann eine Gasentwicklung und Ausscheidung von einem Krystallmagma. Diesen Process kann man durch die Wärme eines Wasserbades zu einem sehr stürmischen machen. Nach beendigter Reaktion wurde der ausgeschiedene farblose Körper in Alkohol aufgenommen, und die Lösung zum Krystallisiren hingestellt; da sie jedoch keine Krystalle abschied, brachte ich sie zur Trockne und untersuchte den blätterig krystallinischen Rückstand, derselbe bestand aus salzsaurem Anilin.

Bei einer Wiederholung des Versuches wurde das Produkt der Einwirkung von Formanilid und Chlorameisensäureäther in verdünntem Alkohol gelöst, und die Lösung sofort mit Natronlauge versetzt. Hierbei schied sich ein flockiger Niederschlag ab, welcher abfiltrirt und gewaschen wurde. Aus Petroleumäther krystallisirte der Körper in langen, verfilzten Nadeln, welche den Schmelzpunkt 137° zeigten.

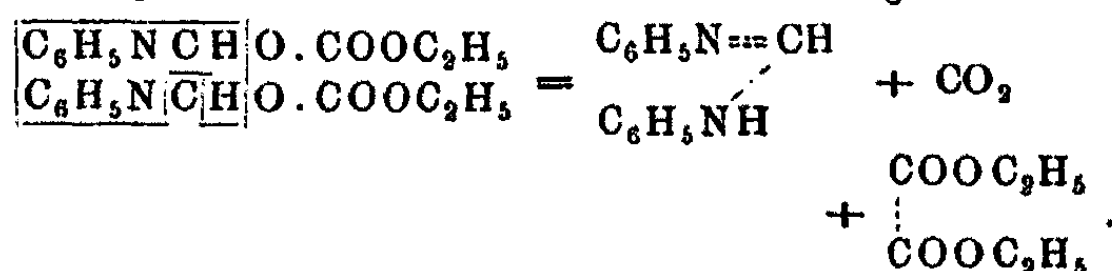
Durch die Analyse und den Schmelzpunkt wurde die erhaltene Verbindung als Methenyldiphenylamidin charakterisirt.

	Berechnet	Gefunden
C <sub>13</sub>	79.59	69.52 pCt.
H <sub>12</sub>	6.12	6.37 -
N <sub>2</sub>	14.29	14.44 -

Dass beim ersten Versuche nur salzsaures Anilin erhalten wurde, hat seinen Grund in der Zersetzlichkeit der Salze des Methenyl-diphenylamidins.

Vielleicht ging die Umsetzung in der Weise vor sich, dass zuerst das gewünschte Urethan

$C_6H_5NH \cdot CHO + ClCOOC_2H_5 = C_6H_5NCHO \cdot COOC_2H_5 + HCl$  entstand. Dieses scheint jedoch ganz unbeständig zu sein und sich weiter zu spalten, indem zwei Moleküle in Umsetzung treten:



Die entstandene Basis verbindet sich dabei mit einem Theil der gebildeten Salzsäure.

Auf den Mechanismus dieser Umsetzung gedenke ich später zurückzukommen.

#### 466. H. Schröder: Untersuchungen über die Abhängigkeit der Molekularrefraktion von der chemischen Constitution der Verbindungen.

[Vorläufige Mittheilung.]

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

§ 1. Meine Untersuchungen beziehen sich zunächst auf die nach der Formel  $M_r = P \frac{A-1}{d}$  berechnete Molekularrefraktion der flüssigen chemischen Verbindungen, worin P das Molekulargewicht, A den aus Beobachtungen berechneten, für einen Strahl von unendlicher Wellenlänge gültigen Brechungsexponenten, und d die Dichtigkeit bezeichnet. Der Ausdruck  $\frac{A-1}{d}$  ist bekanntlich nach den eminenten Untersuchungen von Landolt, Gladstone, Wüllner und Anderen ein von der Temperatur nahe unabhängiger und zugleich von dem Einfluss der Dispersion befreiter Werth.

Es ist mir nun gelungen, eine Reihe sehr einfacher und schöner Gesetze über die Abhängigkeit der Molekularrefraktion von der che-

mischen Constitution aufzufinden und ausser Zweifel zu stellen; und ich habe dieselben in einer der Kgl Akademie der Wissenschaften zu München vorgelegten und in den Berichten der physikalisch-mathematischen Klasse derselben noch im Laufe dieses Jahres erscheinenden Abhandlung ausführlich bewiesen.

§ 2. Zunächst lege ich in dieser Abhandlung dar, dass die Atomrefraktion der Elemente nicht ein constanter Werth ist, sondern ein in engen Grenzen mit der Natur der Verbindungen veränderlicher, und in allen Gruppen mit dem Atomgewicht wachsender. Das Refraktionsmaass wächst mit dem Atomgewicht.

Nimmt man darauf die gebührende Rücksicht, so stellt sich ganz unzweifelhaft heraus, dass die Atomrefraktionen der einwerthig verketteten Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff in jeder einzelnen Verbindung einander völlig gleich sind, und Eine Refraktionstere betragen. Das zweiwerthig an ein Kohlenstoffatom gebundene Sauerstoffatom des Carbonyls = CO trägt jedoch zwei Refraktionssteren bei.

Da sich für die Volumconstitution das nämliche Gesetz ergeben hat, (diese Berichte XIII, 1560—1570 und XIV, 15—21 und ausführlich nachgewiesen in einer demnächst in Wiedemann's Annalen erscheinenden Abhandlung), so ist hiernach die Refraktionsconstitution und die Volumconstitution der sogenannten gesättigten Verbindungen vollkommen identisch, und durch die nämlichen Formeln ausgedrückt.

Ich schreibe die Atomzahl rechts unten, die Sterenzahl rechts oben neben das Zeichen eines Elementes. Hiernach ist z. B.:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Molekularvolumen Propionsäure} = \text{C}_3^3 \text{H}_6^6 \text{O}_2^2 = 86.0; \text{ Kopp} \\ \quad = 12 \times 7.00 \text{ beim Kochpunkt.} \\ \text{Molekularrefraktion Propionsäure} = \text{C}_3^3 \text{H}_6^6 \text{O}_2^2 = 28.00; \text{ Landolt} \\ \quad = 12 \times 2.33 \text{ für A.} \end{array} \right.$$

Die Stere des Molekularvolums beim Kochpunkt ist 7.00; die von der Temperatur nahe unabhängige Refraktionstere für den Strahl A ist 2.33.

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Molekularvolumen Buttersäure} = \text{C}_4^4 \text{H}_8^8 \text{O}_2^2 = 108.0; \text{ Pierre} \\ \quad = 15 \times 7.20 \text{ beim Kochpunkt.} \\ \text{Molekularrefraktion Buttersäure} = \text{C}_4^4 \text{H}_8^8 \text{O}_2^2 = 35.50; \text{ Landolt} \\ \quad = 15 \times 2.37 \text{ für A.} \end{array} \right.$$

Die Steren sowohl der Raumerfüllung als der Refraktion wachsen mit dem Atomgewicht.

Die Steren der Raumerfüllung beim Kochpunkt schwanken in engen Grenzen um den Werth 7.00; die Refraktionssteren für

A sind 2.3 bis 2.4; nur für die Anfangsglieder jeder Reihe etwas kleiner als 2.3; und nur für Verbindungen von hohem Atomgewicht grösser als 2.4, ohne den Werth 2.5 zu überschreiten.

§ 3. Diese Uebereinstimmung der Volumconstitution und der Refraktionsconstitution findet nicht mehr vollständig statt bei den ungesättigten Verbindungen.

Ein Paar doppelt verketteter Kohlenstoffatome, wie im Allyl, hat die Refraktionsconstitution  $C_3^2$ , während ihm die Volumconstitution  $C_3^2$  zukommt. So hat man z. B. für das Isoamylen:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Molekularvolumen Amylen} = C_5^2 H_{10} = 111.4; \text{ Buff} = 16 \times 6.96 \\ \text{beim Kochpunkt.} \\ \text{Molekularrefraktion Amylen} = C_5^2 H_{10} = 39.29; \text{ Brühl} \\ = 17 \times 2.31 \text{ für A.} \end{array} \right.$$

§ 4. In den aromatischen Verbindungen, welche den Benzolkern enthalten, haben die sechs in besonderer Art mehrfach verketteten Kohlenstoffatome des Phenyls die Refraktionsconstitution  $C_6^2$ , während denselben die Volumconstitution  $C_6^2$  eigen ist. Hiernach hat man z. B.

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Molekularvolum Toluol} = C_6^2 H_5 \cdot C_1 H_3 = 120.5; \text{ Ramsay} \\ = 17 \times 7.09 \text{ beim Kochpunkt.} \\ \text{Molekularrefraktion Toluol} = C_6^2 H_5 \cdot C_1 H_3 = 50.06; \text{ Brühl} \\ = 21 \times 2.38 \text{ für A.} \end{array} \right.$$

§ 5. Wendet man die nämliche Untersuchungsmethode, wie ich sie für die Molekularrefraktion des Strahls A von unendlicher Wellenlänge l. c. angewendet habe, in ganz gleicher Weise auf die einzelnen wirklich beobachteten Strahlen, z. B. auf den rothen Strahl  $\mu_\alpha$  oder den grünen Strahl  $\mu_\beta$  des Wasserstoffs an, so gelangt man für diese einzelnen Strahlen Schritt für Schritt ganz zu den nämlichen Resultaten, wie für den Strahl A. Nur die Grösse der Refraktionssteren ändert sich gesetzmässig mit der grösseren Brechbarkeit der Strahlen, nicht ihre Anzahl. Es stellen sich dabei sehr bestimmte Thatsachen in Bezug auf die Dispersion heraus, worauf ich an anderer Stelle zurückkommen werde.

§ 6. Ich begnüge mich hier mit diesen Beispielen, und muss in Bezug auf die Begründung und die Bestätigung der erwähnten einfachen Volumgesetze und Refraktionsgesetze durch alle bis jetzt, einerseits auf ihre Ausdehnung durch die Wärme, andererseits auf ihre Molekularrefraktion untersuchten Verbindungen auf die betreffenden Abhandlungen in Wiedemann's Annalen und in den Berichten der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München verweisen.

Die Resultate meiner Untersuchungen über Verbindungen, welche ausser Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff noch andere Elemente enthalten, habe ich mir vorerst für fernere Mittheilungen vorbehalten.

Karlsruhe, den 7. November 1881.

**467. H. Schröder: Ermittlung der Volumconstitution fester Verbindungen, wenn diejenige der nämlichen Körper im flüssigen Zustande bekannt ist.**

[Mittheilung aus dem Chem. Laborat. der Polytechn. Hochschule zu Karlsruhe.]

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

§ 1. Der Freundlichkeit des Herrn Professor Engler verdanke ich die folgenden festen Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe, nebst dem Thymol, deren Dichtigkeit ich bestimmt habe. Meine Beobachtungen sind:

1) Diphenyl =  $C_{12}H_{10}$ .  $m = 154$ . In klaren, blättrigen Krystallen von Prof. Engler rein dargestellt. Die Substanz wird gewogen in mit Weingeist nur so weit versetztem Wasser, dass die gepulverte Substanz darin benetzt wird. Sie ist darin nur sehr wenig löslich. Ich erhielt

$$\left. \begin{array}{l} s = 1.169; v = 131.7 \\ s = 1.160; v = 132.8 \end{array} \right\} \text{im Mittel } s = 1.165; v = 132.2.$$

2) Triphenylbenzol =  $C_{24}H_{18}$ .  $m = 306$ . Bekanntlich von Prof. Engler zuerst aus Acetophenon und Salzsäure erhalten, und von ihm in grossen, klaren Krystallen rein dargestellt. Wird ebenfalls in sehr verdünntem Weingeist, worin es fast absolut unlöslich ist, gewogen. Ich erhielt für die gepulverte Substanz:

$$\begin{array}{l} s = 1.206; v = 253.8 \\ s = 1.205; v = 253.9. \end{array}$$

3) Tetraphenyläthan =  $C_{26}H_{22}$ .  $m = 334$ . Von Prof. Engler aus Benzhydrol rein dargestellt. Ebenfalls in sehr verdünntem Alkohol gewogen. Ich erhielt

$$\left. \begin{array}{l} s = 1.184; v = 282.1 \\ s = 1.179; v = 283.4 \end{array} \right\} \text{im Mittel } s = 1.182; v = 282.8.$$

4) Thymol =  $C_{10}H_{14}O$ .  $m = 150$ . In grossen, klaren und anscheinend völlig dichten Krystallen aus der Fabrik von Schimmel und Comp. in Leipzig. Ein grosser Krystall, in mit Weingeist bis zur Benetzung versetztem Wasser, worin er aber doch schon löslich ist, an einem Haar hängend rasch gewogen, ergab:

$$s = 1.029; v = 145.8.$$

Im Platintiegel gewogen, mit obiger Flüssigkeit benetzt, dann rasch in viel destillirtes Wasser gesenkt, und nun in destillirtem Wasser gewogen, ergab:

$$s = 1.034; \nu = 145.0.$$

Im Mittel:  $s = 1.032$  und  $\nu = 145.4$ .

Ich werde nun an diesen Beispielen, und namentlich den drei reinen Kohlenwasserstoffen, den Nachweis führen, dass ihre Volumconstitution im festen Zustande aus der bekannten Volumconstitution entsprechender Flüssigkeiten mit grosser Wahrscheinlichkeit, wenn nicht Sicherheit, festzustellen ist.

§ 2. Die Volumconstitution der flüssigen Verbindungen, wie ich bereits vorläufig mehrfach dargelegt, und in einer demnächst in Wiedeman's Annalen der Physik und Chemie erscheinenden Abhandlung ausführlich erwiesen habe, steht in so innigem Zusammenhange mit ihrer chemischen Constitution, dass, wenn die letztere richtig erkannt ist, die erstere in vielen Fällen unmittelbar gegeben ist. Es ist das bei einigen hinreichend untersuchten Gruppen und Verbindungsklassen, z. B. bei den gesättigten Verbindungen, bei den Phenylverbindungen u. s. w. so sicher, dass, wenn in irgend einem Falle das beobachtete Volum einer Verbindung der aus den Volumgesetzen folgenden Volumconstitution nicht entspräche, man in diesem Falle sicher wäre, dass entweder die Beobachtung fehlerhaft sein müsste, oder dass die bis dahin für wahrscheinlich gehaltene, chemische Constitution, aus welcher jene Volumconstitution folgt, nicht haltbar wäre. Dass es auch Gruppen und ganze Klassen von Verbindungen giebt, deren Verständniss noch lange nicht so weit gediehen ist, habe ich wohl kaum zu erwähnen nöthig.

Es lässt sich demnach von Substanzen gewisser Verbindungsgruppen, auch wenn sie nicht in flüssiger Form beobachtet sind, deren chemische Constitution aber ausser Zweifel steht, die Volumconstitution der flüssigen Verbindung nach den von mir ermittelten einfachen Gesetzen mit voller Sicherheit angeben.

§ 3. Die auf den vorliegenden Fall zunächst anwendbaren Volumgesetze, welche ich l. c. bewiesen habe und auf welche ich mich hier berufen muss, sind:

I. Die, wie in den sogenannten gesättigten Verbindungen, einwerthig an andere Atome oder Radikale geketteten Elementaratome Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff haben in jeder einzelnen Verbindung die gleiche, und zwar eine Stere Raumerfüllung; das zweiwerthig an ein Kohlenstoffatom gebundene Sauerstoffatom des Carbonyls = CO hat jedoch zwei Steren Raumerfüllung.

II. Die mehrfach untereinander in besonderer Art und Weise verketteten sechs Atome Kohlenstoff des Phenyls in der aromatischen Reihe haben die Volumconstitution  $C_6^8$ , also acht Steren Raumerfüllung; die Volumconstitution des Phenyls ist demnach ausgedrückt durch die Formel  $C_6^8 H_5^5 = 13$  Steren.

Nach diesen mit voller Sicherheit festgestellten Volumgesetzen lässt sich nunmehr ermitteln, welche Volumconstitution den erwähnten vier Verbindungen, deren chemische Constitution ausser Zweifel steht, im flüssigen Zustande zukommen würde.

§ 4. Um das klar zu legen, will ich jedoch zunächst hier reproduciren, welche phenylhaltige Kohlenwasserstoffe bei ihrer respektiven Kochhitze wirklich flüssig beobachtet sind, und welche Volumconstitution l. c. für dieselben nachgewiesen ist. Es sind diess:

$$1) \text{ Benzol} = C_6^8 H_6^6 \cdot v. = 96.0; \text{ Kopp} = 14 \times 6.86.$$

$$2) \text{ Toluol (Methylbenzol)} = C_6^8 H_5^5 \cdot C_1^1 H_3^3 = C_7^9 H_8^8 \cdot v. = 120.5; \text{ Ramsay} = 17 \times 7.09.$$

$$3) \text{ Xylol (Aethylbenzol)} = C_6^8 H_5^5 \cdot C_2^2 H_5^5 = C_8^{10} H_{10}^{10} \cdot v. = 144.5; \text{ Ramsay} = 20 \times 7.22.$$

$$4) \text{ Cymol (Methylpropylbenzol)} = C_6^8 H_4^4 \left\{ \begin{array}{l} C_1^1 H_3^3 \\ C_3^3 H_7^7 \end{array} \right\} = C_{10}^{12} H_{14}^{14} \cdot v. = 184.3; \text{ Kopp} = 26 \times 7.09.$$

Die Sterengrösse, im Durchschnitt bei Kochhitze etwa 7.00, wächst, wie ich dargelegt habe, in homologen Reihen in der Regel mit dem Atomgewicht. Das von Ramsay beobachtete Volum des Xylols ist übrigens wohl ein wenig zu gross ausgefallen, da es, wie Ramsay selbst bemerkt, nicht rein war.

Nach diesen Vorbildern und den oben erwähnten Volumgesetzen ist es nun leicht, die Volumconstitution der vier Körper für den flüssigen Zustand anzugeben, welche oben § 1 im festen Zustande beobachtet sind. Sie ergibt sich unmittelbar aus ihrer chemischen Constitution nach den erwähnten Volumgesetzen und ist demnach ausgedrückt durch die Formeln:

$$1) \text{ Diphenyl} = C_6^8 H_5^5 \cdot C_6^8 H_5^5 = C_{12}^{16} H_{10}^{10} = 26 \text{ Steren.}$$

$$2) \text{ Triphenylbenzol} = C_6^8 H_3^3 \left\{ \begin{array}{l} C_6^8 H_5^5 \\ C_6^8 H_5^5 \\ C_6^8 H_5^5 \end{array} \right\} = C_{24}^{32} H_{18}^{18} = 50 \text{ Steren.}$$

$$3) \text{ Tetraphenyläthan} = C_2^2 H_2^2 (C_6^8 H_5^5)_4 = C_{26}^{34} H_{22}^{22} = 56 \text{ Steren.}$$

$$4) \text{ Thymol-Methylpropylphenol} = C_6^8 H_3^3 \left\{ \begin{array}{l} C_1^1 H_3^3 \\ C_3^3 H_7^7 \\ O_1^1 H^1 \end{array} \right\} = C_{10}^{12} H_{14}^{14} O_1^1 = 27 \text{ Steren.}$$



Würden diese drei Kohlenwasserstoffe und das Thymol im flüssigen Zustande beobachtet, so würde sich ihre Sterenzahl ganz unzweifelhaft mit diesen Formeln in Uebereinstimmung erweisen.

§ 5. Nun habe ich an verschiedenen Thatsachen, z. B. der festen Ameisensäure und Essigsäure und ihrer Ester und Salze, dann der Silbersalze der Fettsäurereihe u. s. w. nachgewiesen, dass die Volumconstitution der festen Körper, falls sie nicht gegen die flüssigen, polymere Verbindungen sind, in der Regel mit derjenigen der nämlichen Körper im flüssigen Zustande vollkommen übereinstimmt, und durch die nämliche Formel ausgedrückt ist; nur die Grösse der Stere ist in diesen Fällen im festen Zustande eine andere als im flüssigen.

Entspricht nun die Volumconstitution der drei obigen Kohlenwasserstoffe im festen Zustande derjenigen, welche ihnen im flüssigen Zustande eigen ist, so ist demnach ihre Volumconstitution durch die Formeln ausgedrückt:

1) Diphenyl =  $C_6^8 H_5^5 \cdot C_6^8 H_5^5 = C_{12}^{16} H_{10}^{10} \cdot v = 131.7-132.8$ ;  
Schröder =  $26 \times (5.07-5.11)$ .

2) Triphenylbenzol =  $C_6^8 H_5^5 (C_6^8 H_5^5)_3 = C_{24}^{32} H_{15}^{15} \cdot v = 253.8$ ;  
Schröder =  $50 \times 5.07$ .

3) Tetraphenyläthan =  $C_2^2 H_2^2 (C_6^8 H_5^5)_4 = C_{26}^{34} H_{22}^{22} \cdot v = 282.1$   
bis 283.4; Schröder =  $56 \times (5.04-5.06)$ .

Die nahe Uebereinstimmung des Volummaasses oder der Stere für diese drei Kohlenwasserstoffe, welche sich hiernach zu 5.04 bis 5.11, im Mittel etwa zu 5.07, ergibt, ist sehr merkwürdig, und macht es in hohem Grade wahrscheinlich, dass denselben im festen und flüssigen Zustande in der That die nämliche Volumconstitution angehört, so wie dass ihre Volumconstitution in obigen Formeln richtig erkannt ist.

Ich begnüge mich hier mit diesen Beispielen der Ableitung der Volumconstitution fester Körper aus ihrer bekannten Volumconstitution im flüssigen Zustande, und behalte mir die Anwendung des gleichen Principes zur Ermittlung der Volumconstitution anderer Gruppen fester Körper für andere Gelegenheiten und im Zusammenhang durchzuführende Untersuchungen vor.

Ich will hier nur noch bemerken, dass die Stere 5.0 bis 5.1 dieser festen Verbindungen mit der Stere des Kohlenstoffs im Zusammenhang zu stehen scheint; denn, wie ich an anderer Stelle darlegen werde, der Kohlenstoff als Graphit hat das Volum 5.1, und auch dem Diamant liegt die Stere 5.1 zu Grunde; ebenso dem Silicium und einer Reihe seiner Verbindungen.

§ 6. Nur mit einiger Wahrscheinlichkeit ergibt sich nach der gleichen Methode die Volumconstitution des festen Thymols nach der Formel:

$$\text{Thymol} = \text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O} \cdot v = 145.0 - 145.8: \text{Schröder} \\ = 27 \times (5.37 - 5.40).$$

Die Stere 5.3 bis 5.4 entspricht, was ich hier nur erwähnen kann, sehr vielen sauerstoffhaltigen, organischen Verbindungen im festen Zustande. Hier kann ich darauf jedoch nicht näher eingehen.

Das Erntefeld ist jetzt ein sehr grosses und weites, doch kann die Ernte nur Garbenweise eingeheimst werden.

Karlsruhe, den 6. November 1881.

#### 468. Otto Fischer: Ueber Condensationsprodukte tertiärer aromatischer Basen.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 10. November; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In der folgenden Abhandlung habe ich noch einige Beobachtungen zusammengestellt, welche die früheren Mittheilungen bezüglich der aus aromatischen Aldehyden und tertiären aromatischen Aminen entstehenden Condensationsprodukte ergänzen.

#### Bittermandelölgrün.

Seit meiner letzten Notiz<sup>1)</sup> über diesen Farbstoff habe ich noch die folgenden Salze analysirt, welche die gebräuchlichsten Formen sind, unter denen der Körper in den Handel gebracht wird.

**Oxalat.** Dieses Salz entsteht entweder beim Zusammenbringen der Farbbase mit Oxalsäure, oder auch direkt aus der Leukobase, wenn letztere in oxalsaurer Lösung mit Bleisuperoxyd oder Braustein oxydirt wird. Es krystallisirt in cantharidenglänzenden, grossen Tafeln, löslich in Wasser und in Alkohol.

Die Analyse der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Verbindung ergab für

C	67.5 pCt.
H	6.2 -

Diese Zahlen stimmen gut mit den von Doebner (diese Berichte XIII, 2224) für das Oxalat des „Malachitgrüns“ erhaltenen überein.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 206, 129.

Doebner giebt dem Salz die Formel  $2C_{23}H_{24}N_2 + 3C_2H_2O_4$ , für welche sich

C	67.4	pCt.
H	5.83	-

berechnen.

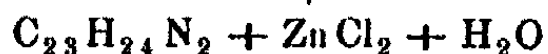
Zinkdoppelsalz. Das salzsaure Salz der Farbbase vereinigt sich mit Chlorzink zu einer Doppelverbindung, welche sich beim Concentriren der Lösung als feinpulveriger, grüner Niederschlag abscheidet. Beim langsamen Verdunsten der Lösung in verdünntem Alkohol werden prachtvolle, dicke, cantharidenglänzende Prismen erhalten. Das Salz ist leicht löslich in Wasser.

Die Analyse der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Verbindung gab in Uebereinstimmung mit den Analysen von Doebner für

Zn	9.4	pCt.
Cl	17.4	-

(Berechnet für  $3(C_{23}H_{24}N_2 \cdot HCl) + 2ZnCl_2 + 2H_2O$ ; für Zn = 9.3 pCt., Cl = 17.7 pCt.)

In meiner früheren Abhandlung l. c. wurde bereits ein Zinkdoppelsalz der Farbbase beschrieben, welches nach der Formel



zusammengesetzt ist, also dem Chlorzinkanilin,  $(C_6H_5NH_2)_2 + ZnCl_2$ , entspricht.

#### Oxalat des Teträthyldiamidotriphenylcarbinols.

Von den Homologen des Bittermandelölgrüns hat in neuerer Zeit die entsprechende Aethylverbindung die Aufmerksamkeit der Technik erregt, indem dieser Farbstoff im Gegensatz zu der blaugrünen Methylverbindung durch eine prachtvolle gelbe Nuance ausgezeichnet ist. Die Fabrikation desselben geschieht in ganz analoger Weise, wie die Methylverbindung, indem man Diäthylanilin mit Benzaldehyd condensirt und die entstehende Leukobase in entsprechender Weise der Oxydation unterwirft.

Ein prachtvoll krystallisirendes Oxalat dieser Aethylfarbbase verdanke ich Hrn. Bindschedler in Basel. Dasselbe ist ziemlich leicht löslich in Wasser und krystallisirt in grossen, goldglänzenden, aus dicken Prismen zusammengesetzten Krystallaggregaten. Im gepulverten Zustande über Schwefelsäure oder Kalk getrocknet, verliert der Körper seinen Goldglanz und wird allmählich mattblaugrün.

Die Analyse der lufttrockenen Verbindung ergab:

	Gefunden	Berechnet für
		$C_{27}H_{22}N_2 + H_2C_2O_4 + H_2O$
C	70.3	70.7 pCt.
H	7.36	7.3 -

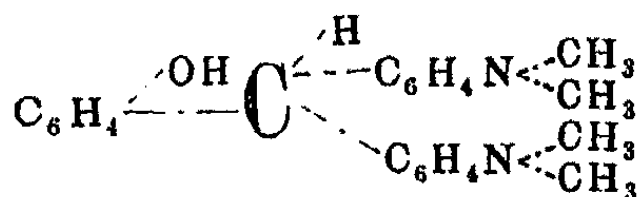
## Salicylaldehyd und Dimethylanilin.

Zur Darstellung des aus diesen Körpern erhältlichen Condensationsproduktes erhitzt man auf dem Wasserbade 7—8 Stunden unter sorgfältigem Umrühren 10 Theile Salicylaldehyd, 22—25 Theile Dimethylanilin und 20 Theile Chlorzink. Wenn die Masse nicht mehr stark nach Salicylaldehyd riecht, wird Wasserdampf durchgeleitet, bis alles überschüssige Dimethylanilin abgetrieben ist; es hinterbleibt nun die neue Verbindung als zähe, grünliche Masse, von der man die Chlorzinklösung abgiesst. Die Lösung in siedendem Alkohol scheidet nach und nach beim Erkalten farblose, sternförmig gruppirte Nadeln ab. Oft werden Krystallaggregate von sehr erheblicher Grösse erhalten. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Die Verbindung ist in Wasser nur spurenweise löslich, in kaltem Alkohol ziemlich schwer, sehr schwer in Ligroin, leicht dagegen löslich in siedendem Alkohol, sowie in Benzol.

Versetzt man die Lösung in Benzol mit nicht zuviel Ligroin, so scheiden sich prachtvolle, farblose Krystallrosetten ab. Der Schmelzpunkt wurde bei 127—128° gefunden.

	Gefunden	Berechnet für $C_{23}H_{26}N_2O$
C	79.4	79.7 pCt.
H	7.6	7.5 -

Nach seiner Bildungsweise und der Analyse ist dem Körper die Formel



zuzuschreiben, wobei die Hydroxylgruppe zum Methankohlenstoff die Orthostellung einnimmt, während die beiden Amidogruppen wahrscheinlich dazu in der Parastellung stehen.

Die Verbindung ist gleichzeitig Base und Phenol. Mit Salzsäure und Schwefelsäure wurden krystallisierende Salze erhalten. In verdünnter Natronlauge löst sie sich auf; concentrirte Natronlauge scheidet aus dieser Lösung einen voluminösen Niederschlag, manchmal auch kleine Nadeln des Natronsalzes ab.

Durch gelinde wirkende Oxydationsmittel, wie Bleisuperoxyd oder Braunstein, wird die schwachsaure Lösung der Leukobase zu einem grünen Farbstoff, dem „Salicylaldehydgrün“ oxydirt.

Dieses Grün wird aus der salzsauren oder schwefelsauren Lösung auf Zusatz von Kochsalz oder essigsauerm Natron in Flocken abgeschieden, die in reinem Wasser löslich sind. Die mit Alkali gefällte Farbbase enthält noch die Hydroxylgruppe, da sie sich in stark verdünntem Alkali löst. Die mit dem Salicylaldehydgrün gefärbten

Muster sind von mehr gelbem Ton, als die mit Malachitgrün hergestellten.

Acetylverbindung der Leukobase. Das Reaktionsprodukt aus Salicylaldehyd und Dimethylanilin wird beim längeren Kochen mit Essigsäureanhydrid in eine wohl krystallisierende Acetylverbindung umgewandelt. Dieselbe wird aus der Lösung in Essigsäureanhydrid durch Wasser als dicke, ölige Masse abgeschieden, die nach mehrmaligem Waschen mit Wasser zu strahligen Krystallaggregaten erstarrt. Aus heissem Alkohol erhält man die Verbindung in prachtvollen, irisierenden Blättchen vom Schmelzpunkt  $144^{\circ}$ .

	Gefunden	Ber. für $C_{23}H_{25}N_2OC_2H_3O$
C	77.05	77.3 pCt.
H	7.4	7.2 -

Die Acetylverbindung giebt bei der Oxydation ebenfalls ein schönes Grün.

#### Paroxybenzaldehyd und Dimethylanilin.

Die Condensation der tertiären Base mit dem Paroxybenzaldehyd vollzieht sich genau so, wie mit Salicylaldehyd. Das Reaktionsprodukt wird zweckmässig aus Alkohol krystallisirt. Es scheiden sich glänzende, meist concentrisch gruppirte Krystalle ab, die sich an der Luft röthlich färben. Der Schmelzpunkt wurde bei  $163^{\circ}$  beobachtet. Beim Schmelzen färbt sich die Substanz roth. Sie ist nur spurenweise in Wasser, leicht dagegen in Benzol oder Toluol löslich, sehr schwer in Ligroin. Sie löst sich in stark verdünntem Alkali; aus dieser Lösung scheidet concentrirte Natron- oder Kalilauge voluminöse, farblose Niederschläge der betreffenden Alkalisalze ab.

Die Substanz besitzt die Zusammensetzung  $C_{23}H_{26}N_2O$ .

	Gefunden	Berechnet
C	79.3	79.7 pCt.
H	7.7	7.5 -

Acetylverbindung. Durch längeres Kochen mit Essigsäureanhydrid wird die Substanz in eine Acetylverbindung verwandelt, welche aus Alkohol in farblosen, glänzenden, kurzen Prismen sich abscheidet.

Der Schmelzpunkt liegt bei  $146^{\circ}$ .

	Gefunden	Ber. für $C_{23}H_{25}N_2OC_2H_3O$
C	77.2	77.3 pCt.
H	7.5	7.2 -

Die Leukobase aus Paroxybenzaldehyd und Dimethylanilin ist durch ihr Verhalten bei der Oxydation leicht von der isomeren Verbindung aus Salicylaldehyd zu unterscheiden. Kocht man die alkoholische Lösung der Base mit Chloranil, so entsteht eine schön violett-

rothe Farblösung, welche auf Zusatz von Essigsäure oder sehr verdünnten Mineralsäuren intensiv grün wird. Die grüne Lösung zeigt starken Dichroismus, im durchfallenden Licht rothviolett, im auffallenden grün. Die Faser wird von dieser Lösung grün angefärbt. Oxydirt man mit Braunstein in saurer Lösung, so erhält man eine grüne Farblösung von denselben Eigenschaften, Alkali fällt hieraus rothbraune Flocken der Farbbase, im Ueberschuss von Alkali bei starkem Verdünnen mit rothvioletter Farbe löslich, ebenso in Ammoniak.

Ein Streifen Papier mit der Farblösung getränkt, kann als Reagenz auf Ammoniak resp. Säuren dienen. Schon geringe Mengen von gasförmigem Ammoniak verwandeln die grüne Farbe desselben in rothviolett, während verdünnte Säuren die grüne Farbe wiederherstellen.

Der Grund für dieses eigenthümliche Verhalten der Farbbase dürfte wohl darin liegen, dass die Hydroxylgruppe zur Carbinolgruppe die Para-Stellung einnimmt. Man kann sich daher denken, dass bei Gegenwart von Säuren die Farbbildung analog wie beim Bittermandelölgrün stattfindet, dass dagegen auf Zusatz von Alkali die regenerirte Carbinolgruppe mit der aus dem Aldehyd stammenden Hydroxylgruppe, nach Art des Aurins, farbbildend wirkt. Hierfür spricht auch die Farbe der Lösungen.

Dass der Hydroxylgruppe in der That ein Einfluss auf die Farbbildung bei diesem Körper zugeschrieben werden muss, geht daraus hervor, dass die oben beschriebene Acetylverbindung der Leukobase bei der Oxydation ein reines Grün liefert, welches sich in seinem chemischen Verhalten in Nichts vom Bittermandelölgrün unterscheidet, keinen auffallenden Dichroismus besitzt und mit Alkalien eine nichtgefärbte Farbbase liefert.

#### Ueber Paranitrobittermandelölgrün.

Vor ungefähr 2 Jahren<sup>1)</sup> wurde eine kurze Mittheilung über einen neuen grünen Farbstoff gemacht, welcher aus Paranitrobenzoylchlorid und Dimethylanilin gewonnen war. Das bemerkenswerthe Verhalten dieses Körpers, worauf in der betreffenden Abhandlung aufmerksam gemacht wurde, veranlasste mich, diesen Farbstoff etwas genauer zu studiren. Ich bin jedoch bei dieser neuen Untersuchung nicht vom Paranitrobenzoylchlorid, sondern vom Paranitrobenzaldehyd ausgegangen.

#### Paranitrobenzaldehyd.

Die kurzen Angaben über diesen Aldehyd, der zuerst von O. Fischer und Ph. Greiff (d. Ber. XIII, 670) aus Paranitrobenzyl-

<sup>1)</sup> E. und O. Fischer, diese Berichte XII, 800.

chlorid nach der Methode von Grimaux und Lauth dargestellt wurde, mögen folgende Beobachtungen, die ich schon vor einem Jahre gemeinschaftlich mit Hrn. H. Ostermaier gemacht habe, ergänzen.

Der Paranitrobenzaldehyd krystallisirt aus heissem Wasser in zollangen, farblosen, dünnen Prismen, er sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt, er ist mit Wasserdämpfen flüchtig, jedoch ziemlich schwer. In kaltem Wasser löst er sich nur wenig, leicht dagegen in Alkohol, Benzol oder Eisessig, ziemlich schwer in Aether, sehr schwer in Ligroin.

Der Aldehyd verbindet sich mit concentrirtem primären Natriumsulfit zu einer in glänzenden, irisirenden Blättchen krystallisirenden Verbindung, die sich leicht in Wasser löst. Will man aus dieser Sulfitverbindung den Aldehyd möglichst quantitativ abscheiden, so ist es nöthig, die sehr concentrirte wässerige Lösung mit stark concentrirter Sodalösung zu versetzen. Hierbei scheidet sich der Aldehyd in kleinen farblosen Nadeln ab.

Der Schmelzpunkt wurde bei  $106^{\circ}$  beobachtet. Der Körper besitzt einen sehr charakteristischen Aldehydgeruch.

Zur Analyse wurden bei ca.  $80^{\circ}$  getrocknet.

	Gefunden	Ber. f. $C_7H_5NO$
C	55.64	55.63 pCt.
H	3.7	3.3 -
N	9.29	9.27 -

Der Aldehyd ist sehr unbeständig Reduktionsmitteln gegenüber. Schon eine verdünnte Lösung von schwefligsaurem Natron verwandelt ihn beim Erhitzen in rothgelbe Produkte. Dagegen ist er sehr beständig gegen Oxydationsmittel. Man kann ihn sehr lange mit nicht zu concentrirter Salpetersäure kochen, ohne dass er merklich angegriffen wird.

Chromsaures Kali und Essigsäure oxydiren ihn ebenfalls nur sehr langsam, dagegen wird er beim Kochen mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure glatt in Paranitrobenzoësäure übergeführt.

Uebergiesst man den Aldehyd mit concentrirtem wässerigen Ammoniak, so bemerkt man, wie nach einiger Zeit die Nadeln zu einem fahlgelben Pulver zerfallen. Nach etwa 24 Stunden ist die Masse in ein ziegelrothes, amorphes Pulver umgewandelt. Der Körper krystallisirt nicht leicht, scheint jedoch seinen Reactionen gemäss Nitrohydrobenzamid zu sein.

Mit Anilin vereinigt sich der Paranitrobenzaldehyd sehr leicht zu einer krystallisirenden Verbindung. Erwärmt man gleiche Theile des Aldehyds und Anilins auf dem Wasserbade, so trübt sich alsbald die Lösung durch abgeschiedenes Wasser. Nach etwa halbstündigem Erwärmen lässt man erkalten, zieht überschüssiges Anilin mit kalter, sehr verdünnter Salzsäure aus und krystallisirt den Rückstand aus

Aether. Man erhält schwachgelbgefärbte Plättchen. Aus Benzol und Ligroin werden concentrisch gruppirte Krystallaggregate erhalten.

Der Schmelzpunkt wurde bei 93° beobachtet.

Nach der Analyse besitzt der Körper die Formel



Verdünte Säuren zelegen die Verbindung beim Kochen leicht wieder in die Componenten.

Paranitrobenzaldehyd und Dimethylanilin. Die Condensation des Aldehyds mit Dimethylanilin geht unter Mitwirkung von Chlorzink auf dem Wasserbade leicht und glatt von Statten. Nach beendigter Einwirkung kocht man die grünlichgelbe Masse wiederholt mit Wasser aus, später mit etwas verdünnter Salzsäure. Zur vollständigen Entfernung von nicht angegriffenen Rohmaterialien wird nun mit verdünntem Alkohol ein- bis zweimal ausgekocht und die zurückbleibende, hellgelbgefärbte, krystallinische Masse zweckmässig aus heissem Toluol krystallisirt, wobei man zur rascheren Abscheidung der noch heissen Toluollösung etwa ein halbes Volum Alkohol zumischt. So wird der Körper in schönen, goldgelben Blättern erhalten, schwer löslich in Alkohol, sowie in Ligroin, unlöslich in Wasser. Die Verbindung schmilzt bei 176 — 177° zu einer gelben Flüssigkeit, bei höherem Erhitzen tritt Zersetzung ein.

Zur Analyse wurde die Substanz wiederholt aus siedendem Alkohol krystallisirt und hernach bei 100° getrocknet.

	Gefunden	Ber. f. $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_2$
C	73.3	73.6 pCt.
H	6.68	6.6 -

Ihrer Bildungsweise und Analyse gemäss ist die Verbindung als Paranitrotetramethyldiamidotriphenylmethan zu bezeichnen.

In Säuren löst sich der Körper leicht auf und bildet farblose Salze.

Jodmethylat. Zur Darstellung dieses Körpers erhitzt man die Nitrobase in Holzgeistlösung mit überschüssigem Jodmethyl auf 100°. Man destillirt dann den Holzgeist ab und erschöpft den Rückstand mit heissem Wasser. Die ziemlich concentrirte heisse Lösung wird tüchtig mit guter Thierkohle durchgeschüttelt, filtrirt und nun nach vorherigem nicht zu starken Abdampfen über Schwefelsäure gestellt.

Man erhält so schwachgelbgefärbte, kleine Nadeln, die häufig zu warzenförmigen Aggregaten zusammengewachsen sind. Das Jodmethylat ist in absolutem Alkohol schwerlöslich; beim Erhitzen schmilzt die Substanz unter Entwicklung von Jodmethyl gegen 220°, wobei sie sich in eine grüne, harzige Masse verwandelt.

Die Analyse lehrt, dass sich 2 Jodmethylgruppen angelagert haben.



	Gefunden	Berechnet für
		$C_{23}H_{25}N_3O_2, 2CH_3J + H_2O.$
J	37.4	37.5 pCt.

Das Krystallwasser lässt sich nicht direkt durch Wärmezufuhr nachweisen, da beim Erhitzen auf  $100^{\circ}$  die Verbindung schon etwas Jodmethyl verliert.

**Tetramethylparaleukanilin.** Zur Darstellung dieses Körpers wird die beschriebene Nitrobase in salzsaurer Lösung mit Zinkstaub so lange reducirt, bis Ammoniak vollkommen farblose, krystallinische Flocken abscheidet. Man versetzt nun mit überschüssigem starken Ammoniak, trocknet den sorgfältig ausgewaschenen Niederschlag und löst hernach denselben in Benzol oder Toluol. Versetzt man nun die Benzollösung vorsichtig mit Ligroin, so fällt meist zuerst etwas Harz aus, wovon man abfiltrirt. Aus der klaren Lösung scheiden sich nach längerem Stehen farblose, sternförmig gruppirte Blättchen oder auch wohl grosse, schöne Rosetten ab. Die Substanz ist in Alkohol ziemlich schwerlöslich und scheidet sich daraus in kleinen flächenreichen, diamantglänzenden Krystallen ab. Durch Oxydation färbt sich die alkoholische Lösung an der Luft ziemlich rasch roth.

Der Schmelzpunkt der mehreremale aus Alkohol krystallisirten Substanz wurde bei  $151 - 152^{\circ}$  beobachtet.

Die Analyse der bei  $100^{\circ}$  getrockneten Substanz ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_{23}H_{27}N_3$
C	79.9	80.0 pCt.
H	8.0	7.8 -

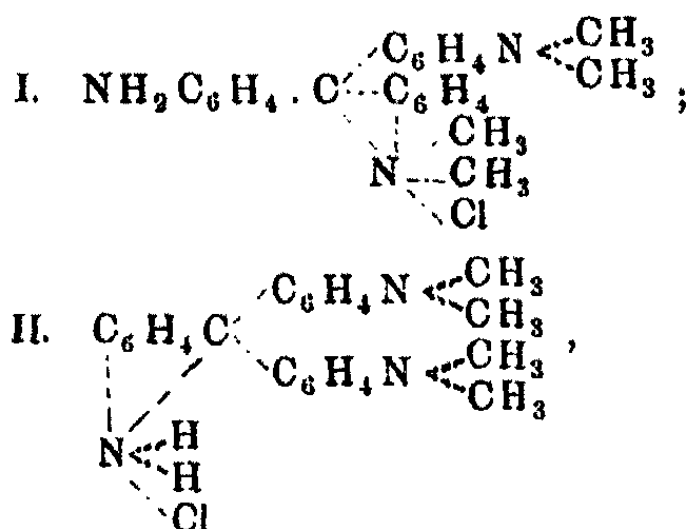
Die Verbindung ist als Tetramethylparaleukanilin zu betrachten, da sie beim Behandeln mit Jodmethyl dasselbe Jodmethylat liefert, wie Paraleukanilin.

Bei der Oxydation in schwach saurer Lösung mit Bleisuperoxyd oder Braunstein wird ein violettrother Farbstoff erhalten, der aus der Lösung durch Kochsalz oder essigsaures Natron in violetten Flocken sich abscheidet.

Die Salze der Farbbase sind in Wasser löslich und erzeugen auf der Faser Farbtöne, welche dem Methylviolett nahe stehen. Concentrirte Säuren verwandeln die Farbe, wie beim Methylviolett in grüngelb.

Der Farbstoff ist nach seiner Entstehungsweise und seinem Verhalten als Tetramethylpararosanilin zu betrachten.

Für die Constitution sind 2 Formeln denkbar, z. B. für das salzsaure Salz:



wovon jedoch wohl die zweite Formel wahrscheinlicher ist.

Paranitrobittermandelölgrün. Zur Ueberführung des oben beschriebenen Paranitrotetramethyldiamidotriphenylmethans in den Farbstoff wurde die schwachsaure Lösung in verdünnter Schwefelsäure mit feingepulvertem Braunstein längere Zeit, etwa 10 — 12 Stunden bei 40 — 50°, digerirt.

Anfangs bemerkt man dabei deutlich den Geruch nach Formaldehyd. Die filtrirte Lösung wurde mit essigsauerm Natron und Kochsalz gefällt. Der abgeschiedene, gelbgrüne, feinflockige Niederschlag wird ausgewaschen, hierauf in verdünnter Salzsäure gelöst und nun die Farbbase mit Ammoniak gefällt. Nach sorgfältigem Trocknen kocht man zuerst mit kleinen Mengen Alkohol aus und krystallisirt schliesslich den Rückstand wiederholt aus siedendem Alkohol. Man erhält so kleine, goldgelbe Prismen oder auch grosse, granatrothe Rosetten. Die so erhaltenen Krystalle zeigen nun vollkommene Uebereinstimmung mit dem früher aus Paranitrobenzoylchlorid erhaltenen Körper. Bei der Reduktion desselben traten genau dieselben Erscheinungen ein, wie bei dem früher erhaltenen Präparate.

Bezüglich der Zusammensetzung der Farbbase hatten die früheren Analysen für ein Paranitrodiamidotriphenylcarbinol etwas zu hohen Kohlenstoffgehalt ergeben. Es wurde damals darauf aufmerksam gemacht, dass der Körper vielleicht ein Aether des Carbinols sei, eine Annahme, die darin eine Stütze fand, dass auch die Farbbase des Bittermandelöls beim Erhitzen mit Alkohol in einen Aether überzugehen vermag.

Zur Analyse der Farbbase habe ich daher neuerdings die vermittelst Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigten Krystalle in das schwefelsaure Salz verwandelt, und aus diesem die Farbbase mit Ammoniak wieder gefällt.

Der feinpulverige Niederschlag wurde auf der Saugpumpe sorgfältig ausgewaschen und bei 80° getrocknet.

Ich erhielt dann mit diesem Präparate folgende Zahlen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{23}H_{25}N_3O_3$
	I	II	III	
C	70.5	70.6	70.45	70.6 pCt.
H	6.6	6.6	6.7	6.4 -
N	10.7	—	—	10.7 -

Der Körper muss wohl demgemäss als Paranitroderivat des Tetramethyldiamidotriphenylcarbinols bezeichnet werden.

Hiermit stimmt auch überein, dass das letzte Reduktionsprodukt des Farbstoffs mit dem oben beschriebenen Tetramethylparaleukanilin sich als identisch erwies. Weder Krystallform, noch Löslichkeit, noch das Verhalten bei der Oxydation liessen einen Unterschied erkennen.

Das „Paranitrobittermandelölgrün“ ist in seinen färbenden Eigenschaften vor allen bisher bekannten grünen Farbstoffen der Rosaniligruppe durch eine brillante stark gelbe Nuance ausgezeichnet.

Ueber die Condensationsprodukte des Paranitrobenzaldehyds mit primären und secundären Basen werde ich demnächst eine Reihe von Beobachtungen mittheilen.

#### 469. Heinrich Kiliani: Ueber das Verhalten von Gluconsäure, Zuckersäure, Lactonsäure und Schleimsäure zu alkalischer Kupferlösung.

(Eingegangen am 10. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Arthur Michael hat kürzlich<sup>1)</sup> die Annahme, dass die Reduktion einer alkalischen Kupferlösung durch Traubenzucker lediglich durch die im Molekül desselben enthaltene Formylgruppe veranlasst werde, als eine willkürliche bezeichnet, da es viele organische Oxyverbindungen gebe, welche ein ähnliches Verhalten gegen Metallsalze zeigen, wie z. B. Zuckersäure. Diese Bemerkung veranlasst mich zu folgender Mittheilung, umso mehr da die Frage, ob die durch Oxydation aus Dextrose bzw. Lactose entstehenden Säuren mit 6 Atomen Kohlenstoff im Molekül (nämlich Gluconsäure, Zuckersäure, Lactonsäure und Schleimsäure) noch alkalische Kupferlösung reduciren, aus theoretischen Gründen sicher von grossem Interesse ist.

Eine solche Reduktionsfähigkeit wird der Zuckersäure im Lehrbuche von Richter, der Gluconsäure und Lactonsäure in den bezüglichen Originalabhandlungen<sup>2)</sup> zugeschrieben. Eine entgegengesetzte Beobachtung wurde betreffs der Zuckersäure bereits von Erdmann<sup>3)</sup> betreffs der Gluconsäure von mir<sup>4)</sup> mitgetheilt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 2101.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 156, 126; 122, 98.

<sup>3)</sup> Gmelin, Handb. d. org. Chem. II, 892.

<sup>4)</sup> Ann. Chem. Pharm. 205, 185.

Ich habe nun bei wiederholten Versuchen gefunden, dass die genannten 4 Säuren bezw. die für diese Reaktion allein in Betracht kommenden Alkalisalze derselben Fehling's Lösung nicht reduciren. Eine Mischung von 5 cem Fehling'scher Lösung (entsprechend 0.025 g Dextrose) und 10 cem Wasser, versetzt mit einer concentrirten Auflösung von 0.1 — 0.2 g der betreffenden reinen Kali- oder Natronsalze blieb bei 10 Minuten langem Erhitzen im kochenden Wasserbade und darauf folgenden 2—3 Minuten langem Kochen völlig klar. Bei längerem Kochen wurde manchmal eine Spur Kupferoxydul abgeschieden, wie dies ja überhaupt beim längeren Kochen von Fehling'scher Lösung vorkommen kann.

Auf Grund dieser Versuche halte ich die oben erwähnte, von Michael als willkürlich bezeichnete Annahme für eine sehr berechnete.

Das Reduktionsvermögen der Levulose dagegen dürfte dem Vorhandensein einer Ketogruppe im Molekül derselben zuzuschreiben sein; denn bei der Oxydation derselben entsteht weder Gluconsäure noch Zuckersäure, sondern Glycolsäure und inaktive Weinsäure<sup>1)</sup>; ausserdem erhält man bei der Oxydation mit Silberoxyd aus Levulose mehr als  $\frac{1}{2}$  des Kohlenstoffs in Form von Glycolsäure<sup>2)</sup>: Die Levulose enthält also im Molekül jedenfalls zweimal das Radikal  $\text{CH}_2\text{OH}$ .

München, den 9. November 1881.

**470. Albert Atterberg: Das ätherische Oel von Pinus Pumilio.**  
(Eingegangen am 10. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Aus den Nadeln der Kiefern hat man an vielen Orten ein wohlriechendes Oel seit längerer Zeit fabrikmässig dargestellt, und dieses Oel schon mehrmals chemischer Prüfung unterworfen (Wöhler 1833, Hagen 1844, Mikolasch 1861, Tilden 1878), ohne dass man jedoch sagen konnte, welcher Bestandtheil des Oeles der Träger des Wohlgeruchs wäre. Da ich vor vier Jahren die Terpene des Fichtenholzes näher studirte, stellte ich auch einige Versuche über das Oel der Fichtennadeln an; es fehlte mir aber zu einer vollständigeren

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 205, 165. — Ich habe diese Säure früher für Traubensäure gehalten, aber schon damals auf die wahrscheinliche Identität des von mir erhaltenen Kalksalzes mit Kekulé's „künstlichem traubensauren Kalk“ hingewiesen. Nachdem nun Kekulé und Anschütz (diese Berichte XIV, 718) gezeigt haben, dass diese Verbindung das Kalksalz der inaktiven Weinsäure ist, haben mich neuere Versuche überzeugt, dass auch ich nicht Traubensäure, sondern inaktive Weinsäure in Händen hatte.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 205, 192.

Untersuchung genügendes Material. Später habe ich jedoch durch die Güte des Hrn. E. Mack in Reichenhall eine Probe des ätherischen Oels aus den Nadeln der Zwergkiefer, Latschenkiefer, Pinus Pumilio, bekommen und habe ich darüber folgende Untersuchung angestellt.

Zur Trennung der verschiedenen Verbindungen dieses Oeles wurde dasselbe erst durch Destillation fraktionirt. Es wurde aber alsbald gefunden, dass die Destillate den Wohlgeruch ganz verloren, und musste darum die Trennung der verschiedenen Bestandtheile durch fraktionirte Destillation mit Wasserdampf ausgeführt werden, was mit einiger Mühe auch gelang. Die unter 200° siedenden Verbindungen konnten jedoch durch fraktionirte Destillation über direktem Feuer getrennt werden. Das Oel zeigte sich dadurch aus folgenden vier Verbindungen bestehend:

1) Ein Terpen von dem Siedepunkt 156—160°, welches ganz den Geruch des gut gereinigten Terpentinöls zeigte und bei der Analyse die folgende Zusammensetzung ergab.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	88.14	88.24 pCt.
Wasserstoff	11.90	11.76. -

Das Volumgewicht der Verbindung bei 17.5° war 0.871. Das Rotationsvermögen für polarisirtes Licht war — 6.66. Mit Chlorwasserstoffgas lieferte das Terpen ein Chlorhydrat, welches, erst durch Destillation mit Wasserdampf (weil es leichtflüchtiger ist als die Nebenprodukte) und dann durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt, ganz das Aussehen, den Geruch und den Schmelzpunkt des gewöhnlichen Monochlorhydrats des Terpentinöls zeigte. Da das Terpen sich linksdrehend zeigte, ist es als identisch mit der linksdrehenden Modification des Terpentinöls, dem Terebenten, zu erklären.

2) Ein Terpen von dem Siedepunkte 171—176°. Dieses Terpen besass ganz den Geruch des von mir aus dem Fichtenholztheer gewonnenen Sylvestren, besonders wenn es einige Zeit bei Zutritt der Luft aufbewahrt war, wo das Sylvestren genau den Geruch von neuen Föhrenbrettern annimmt. Die Zusammensetzung war nach der Analyse:

Kohlenstoff . . . . .	88.20 pCt.
Wasserstoff . . . . .	11.70 -

Das Volumgewicht des Terpens war 0.8598 bei 17.5°. Das Rotationsvermögen war — 5.38. Ein krystallisirendes Chlorhydrat konnte aus der Verbindung nicht dargestellt werden. Nach den äusseren Eigenschaften und dem Siedepunkte zu beurtheilen, ist jedoch die Identität der Verbindung mit Sylvestren sehr wahrscheinlich.

3) Eine wohlriechende, gegen 250° siedende Flüssigkeit. Dieser Bestandtheil konnte wie oben gesagt nicht unzersetzt destillirt

werden, sondern wurde durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt. Gleich destillirt war die Flüssigkeit farblos. Durch Sauerstoffaufnahme wurde sie aber bald gelblich. Die Analyse ergab wegen der Oxydirbarkeit durch die Luft ein kleines Deficit.

	1)	2)
Kohlenstoff	26.60	87.11 pCt.
Wasserstoff	11.54	11.28 -

Auch dieses Oel ist darum als ein Terpen aufzufassen. Wegen des hohen Siedepunktes gehört es aber zu den Terpenen von der Formel  $C_{15}H_{24}$ , das heisst zu den sogenannten Sesquiterpenen. Das Rotationsvermögen des Oeles im polarisirten Lichte wurde in alkoholischen Lösung zu  $-6.2^{\circ}$  gefunden.

4) Eine dickflüssige, in der Kälte fast erstarrende nicht flüchtige Flüssigkeit. Diese wurde als Rückstand bekommen bei dem Abdestilliren der vorigen Verbindungen durch Wasserdampf. Sie war sehr dickflüssig, der Farbe nach grünlich braun. Für die Analyse wurde sie mit Chlorcalcium bei  $100^{\circ}$  von Wasser befreit. Die Analyse ergab:

	1)	2)
Kohlenstoff	86.12	86.05 pCt.
Wasserstoff	12.31	12.21 -
Asche	0.07	0.07 -
	98.50	98.33 pCt.

Auch diese Verbindung war darum ein durch die Luft etwas oxydirtes Terpen, und zwar ein polymeres Terpen. Sämmtliche untersuchten Verbindungen gehören also zu den Kohlenwasserstoffen der Terpen-Gruppe.

Aus dem Fichtennadelnöl von *Pinus sylvestris* hat vor drei Jahren Tilden (Journal of the chemical Society 1878) zwei Terpene dargestellt und zwar von denselben Siedepunkten wie die beiden erstgenannten. Die Drehung für polarisirtes Licht wurde aber für diese beiden Kohlenwasserstoffe zu  $+18^{\circ}$ ,  $48^{\circ}$  und  $-4^{\circ}$  gefunden. Wahrscheinlich sind die Kohlenwasserstoffe der beiden Oele nur in der Drehung verschieden, sonst identisch. Das wohlriechende Terpen scheint aber mit keiner früher bekannten Verbindung identisch zu sein.

Hr. Dr. J. Kjeldahl in Carlsberg's Laboratorium in Kopenhagen hat mir gütigst die oben citirten Drehungs-Bestimmungen ausgeführt, wofür ich ihm hiermit meinen besten Dank sage.

Kalmar, Oktober 1881.

**471. J. W. Brühl: Die Beziehungen zwischen den physikalischen Eigenschaften organischer Körper und ihrer chemischen Constitution.**

(IV. Mittheilung.)

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

Ueber den Zusammenhang zwischen den optischen und den thermischen Aeusserungen der flüssigen Kohlenstoffverbindungen.

Im Folgenden erlaube ich mir der Gesellschaft die Hauptresultate einer in der Sitzung vom 13. Oktober laufenden Jahres der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften in Wien vorgelegten und auch demnächst in Liebigs Annalen erscheinenden Arbeit mitzuthemen, welche die vierte Fortsetzung meiner chemisch-physikalischen Untersuchungen enthält. Es ist an diesem Orte nicht thunlich, Zahlenbelege für die nachstehend angeführten Beobachtungsergebnisse zu bringen. Ich stelle daher hier nur diese selbst kurz zusammen und muss betreffs des Beweismaterials auf die erwähnten ausführlichen Abhandlungen verweisen.

Meine bisher publicirten Untersuchungen (1.) hatten ergeben, dass zwischen der Atomgruppierung und dem Lichtbrechungsvermögen der flüssigen Kohlenstoffverbindungen ein einfacher Zusammenhang besteht, welcher es unter bestimmten Bedingungen gestattet die chemische Constitution der Substanzen festzustellen und namentlich zu entscheiden, ob, wie viele und welcher Art von mehrfachen Bindungen der Atome in einem Körper enthalten sind. Es hat sich ferner nachweisen lassen, dass zwischen der Atomanordnung der organischen Körper einerseits, und ihrer Dichte, dem Brechungsexponenten, dem Siedepunkt, der Transpirationszeit und wahrscheinlich auch dem specifischen Volumen andererseits, Beziehungen bestehen, welche gleichfalls zur Ermittlung der chemischen Struktur der Körper dienen können und dies grade in denjenigen Fällen, in welchen das molekulare Lichtbrechungsvermögen — die Constante  $P \left( \frac{A-1}{d} \right)$  — hierzu nicht benutzt werden kann.

Diese Correlation der verschiedenartigen physikalischen Aeusserungen organischer Verbindungen veranlasste mich auch die thermischen und die optischen Eigenschaften derselben mit einander zu vergleichen und führte mich zur Auffindung eines höchst einfachen Zusammenhangs zwischen dem Lichtbrechungsvermögen und der Verbrennungswärme dieser Körper.

(1.) Annalen der Chemie Bd. 200, S. 139; Bd. 203, S. 1, 255 u. 363; diese Berichte XII, 2135; XIII, 1119 u. 1520.

I. Es wurde zunächst gefunden, dass die schrittweise Oxydation der Substanzen auf ihre optischen Eigenschaften von gleichem Einfluss wie auf die thermischen ist. Das Lichtbrechungsvermögen  $\frac{A-1}{d}$  eines Körpers nimmt bei allmählicher Vereinigung desselben mit Sauerstoff stetig ab, es wird um so kleiner, je mehr Sauerstoffatome in die Verbindung eintreten, ebenso wie dies betrefte der Verbrennungswärme der Fall ist. Ganz entsprechend wirkt eine Entziehung von Wasserstoff, oder eine Vertretung desselben durch Sauerstoff, so dass sowohl das Lichtbrechungsvermögen als auch die Verbrennungswärme bei den Kohlenwasserstoffen grösser ist als bei gleichen Gewichtsmengen aller derjenigen Körper, welche durch Oxydation der Kohlenwasserstoffe entstanden sind, also der zugehörigen Alkohole, Aldehyde, Säuren, Oxysäuren etc. Die Differenzen der Constanten benachbarter Glieder einer Oxydationsreihe nehmen bei analoger chemischer Structur der Körper in allen Fällen, sowohl in thermischer wie in optischer Beziehung, mit wachsendem Molekulargewicht ab. So sind beispielsweise diese Differenzen zwischen Propylalkohol und Propylaldehyd kleiner als zwischen Aethylalkohol und Acetaldehyd u. s. w.

II. Der Einfluss der Halogenisation ist demjenigen der Oxydation sowohl in optischer, wie in thermischer Beziehung vollkommen analog. Das spezifische Lichtbrechungsvermögen und die spezifische Verbrennungswärme — d. i. die gleicher Gewichtsmengen der Körper — werden um so kleiner, je mehr Chloratome eintreten. Beide Constanten sind bei den Bromverbindungen kleiner als bei den Chlorsubstitutionsprodukten und sie sind am kleinsten bei den Jodverbindungen.

III. In den homologen Reihen der Alkohole, Säuren und Ester nimmt sowohl das Lichtbrechungsvermögen, als auch die Verbrennungswärme gleicher Gewichtsmengen Substanz mit steigendem Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt stetig zu, während die Differenzen für das Increment  $\text{CH}_2$  bei beiden Constanten mit wachsendem Molekulargewicht abnehmen.

IV. Ich hatte bereits früher nachgewiesen, dass das Lichtbrechungsvermögen isomerer Körper gleichen Sättigungsgrades gleich und also von ihrer Atomgruppierung unabhängig sei. Substanzen ein und derselben Klasse und derselben Molekularformel, wie z. B. isomere Alkohole, Aldehyde, Säuren u. s. w. sind demnach in optischer Beziehung identisch. Die neuesten Untersuchungen von Louguinine, Berthelot u. A. ergaben nun, dass solche Isomeren analogen, chemischen Charakters bei der Verbrennung auch gleiche Wärmemengen entwickeln.

V. Die Wechselbeziehung zwischen dem Lichtbrechungsvermögen und der Verbrennungswärme erstreckt sich auch auf die polymeren



Verbindungen. Die Constanten der Polymerisationsprodukte sind in beiden Fällen kleiner als diejenigen der Muttersubstanzen, und zwar nimmt sowohl das spezifische Brechungsvermögen, als auch die spezifische Verbrennungswärme um so stärker ab, je grösser die Zahl der Molekeln ist, welche sich zu einem polymeren Körper vereinigen, also je höher das Molekulargewicht der Verbindungen ist.

VI. Isomeren Körpern von ungleichem Sättigungsgrade entspricht, wie ich vor zwei Jahren gezeigt habe, auch ein ungleiches Brechungsvermögen. Ich wies nach, dass Substanzen, welche Doppelbindungen von Atomen enthalten, ein grösseres Lichtbrechungsvermögen zukommt als Isomeren, in denen diese Bindungen fehlen. Es ergab sich ferner, dass das Brechungsvermögen solcher Körper, in denen doppelte Bindung zwischen Kohlenstoffatomen stattfindet, grösser ist, als wenn Sauerstoff und Kohlenstoff zweifach verkettet sind. — Die allgemeine Correlation in dem optischen und thermischen Verhalten der Körper liess von vornherein erwarten, dass der Einfluss der doppelten Bindung der Atome sich in gleicher Weise auch auf die Verbrennungswärme der Substanzen erstrecken wird. Diese Annahme findet nun durch die jüngsten Beobachtungen Louguinine's ihre vollste Bestätigung.

Dieselben ergaben zunächst, dass die Verbrennungswärme von Körpern, in welchen doppelt gebundene Kohlenstoffatome vorkommen, grösser ist als die Verbrennungswärme von Isomeren, in denen diese Art von Bindung nicht vorhanden, sondern durch zweifache Verkettung von Sauerstoff- und Kohlenstoffatomen ersetzt ist.

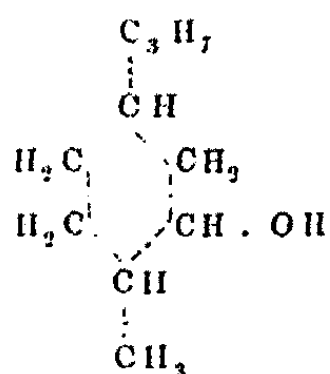
So entwickeln die ungesättigten Alkohole eine grössere Wärmemenge als die isomeren Aldehyde oder Ketone, was dem Verhalten dieser Verbindungen in optischer Beziehung vollkommen entspricht. Es zeigt z. B. der Allylalkohol, dessen Lichtbrechungsvermögen grösser ist als dasjenige des Propylaldehyds und des Acetons, auch eine grössere Verbrennungswärme als diese Substanzen.

Einen besonders interessanten Fall solcher Correlation im optischen und thermischen Verhalten bietet auch das Allyldipropylcarbinol und das Menthol, zwei Isomere von der Formel  $C_{10}H_{20}O$ . Der erstgenannte Körper besitzt, nach ganz kürzlich von Hrn. Kannonikow publicirten Messungen<sup>1)</sup>, eine um 2 Einheiten grössere Molekularrefraktion als die Rechnung nach der empirischen Zusammensetzung ergiebt, und er enthält daher, nach dem von mir aufgefundenen Gesetze, eine Doppelbindung von Kohlenstoffatomen, was auch aus der Synthese dieser Substanz hervorgeht. Das Menthol dagegen zeigt, nach demselben Beobachter, eine normale Molekularrefraktion und

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 1697.

besitzt demnach keine Doppelbindung. Es ist nun nach dem Vorstehenden zu erwarten, dass die Verbrennungswärme des Allyldipropylcarbinols ebenfalls grösser sein wird, als die des Menthols. Dies wird nun in der That durch Louguinine's Messungen der Verbrennungswärme genannter zwei Körper<sup>1)</sup> auf das Vollkommenste bestätigt. Somit ist sowohl durch das optische, als auch durch das thermische Verhalten des Menthols nachgewiesen, dass in diesem Körper keine doppelte Bindung von Kohlenstoffatomen vorkommt. Da nun in dem Menthol auch keine doppelte Bindung des vorhandenen Sauerstoffs oder eine einfache Verkettung desselben mit zwei Kohlenstoffatomen, vielmehr eine Hydroxylgruppe anzunehmen ist, so muss in dieser Substanz, welche 2 Wasserstoffatome weniger enthält, als der Sättigungscapazität ihrer mehrwerthigen Atome entspricht, eine ringförmig geschlossene Kette von Kohlenstoffatomen angenommen werden.

Das Menthol oder Menthacampher ist ein dem Borneocampher in seinem chemischen Verhalten sehr nahe stehender Körper, welcher sich als ein Reduktionsprodukt jener Verbindung auffassen lässt. Es dürfte ihm daher, entsprechend seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften, etwa folgende Constitutionsformel zukommen:



Durch die Correlation der thermischen und optischen Constanten des Menthols und Allyldipropylcarbinols ist nicht allein der experimentelle Nachweis dafür erbracht, dass ein ungesättigter Körper, welcher keine doppelte Bindung, aber eine ringförmige Gruppierung der Atome enthält, eine kleinere Verbrennungswärme besitzt als ein Isomerer, in dem eine Doppelbindung vorhanden ist, sondern es ist nun auch meine gleichartige Annahme betreffs des Einflusses der Bindungsweise der Atome auf das Lichtbrechungsvermögen der ungesättigten Substanzen durch direkte Beobachtung bestätigt worden.

Ich habe eine dahin gehende Ansicht vor zwei Jahren geäussert und auf Grund des optischen Verhaltens des Benzols und seiner Derivate — deren Molekularrefraktion nur durch die drei doppelten Bindungen, nicht aber durch die ringförmige Verkettung der Kohlenstoffatome erhöht zu werden scheint — den Satz aufgestellt, dass das Lichtbrechungsvermögen der ungesättigten Körper nur durch die mehr-

<sup>1)</sup> Compt. rend. 92, 455.

fache Bindung benachbarter, nicht aber durch ringförmige Verkettung der Atome erhöht werde. Diese Hypothese stützte sich ferner auf den Umstand, dass Substanzen gleichen Sättigungsgrades stets identische Molekularrefraktion zeigen, — so z. B. Säuren und Ester gleicher Molekularformel, oder isomere Alkohole u. s. w. — daher angenommen werden darf, dass die Atomrefraktion ihrer Bestandtheile nur von dem Sättigungsgrade, nicht aber von ihrer Anordnung in den Körpern abhängig ist. Es geht dies auch aus der Atomrefraktion der einwerthigen Elemente, welche nicht variabel ist, als sehr wahrscheinlich hervor. Der damals ausgesprochene Satz, welcher als die logische Consequenz der eben genannten Erscheinungen hingestellt wurde, hat nun ebensowohl durch die im Vorhergehenden angeführten optischen, als auch durch die correlativen thermischen Beobachtungen eine glänzende Bestätigung gefunden.

Aus den hier erwähnten Thatsachen ergibt sich eine einfache Wechselbeziehung des Lichtbrechungsvermögens und der Verbrennungswärme der flüssigen organischen Verbindungen, welche Constanten gleichen Gesetzen gehorchen und von der Molekularstruktur der Körper in analogem Sinne beeinflusst werden.

Die Bestimmung der chemischen Constitution mit Hülfe beider Constanten erhält durch die gegenseitige Controlle dieser verschiedenartigen physikalischen Aeusserungen der Beschaffenheit der Körper eine erhöhte Sicherheit.

VII. Die Erscheinung, dass die doppelte Bindung der Atome, welche das Lichtbrechungsvermögen der Körper vermehrt, auch ihre Verbrennungswärme erhöht, lässt nun auch in das Wesen dieser Art von Atomverkettung einen näheren Einblick gewinnen.

Wenn zwei Substanzen gleicher Molekularformel bei der Verbrennung ungleiche Wärmemengen entwickeln, so kann die Ursache in nichts Anderem liegen, als in der verschiedenen Energie dieser Verbindungen. Wir werden somit durch die vorstehenden Ergebnisse zu dem Schlusse geführt, dass die Energie der Substanzen, in welchen doppelte Bindungen von Atomen vorkommen, grösser ist als die Energie von Isomeren, denen solche Doppelbindungen fehlen.

Die Energie eines Körpers besteht aus der lebendigen Kraft der bewegten Bestandtheile und aus dem sogenannten Werkinhalt. Die letztere Grösse stellt diejenige Menge von Energie dar, welche bei der Erwärmung eines Körpers nicht zur Erhöhung seiner Temperatur, also zur Vermehrung der lebendigen Kraft der Bewegung dient, sondern dazu, Kräfte zwischen seinen Bestandtheilen zu überwinden, eine Lockerung des Zusammenhanges der Atome zu bewirken, oder kurz, die sogenannte Disgregation zu vermehren.

Nach der mechanischen Theorie der Wärme ist die lebendige Kraft der Atome nur von der Temperatur, nicht aber von der Anordnung dieser Atome in den Molekeln abhängig. Da aber isomere Körper gleiche Zahl und Art von Atomen enthalten, so ist die lebendige Kraft solcher Körper derselben Temperatur gleich. Die Ursache des verschiedenen Wärmewerthes der Energie isomerer Verbindungen, welche sich in der verschiedenen Verbrennungswärme documentirt, ist demnach in dem verschiedenen Werkinhalt, in der verschiedenen Disgregation zu suchen, so dass der grösseren Energie eine weiter fortgeschrittene Lockerung des Zusammenhanges der Atome entspricht.

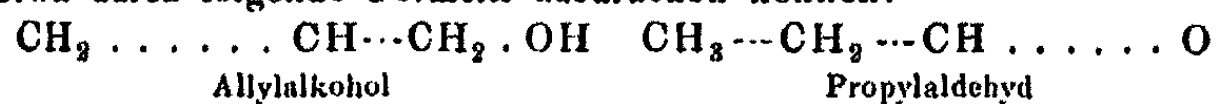
Da nun die Körper mit doppelter Bindung von Atomen eine grössere Verbrennungswärme, also auch eine grössere Energie und Disgregation besitzen als jene Isomeren, in denen solche Doppelbindungen fehlen, so folgt aus der obigen Darlegung, dass die sogenannte Doppelbindung der Atome keine innigere, sondern im Gegentheil eine schwächere Anziehung als die einfache Verkettung derselben darstellt. Die Annahme einer stärkeren oder dichteren Vereinigung der Atome, einer doppelten Bindung derselben, in den ungesättigten Körpern, steht demnach in directem Widerspruch mit den Thatsachen.

Dieses Resultat findet auch eine Bestätigung durch die Untersuchungen über das spezifische Volumen. Die bekannten Arbeiten von Kopp und von Buff ergaben, dass die vermeintlich doppelt gebundenen Atome einen grösseren Raum beanspruchen als die einfach verketteten. Dieses Ergebniss wird leicht verständlich, wenn man in Uebereinstimmung mit der obigen Ableitung annimmt, dass der sogenannten doppelten Bindung kein innigerer, vielmehr ein schwächerer Zusammenhang der Atome entspricht. Denn es erscheint nun ganz natürlich, dass das spezifische Volumen der Atome um so grösser wird, d. h. dass dieselben um so weiter von einander entfernt sind, je lockerer sie zusammenhängen. Nimmt man dagegen wie bisher an, dass die ungesättigten Atome inniger oder doppelt gebunden sind, so bleibt es unklar, warum sie weiter von einander entfernt sind als die schwächer oder einfach verketteten.

Der oben hingestellten Schlussfolgerung gewährt noch eine weitere Stütze die von Kekulé gefundene Regel, dass bei der Oxydation von Körpern mit sogenannter Doppelbindung der Kohlenstoffatome, der Zerfall der Molekel an der Stelle eben dieser doppelten Bindung stattfindet. Der Verlauf dieser Reaktionen deutet also ebenfalls auf einen lockeren Zusammenhang der Atome am Orte der vermeintlichen Doppelbindung.

Die grössere Disgregation und Volumenerfüllung der ungesättigten Verbindungen lässt sich nun auch in ihren Constitutionsformeln an-

deuten, indem man die gegenseitige Entfernung der ungesättigten Atome grösser darstellt als die der gesättigten. So würde man z. B. den Atomzusammenhang des Allylkohols und des Propylaldehyds etwa durch folgende Formeln ausdrücken können:



Es ist klar, dass das Gesetz, welches ich früher betreffs des Einflusses der Bindungsweise der Atome auf die Molekularrefraktion der Körper aufstellte, von dem hier erbrachten Nachweis der Nichtexistenz doppelter Bindungen unberührt bleibt. Denn diese besondere Art von Atomanziehung, welche man bisher als eine doppelte Verkettung auffasste, besteht ja an sich und ist jetzt nur in ihrem wahren Wesen und als eine unvollständige oder schwächere Bindung erkannt worden.

Die wichtigsten Resultate der vorstehenden Untersuchungen fasse ich schliesslich in folgende Sätze zusammen:

1. Das Lichtbrechungsvermögen und der Wärmewerth der Energie flüssiger Kohlenstoffverbindungen sind isodynamisch.

2. Aus dieser Wechselbeziehung ergibt sich die auch durch weitere Beobachtungen gestützte Schlussfolgerung, dass der vermeintlich doppelten Bindung eine vermehrte Zerstreuung der Atome (Disgregation), daher eine Lockerung ihres Zusammenhanges entspricht; dass demnach eine doppelte Bindung der Atome nicht besteht.

Lemberg (Oesterreich), im November 1881. Chemisch-technisches Laboratorium der k. k. technischen Hochschule.

#### 472. E. Sarauw: Ueber Dibromhydrochinon.

(Eingegangen am 15. November.)

In Erwiderung auf die von Hrn. E. Benedikt (im letzten Heft dieser Berichte pag. 2121) erschienene Publikation „Ueber Dibromhydrochinon“ möchte ich nur Folgendes hervorheben:

Das in meiner Abhandlung (Liebig's Annalen 209, 108) ausführlich beschriebene Verfahren zur Darstellung von Hydrochinon findet sich schon in diesen Berichten (XIII, 209) in einer Mittheilung der HH. Prof. Merz und Weith über meine Arbeit kurz angeführt.

Es muss noch erwähnt werden, dass sich leider in jener vorläufigen Notiz ein Druckfehler findet, der jedoch leicht zu erkennen ist.

Der fragliche Passus lautet nämlich:

„Das Dibromchinon entsteht auch sehr ausgiebig bei der Wechselwirkung gleich molekularer Mengen von Brom und Chinon, ferner beim Zusammenkommen von 1 Molekül Hydrochinon mit 2 Molekülen Brom“, während es heissen soll: „Das Dibromhydrochinon entsteht u. s. w. . . .“

Die Abhandlung von Hrn. Benedikt über diesen Gegenstand erschien im Mai 1880, während erwähnte Notiz über meine Arbeit schon im Januar 1880 veröffentlicht worden ist.

**473. W. H. Perkin: Ueber Citracon- und Mесаconsäureäther und über Malein- und Fumarsäure.**

(Vorgetragen in der Sitzung am 10. November von Hrn. Tiemann.)

Der Unterschied, welcher zwischen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Cumarsäure besteht, ist dem zwischen Malein- und Fumarsäure und zwischen Citracon- und Mесаconsäure vergleichbar, wie ich im Journ. Chem. Soc. 1881. 409 gezeigt habe. Kürzlich ist auch von Hrn. Petri<sup>1)</sup> in dieser Beziehung eine neue Aehnlichkeit zwischen letzteren beiden Säuren aufgefunden worden, und zwar ergaben seine Untersuchungen, dass ebenso wie  $\alpha$ -Methylcumarsäure, d. h.  $\alpha$ -Methyl-*o*-oxyphenylacrylsäure, beim Destilliren mit Phosphorpentachlorid zu einem Chlorid der  $\beta$ -Säure führt, so auch Citraconsäureanhydrid unter denselben Umständen ein Chlorid der Mесаconsäure giebt.

Nur in einer physikalischen Eigenschaft, den Siedepunkten, herrscht ein wesentlicher Unterschied; denn während die Aether der  $\alpha$ -Cumarsäure bei niederer Temperatur sieden als die der  $\beta$ -Cumarsäure, sieden die Aether der Malein- und Citraconsäure bei höherer Temperatur als die ihnen entsprechenden Fumar- und Mесаconsäuren.

Die Siedepunkte zeigen indessen bei gleichen Strukturunterschieden durchaus nicht immer Uebereinstimmung, sondern bisweilen eine grössere, bisweilen wieder eine kaum bemerkbare Differenz, z. B. beträgt dieselbe bei *p*- und *o*-Toluidin nur einen Grad, bei *p*- und *o*-Acetyltoluidin aber nicht weniger als zehn Grade. Aus diesem Grunde erachtete ich es für wünschenswerth, andere physikalische Eigenschaften zum Vergleiche heranzuziehen, um zu sehen, ob die betreffenden Substanzen sich in ihrem Verhalten dann den  $\alpha$ - und  $\beta$ -Cumarsäureverbindungen anschliessen, oder ob sie sich im entgegengesetzten Falle ihren Siedepunkten entsprechend verhalten. In der Absicht wählte ich zuerst die Methyläther der Citraconsäure und Mесаconsäure aus,

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 1634.

da zu erwarten stand, dass sie in ihren physikalischen Eigenschaften wesentlichere Unterschiede vorweisen würden als die Aethyläther.

Da dieselben bisher noch nicht dargestellt worden sind, so gebe ich im Folgenden etwas detaillirt ihre Gewinnungsmethoden an.

#### Citraconsäuremethyläther.

Citraconsäure wird in Methylalkohol gelöst und die Lösung mit Salzsäuregas gesättigt, während die Mischung kalt gehalten wird; darauf treibt man nach etwa zwölfstündigem Stehen des Gemisches durch schwache Erwärmung zum Theil die Salzsäure ab, zieht das Produkt mit Aether aus und wäscht denselben mit Wasser und darauf mit verdünnter Sodalösung. Wird nun nach Digestion der neutralen ätherischen Lösung mit kaustischer Soda der Aether abdestillirt und weiter erhitzt, so steigt das Quecksilber im Thermometer schnell und bleibt dann constant auf 208—209° stehen. Das erhaltene Produkt gab bei der Analyse die folgenden Zahlen: 0.120 g Substanz lieferten 0.3351 g Kohlensäure und 0.072 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_{10}O_4$
C	53.38	53.16 pCt.
H	6.60	6.30 -

Der Citraconsäuremethyläther destillirt bei 212°, wenn der Quecksilberfaden sich völlig im Dampf befindet. Er bildet ein farbloses Oel, welches in ungefähr 35 Gewichtstheilen Wasser bei 15° löslich ist. Es riecht aromatisch und nicht unangenehm; sein Geschmack gleicht in Etwas dem Anisöl, doch ist es nicht ganz so scharf. Durch Destillation wird es wenig verändert, indessen erleidet es augenscheinlich eine geringe Zersetzung dabei, denn die Analysen, welche von einem Produkt angefertigt wurden, das mehrmals destillirt war, lieferten einen etwas höheren Kohlenstoffgehalt als zuvor.

Seine Dichtigkeit, in einer U-Röhre bestimmt (wie auch alle übrigen in diesem Aufsatz erwähnten), ergab sich

bei 15° zu 1.1168 } mit Wasser von derselben Temperatur ver-  
- 30° - 1.1050 } glichen.

Die magnetische Rotationskraft für den gelben Lichtstrahl betrug bei 24° 1.063 (Wasser = 1).

In dem Gedanken, der auf beschriebene Weise erhaltene Citraconsäureäther könnte möglicherweise Mesaconsäure enthalten, welche durch die Einwirkung der angewandten Salzsäure gebildet war, wurde eine Quantität des Aethers aus citraconsaurem Silber und Jodmethyl bereitet. Der so entstandene Körper besass indessen denselben Siedepunkt und dasselbe specifische Gewicht, wonach beide Processe denselben Aether mit gleicher Reinheit liefern.

## Mesaconsäuremethylether.

Derselbe wurde durch Sättigung einer Mischung von Methylalkohol und Mesaconsäure mit Salzsäuregas erhalten, wobei besondere Kühlung nicht nöthig war. Er wurde dann in genau derselben Weise gereinigt wie der Citraconsäuremethylether. Bei der Destillation ging er constant bei 201—202° über und gab bei der Analyse folgende Zahlen (wie bei dem Citraconsäureäther wurde das Analysenmaterial ebenfalls einigemal destillirt):

0.13 g der Substanz gaben 0.2542 g Kohlensäure und 0.0776 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_{10}O_4$
C	53.32	53.16 pCt.
H	6.63	6.60 -

Der Mesaconsäuremethylether destillirt bei 205°, wenn der Quecksilberfaden des Thermometers ganz im Dampf ist; er erleidet aber ebenfalls eine geringe Zersetzung bei der Destillation. Er löst sich in ungefähr 122 Gewichtstheilen Wassers von 15° und besitzt demnach eine viel geringere Löslichkeit als der Citraconsäureäther. Sein specifisches Gewicht betrug

bei 15° 1.1254 | verglichen mit Wasser von derselben Tempe-  
- 30° 1.1138 | ratur.

Die magnetische Rotationskraft für den gelben Strahl bei 24° ist 1.154 (Wasser = 1).

Auch aus Mesaconsäurechlorid und Methylalkohol stellte ich Mesaconsäuremethylether dar, doch besass der so dargestellte Körper einen etwa 5° höheren Siedepunkt als das vorstehende Produkt und enthielt noch etwas Chlor, welches wahrscheinlich von einer geringen Menge eines Additionsproductes herrührte. Das Chlor liess sich durch Erhitzen mit Kupfer- oder Zinkfeile entfernen, nichtsdestoweniger änderte sich der Siedepunkt dadurch nur wenig, auch war das specifische Gewicht ein höheres, als oben angegeben ist. Wahrscheinlich entspringt diese Differenz einer geringen Menge einer verunreinigenden Substanz.

## Citraconsäureäthylether.

Er wurde auf dieselbe Art und Weise wie der Methylether, nur mit dem Unterschiede bereitet, dass hierbei Aethylalkohol in Anwendung kam. Sein Siedepunkt lag bei 226°; befand sich jedoch der Quecksilberfaden des Thermometers völlig in Dampf, siedete er bei 231.75°, eine Zahl, welche mit der von Petri erhaltenen zusammen-  
trifft <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV. 1634.



Die Bestimmung des specifischen Gewichts ergab:

bei 15° 1.050 } verglichen mit Wasser von derselben Tem-  
- 30° 1.038 } peratur.

Die magnetische Rotationskraft für den gelben Strahl betrug bei 24° 1.120 (Wasser = 1).

#### Mesaconsäureäthyläther.

Auf ähnliche Weise wie oben bereitet siedete er bei 223—223.5° und, wenn der Quecksilberfaden ganz in Dampf war, bei 229°, d. h. genau bei der von Petri angegebenen Temperatur. Sein specifisches Gewicht ergab sich

bei 15° zu 1.051 } verglichen mit Wasser von derselben Tempe-  
- 30° - 1.039 } ratur.

Da der Ausdehnungscoefficient des Mesaconsäureäthyläthers etwas grösser als der des Citraconsäureäthyläthers ist, so sind ihre specifischen Gewichte beinahe gleich bei 45°.

Die magnetische Rotationskraft für den gelben Stahl bei 25° beträgt 1.168 (Wasser = 1).

Bei der Prüfung der oben angeführten Aether findet man zwischen den Siedepunkten der Methyläther einen grösseren Unterschied als zwischen denen der Aethyläther<sup>1)</sup>:

Citraconsäuremethyläther	Siedep.	212°	
Mesaconsäuremethyläther	-	205	
	Differenz	7°	
Citraconsäureäthyläther	Siedep.	231.75°	Petri 231°
Mesaconsäureäthyläther	-	229	229
	Differenz	2.75°	2°.

In diesem besonderen Umstand entsprechen sie den  $\alpha$ - und  $\beta$ -Methyläthern und Aethyläthern der *o*-Oxyphenylacrylsäure, doch verläuft der Unterschied zwischen den zugehörigen Aethern in umgekehrter Richtung, insofern derselbe bei den Citraconaten grösser als bei jenen beiden ist.

Was die specifischen Gewichte und die magnetische Rotationskraft anbelangt, so finden wir sie bei den Mesaconaten stets höher.

	Spec. Ge- wicht	Differenz	Magn. Rotations- kraft	Differenz
Citraconsäuremethyläther	1.1168	} 0.0086	1.064	} 0.09
Mesaconsäuremethyläther	1.1254		1.154	
Citraconsäureäthyläther	1.050	} 0.001	1.121	} 0.047
Mesaconsäureäthyläther	1.051		1.168	

<sup>1)</sup> Dies ist auch bei den Fumar- und Maleinsäureäthern der Fall. Anschütz, diese Berichte XII, 2281.

Dr. Gladstone ist so freundlich gewesen, die Brechungsindices dieser Körper zu messen, und ist aus seiner hier angeschlossenen Beschreibung ersichtlich, dass die MESAconate stets höhere Zahlen ergeben als die Citraconate. Er schreibt mir:

„Ich habe die beiden Isomerieenpaare, welche Sie mir sendeten, geprüft und folgende Indices gefunden:

Verbindung	Temperatur	$\mu_A$	$\mu_D$	$\mu_H$
Citraconsäuremethyläther . . . .	15.5	1.4442	1.4504	1.4721
Mesaconsäuremethyläther . . . .	16.0	1.4492	1.4564	1.4813
Citraconsäureäthyläther . . . .	16.5	1.4397	1.4459	1.4659
Mesaconsäureäthyläther . . . .	16.0	1.4433	1.4499	1.4727

„Im Folgenden gebe ich die Brechungsäquivalente für A und H:

Verbindung	A	H	Dispersionsäquivalent
Citraconsäuremethyläther . . . . .	62.87	66.82	3.95
Mesaconsäuremethyläther . . . . .	63.10	67.62	4.52
Citraconsäureäthyläther . . . . .	78.04	82.69	4.65
Mesaconsäureäthyläther . . . . .	78.53	83.74	5.21

„Hiernach scheint es, dass das Brechungsvermögen der Isomeren im Anfange des Spektrums nahezu gleich ist, dass indessen die MESAconate in jedem Falle eine sichtbar grössere Dispersionskraft besitzen.

Unter der Annahme, dass  $C = 5.0$ ,  $H = 1.3$  und  $O = 2.9$  ist, würde das Brechungsäquivalent der Methylverbindungen 59.6 und das der Aethylverbindungen 74.8 sein. Die Resultate der Untersuchung ergeben Ziffern, welche mehr als 3 über diese Zahlen hinaus liegen, doch würde Hr. Brühl einen Theil des Sauerstoffs wenigstens zu 3.4 rechnen und annehmen, dass zwei der Kohlenstoffatome den höheren Werth von 6.1 in derartigen Verbindungen wie in Amylen und Allylverbindungen besitzen.“

Man sieht also, dass, abgesehen von den Siedepunkten, alle physikalischen Eigenschaften dieser isomeren Aether, soweit sie bisher untersucht sind, mit denen der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Cumarsäure übereinstimmen.

Mancherlei Versuche sind angestellt worden, um aus Fumarsäure ein anderes Anhydrid zu erhalten als Maleinsäureanhydrid, welches durch dessen Destillation, d. h. bei hoher Temperatur erhalten wird.

Obschon ich nun annahm, dass Fumar- und Maleïnsäure nur ein Anhydrid gemeinsam hätten, habe ich gleichwohl in dieser Richtung einige Versuche angestellt und hierbei folgende Resultate erhalten.

Den ersten Versuch machte ich mit einer ätherischen Lösung von Fumarsäurechlorid und oxalsaurem Silber. Die Mischung entwickelte allmählich Kohlensäure und Kohlenoxyd, jedoch hatte sich nach Verlauf von 6 bis 7 Tagen noch nicht der zehnte Theil der durch die Theorie angezeigten Gasmenge entbunden. Die Reaktion schien dann einzuschlafen. Wurde dasselbe Experiment in einer zugeschmolzenen auf 100° erhitzten Röhre angestellt, so erlangte man kein besseres Resultat, das Chlorid war augenscheinlich in direkte Verbindung mit dem Silbersalz getreten und trockner Aether löste von dem Produkt kaum etwas auf.

Dann wurde Fumarsäurechlorid, in reinem Benzol gelöst, in Berührung mit fumarsaurem Silber gebracht, und das Benzol langsam auf dem Wasserbade abdestillirt. Hierbei war ein gewisser Theil der Verbindung zersetzt. Der trockne Rückstand, mit Petroleumäther extrahirt, gab eine Lösung, welche beim Abkühlen Krystalle von Maleïnsäureanhydrid absetzte. Die erhaltene Menge desselben war sehr gering im Vergleich zu dem angewandten Material. Der grösste Theil des Produkts war sichtlich eine unlösliche Verbindung des Chlorids mit dem Silbersalz.

Fumarsäurechlorid wurde nun in reinem Zustande mit fumarsaurem Silber in Berührung gebracht; alsbald trat eine kräftige Reaktion unter Erzeugung grosser Wärme ein und Maleïnsäureanhydrid bildete sich in Menge.

Eine Lösung von Fumarsäurechlorid in Petroleumäther wurde zu der theoretischen Menge von Silbercarbonat hinzugefügt. Etwas Kohlensäureanhydrid entwickelte sich, beim Erhitzen der Mischung und nach dem Abfiltriren des Petroleumäthers erhielt man schöne Krystalle von Maleïnsäureanhydrid, doch war die Menge desselben sehr gering wie bei der Anwendung von fumarsaurem Silber.

Es ist festgestellt, dass Acetylchlorid ohne Einwirkung auf Fumarsäure ist (Anschütz, diese Berichte X, 1881). In der Meinung, dass die bei dem angestellten Versuche innegehaltene Temperatur den Siedepunkt des Acetylchlorids nicht überschritten haben mochte, machte ich Versuche mit diesen Substanzen in zugeschmolzenen Röhren.

Bei dem ersten Versuche wurde die Hitze schnell gesteigert, bis sie 190 — 194° erreicht hatte, bei welcher Temperatur die Fumarsäure schnell verschwand. Beim Destilliren des Produktes wurde Maleïnsäure in Menge erhalten. Weil nun in diesem Falle die Zersetzung so leicht eintrat, hielt ich es für möglich, dass die Reaktion sich auch bei niederer Temperatur vollzöge, wenn man ihr nur genügende Zeit liess, und erhitze deshalb diese Substanzen in einer

zugeschmolzenen Röhre auf 100°. Schon nach der Digestion von wenigen Stunden vermochte ich festzustellen, dass die Fumarsäure zu verschwinden begann und im Verlaufe von weniger als 24 Stunden enthielt die Röhre eine klare Lösung, welche Maleïnsäureanhydrid in Essigsäure und Acetylchlorid gelöst enthielt. Salzsäure fand sich ebenfalls in Menge vor und entwich bei dem Oeffnen der Röhre.

Dieses Experiment wurde nun mit etwas frisch vorbereitetem Acetylchlorid wiederholt, und war ich überrascht hierbei zu finden, dass nur eine geringe oder gar keine Reaktion statthatte, wonach es schien, dass sich wahrscheinlich Essigsäure in dem zuvor angewandten Acetylchlorid gebildet hatte, welches einige Monate früher dargestellt war. Deshalb wurde eine Mischung von Acetylchlorid mit 25 pCt. Eisessig mit Fumarsäure eingeschlossen und in einem Wasserbade erhitzt. In diesem Fall verschwand die Fumarsäure nach und nach und nach Verlauf von 14 Stunden war der Inhalt klarflüssig; die Prüfung desselben ergab einen grossen Gehalt an Maleïnsäureanhydrid. Auch wurde der Versuch mit einer Mischung gleicher Theile von Acetylchlorid und Eisessig angestellt, wobei die Fumarsäure noch schneller umgewandelt wurde.

Man sieht also, dass Fumarsäure bei Temperaturen, welche 100° nicht überschreiten, Maleïnsäure ergibt, sowohl wenn sein Chlorid mit dem Silbersalz zusammengebracht wird als auch wenn man ihr das Wassermolekül mit Acetylchlorid in Gegenwart von Essigsäure entzieht.

Durch alle diese Beweisgründe ist man, wie es den Anschein hat, zu dem bemerkenswerthen Faktum gelangt, dass es nur ein Anhydrid für Maleïn- und Fumarsäure, nur ein Anhydrid für Citracon- und Mesaconsäure und nur ein Anhydrid für  $\alpha$ - und  $\beta$ -Cumarsäure giebt.

Worauf können aber dann die Isomerieen dieser Säuren beruhen, wenn es nicht in dem Stellungsunterschied ihrer Hydroxylgruppen zu den Radicalen liegt?

Die physikalischen Eigenschaften der Aether stimmen, mit Ausnahme der Siedepuntsbeziehungen, überein und zeigen, dass bei der Umwandlung von Maleïn-, Citracon- und  $\alpha$ -Cumarsäure in ihre Isomere Contraction stattfindet und demnach besteht in ihren Molekülen eine grössere Compaktheit. Die Wirkung hiervon ist, wie erwartet werden durfte, grössere Beständigkeit und geringere Löslichkeit.

Ein Vergleich der Eigenschaften der Anilinsalze einiger dieser isomeren Salze ist von mir angestellt worden und hat interessante Resultate ergeben.

Es ist bekannt, dass eine Lösung von citraconsaurem Anilin bei dem Eindampfen auf dem Wasserbade Phenylcitraconimid giebt. Die-

selbe Veränderung erleidet es aber schon, wenn man seine Lösung einige Zeit kalt hält.

Bei dem Eindunsten einer Lösung von mesaconsaurem Anilin zur Trockniss auf dem Wasserbade findet keine ähnliche Veränderung statt; das Produkt bleibt völlig in Wasser löslich.

Ebenso bleibt fumarsaures Anilin vollständig löslich, nachdem seine Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft ist.

Wird indessen eine Lösung von maleinsaurem Anilin zur Trockniss abgedunstet und einige Zeit auf dem Wasserbade gelassen, so wird es gänzlich unlöslich in Wasser und giebt ein Produkt, welches aus Alkohol in schmalen, prachtvollen Nadeln krystallisirt, die den ungefähren Schmelzpunkt von 210—211° besitzen. Augenscheinlich besteht dasselbe aus einem Körper, welcher dem Phenylcitraconimid analog ist.

Wenn man eine gesättigte Lösung von maleinsaurem Anilin einige Zeit in der Kälte stehen lässt, so scheidet sich ein krystallinischer Körper aus, welcher jedoch von dem soeben beschriebenen verschieden ist und sich in heissem Wasser löst.

Aus diesen Beobachtungen darf man schliessen, dass die Hydroxylgruppen in der Citracon- und Maleinsäure leichter durch andere Gruppen vertretbar sind als die in der Mесаcon- und Fumarsäure.

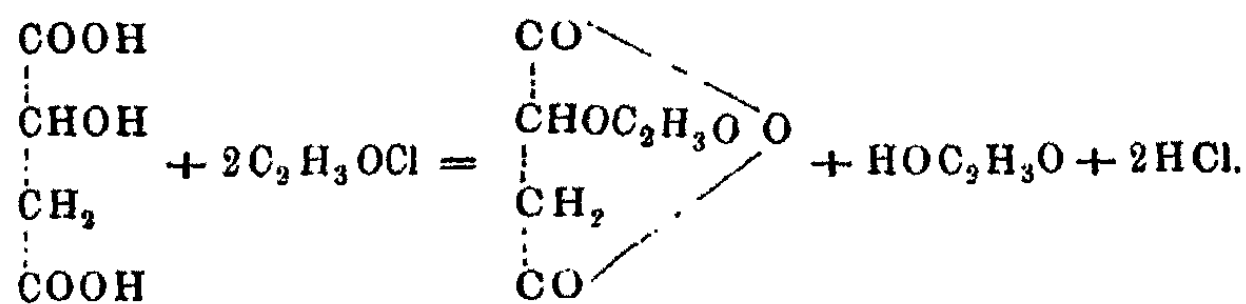
#### Darstellung von Maleinsäureanhydrid aus Malonsäure direkt.

Um dieses Anhydrid zu bereiten, ist es gebräuchlich, Malonsäure erst in Maleinsäure zu verwandeln und letztere dann zur Dehydratisirung entweder wiederholt zu destilliren oder mit Acetylchlorid zu behandeln, wie Anschütz vor nicht langer Zeit vorschlug (diese Berichte XII, 2281), welchem es gelang, auf diesem Wege aus 1000 g Malonsäure 200 g Maleinsäureanhydrid zu erhalten.

Bei der Zersetzung der Malonsäure durch Erhitzen scheint Maleinsäure das erste Produkt zu sein, während sich Fumarsäure erst hernach bildet und der Ausbeute an Maleinsäure grossen Eintrag thut.

Da nun Fumar- und Maleinsäure nur ein Anhydrid besitzen, hielt ich es für wahrscheinlich, dass, wenn Malonsäure in ein Anhydrid umgewandelt werden konnte, welches bei der Zersetzung durch Erhitzen nicht Wasser abzuspalten vermochte, Maleinsäureanhydrid entstehen würde und so die Bildung von Fumarsäure vermieden sei.

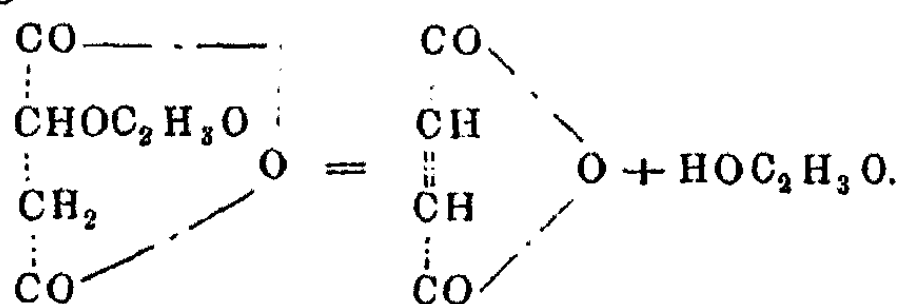
Ein derartiges Derivat der Malonsäure war vermuthlich durch die Einwirkung von Acetylchlorid zu gewinnen, wobei wahrscheinlich ein Acetomalonsäureanhydrid entstand nach folgender Gleichung:



Deshalb wurde eine Quantität von Malonsäure mit einem Ueberschuss von Acetylchlorid behandelt, wobei bald eine Reaktion unter massenhafter Abspaltung von Salzsäure eintrat. Als diese nachliess, wurde die Mischung auf dem Wasserbade erhitzt und gewann nach kurzer Zeit das Aussehen einer durchscheinenden, etwas gummösen Flüssigkeit. Das Produkt wurde nicht weiter untersucht, es kann indessen kaum ein Zweifel bestehen, dass es der Hauptsache nach Acetylmalonsäureanhydrid ist. Es wurde nunmehr destillirt. Anfangs ging der Ueberschuss des Acetylchlorids über, dann Essigsäure. Als die Temperatur auf etwa 160° gestiegen war, wurde die Vorlage gewechselt und das gesammte rückständige Produkt gesondert aufgefangen. Eine geringe Menge eines kohligen Rückstandes blieb in der Retorte.

Das hochsiedende Produkt wurde von Neuem destillirt und, sobald die Temperatur etwa 192° erreicht hatte, die zurückgebliebene Masse wieder gesondert aufgefangen. Sie ging völlig unter 198° über als ein farbloses Oel, welches beim Erkalten zu einer völlig harten Krystallmasse erstarrte und in der That reines Maleinsäureanhydrid vorstellte. Durch Fraktioniren des unter 192° siedenden Produktes wurde noch eine weitere geringe Menge desselben erhalten.

Die Bildung dieses Anhydrids aus Acetomalonsäureanhydrid ist leicht folgendermassen zu erklären:



Fumarsäure bildet sich bei diesem Process nicht, wenn die Malonsäure hinlänglich mit Acetylchlorid behandelt ist.

Die erzielte Ausbeute ist bedeutend, aber da die angewendete Malonsäure sich in feuchtem Zustande befand, so kann der Procentertrag nicht genau angegeben werden. Indessen betrug die geringste Ausbeute an dieser Säure 40 pCt., die höchste 48 pCt. Zweifellos können noch bessere Resultate erzielt werden.

Maleinsäureanhydrid giebt beim Destilliren mit Phosphorpentachlorid, wie zu erwarten stand, Fumarsäurechlorid. Die Einwirkung

vollzieht sich indessen nicht schnell und ein grosser Theil des unveränderten Anhydrids siedet gegen Ende der Operation über.

Die Isomerieverhältnisse der Itaconsäure sind nicht in den Kreis dieser Betrachtungen gezogen, da man annehmen darf, dass dieselbe sich wesentlich anders zu Mesaconsäure und Fumarsäure verhält.

Sudbury Haruow, 20. October 1881.

**474. P. P. Bedson D. Sc. und W. Carleton Williams; Ueber die Bestimmung des specifischen Brechungsvermögens fester Körper in ihren Lösungen.**

(Eingegangen am 18. Oktober; vorgetragen in der Sitzung am 10. November von Hrn. A. Pinner.)

Vor einigen Jahren stellten Gladstone und Dale fest, dass das specifische Brechungsvermögen eines festen Körpers, d. h. der Brechungsexponent  $-1$ , dividirt durch die Dichtigkeit, abgeleitet werden kann von einer Lösung desselben, wenn die Menge des Körpers in der Lösung und das specifische Brechungsvermögen der Lösung und des Lösungsmittels bekannt ist. Mit Hilfe dieser Methode haben diese Forscher einige directe Beweise beigebracht (Phil. Trans. 1869, S. 13—14, Chem. Soc. 1870, S. 111—113); und die spätern Publikationen von Gladstone enthalten gleiche Beweise in Bezug darauf, es hat sich ergeben, dass die specifischen Brechungsvermögen von Pyren, berechnet aus seiner Lösung in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff in der That gleich sind (Phil. Mag. 1880, S. 55). Da es unsere Absicht war, die specifischen Brechungsvermögen fester aromatischer Isomeren zu erforschen und ihr specifisches Brechungsvermögen aus ihren Lösungen zu bestimmen, so schien es wünschenswerth, diese Methode einer eingehenden Beurtheilung zu unterwerfen. Die Angabe von Danorsky (Sitzungsberichte Wien. Akad. LXXXII, 1880, S. 148), dass der Brechungsexponent eines festen Körpers nicht aus der ihn enthaltenden Lösung abgeleitet werden kann, machte diese Untersuchung um so wünschenswerther. Um diese Methode zu prüfen, wurde das specifische Brechungsvermögen von flüssigem Phenol mit jenem aus seiner alkoholischen und essigsauren Lösung ermittelten verglichen; ausserdem wurde das specifische Brechungsvermögen dreier fester Körper, nämlich Steinsalz, geschmolzener Borax und Borsäure, direkt bestimmt und mit jenen, aus ihren wässerigen Lösungen bestimmten Werthen verglichen. Das bei diesen Versuchen benutzte Instrument war ein von Becker (Meyerstein's Nachfolger) in Göttingen erhaltenes Spektrometer. Dieses Instrument ist so graduirt, dass es halbe Grade abzulesen gestattet. Die Brechungsexponenten sind bestimmt für die Wasserstofflinien  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$ ,

und in einigen Fällen auch für die Natriumlinie. In allen Fällen wurden die Brechungsexponenten ( $A$ ) für einen Lichtstrahl von unbegrenzter Schwingungsdauer mit Hilfe von Cauchy's Formel und die specifischen Brechungen für diesen Brechungsexponenten berechnet. Die Brechungsexponenten, für  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  gegeben, wurden aus wenigstens 4 Ablesungen ermittelt, und jene aus zwei Beobachtungen berechneten, unterscheiden sich von den abgelesenen erst in der fünften Decimalstelle. Beim Versuch mit Flüssigkeiten wurde ein 15 ccm fassendes Hohlglasprisma angewandt, welches durch plan-parallele Spiegel eingeschlossen war. Das Prisma hat eine Oeffnung für die Einschaltung eines Thermometers, an welchem man die Temperatur der Flüssigkeit während des Versuches ablesen kann. Die Flüssigkeit in dem Prisma wurde verändert und auf der gewünschten Temperatur erhalten vermittelst Wasser, welches durch eine Reihe von Glasröhren, welche an der Rückseite des Prismas und unter dem kleinen Gestell, auf welchem es steht, angebracht sind, circulirt. Das zu den Versuchen gebrauchte Thermometer war von Geissler angefertigt und in zwei Zehntelgrade eingetheilt.

Die specifischen Gewichte der Flüssigkeiten und Lösungen wurden in einem Apparate bestimmt, der in der Form jenem von Sprengel gebrauchten ähnlich ist, und durch welchen grosse Genauigkeit erreicht werden kann. Die specifischen Gewichte sind mit Bezug auf Wasser von  $4^{\circ}$  angegeben.

Die specifischen Brechungen von Alkohol, Eisessig und destillirtem Wasser, welche in den folgenden Experimenten gebraucht sind, wurden mit besonderer Sorgfalt bestimmt und zeigen folgende Resultate:

	Brech. in für A.	Spec. Gew.	$\frac{A - 1}{d}$
Alkohol bei $20^{\circ}$ C.	1.35157	0.8019	0.4384
„ bei $25^{\circ}$ C.	1.34954	0.7976	0.4382
Essigsäure bei $20^{\circ}$ C.	1.36389	1.0559	0.3438
Wasser bei $20^{\circ}$ C.	1.32402	0.99831	0.3246

#### I. Flüssiges Phenol und Phenol in alkoholischer und eisessigsaurer Lösung.

Die Reinheit des Phenols wurde durch seinen Siede- und Schmelzpunkt bestimmt. Die Brechungsexponenten für flüssiges Phenol wurden bei  $40$  und  $45^{\circ}$  bestimmt, und die specifischen Brechungen aus diesen Beobachtungen berechnet, nämlich  $0.4850$  und  $0.4848$ , sie unter-



scheiden sich nur wenig von den von Brühl für Phenol bei 20° nämlich 0.4862 erhaltenen.

Die folgende Tabelle zeigt die erhaltenen Zahlen; die specifischen Gewichte wurden bei der Beobachtungstemperatur genommen, Wasser von 4° als Einheit gesetzt.

Substanz	Beobacht- Temperat.	Spec. Gew. Wasser bei 4° = 1	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	A	$\frac{A-1}{d}$ für Phenol
Flüssiges Phenol . .	40°	1.0591	1.53618	1.55496	—	1.51375	0.4850
	45°	1.0545	1.53386	1.55263	—	1.51144	0.4848
Alkohol. Lösung I. 20.64pCt. Phenol	20°	0.8540	1.39212	1.40036	1.40534	1.38186	0.4801
	25°	0.8487	1.39003	1.39841	1.40317	1.37984	0.4828
II. 34.84pCt. Phenol	20°	0.887	1.41584	1.42578	1.43147	1.40371	0.4854
	25°	0.883	1.41371	1.42348	1.42952	1.40144	0.4856
III. 48.85pCt. Phenol	20°	0.9213	1.43680	1.44827	1.45523	1.42247	0.4799
Essigs. Lösung. IV. 25.38pCt. Phenol	20°	1.0594	1.41585	1.42572	1.43159	1.403612	0.4900
V. 36.47pCt. Phenol	20°	1.0617	1.43498	1.44613	1.45291	1.421039	0.4883

Was die bei 20° gemachten Bestimmungen betrifft, so ist das Mittel der Werthe, welche aus der alkoholischen Lösung erhalten wurden, 0.4818, während das Mittel der beiden aus der essigsäuren Lösung erhaltenen Werthe 0.4891 ist. Die Differenz 0.0073 zwischen diesen beiden Beobachtungen ist 1.5pCt. ihrer Mittel, nämlich 0.4854. Das Mittel der aus diesen Beobachtungen erhaltenen Werthe unterscheidet sich von dem für flüssiges Phenol bei 40° erhaltenen Werthe um 0.0004, was ungefähr 0.08pCt. von 0.4850 beträgt. Die aus den Differenzwerthen berechneten Molekularbrechungen, welche erstere für die specifischen Brechungen erhalten wurden, unterscheiden sich nur wenig von einander, so dass 0.4850 entspricht der Molekularbrechung von 45.59, 0.4854 von 45.62, 0.4891 von 45.97 und 0.4818 von 45.28. Diese Resultate zeigen, dass das specifische Brechungsvermögen eines festen Körpers in seiner Lösung identisch ist mit der specifischen Brechung der durch Schmelzen des Körpers erhaltenen Flüssigkeit; und ferner, dass die Methode von Gladstone und Dale genaue Resultate ergibt. Nimmt man die specifische Brechung des Phenols als 0.4854, wie sie aus den Lösungen erhalten wird, dann kann der Brechungsexponent für A berechnet werden, da  $\frac{A-1}{d} = 0.4859$ , und  $d = 1.0591$  bei 40°, wie durch den Versuch ermittelt ist. Führt man

diese Rechnung aus, so wird A zu 1.51408 gefunden, was sich um 3 in der vierten Stelle von dem direct erhaltenen Exponenten unterscheidet.

## II. Steinsalz in festem Zustande und in wässrigen Lösungen.

Steinsalz erfordert wegen seines Einzelbrechungsvermögen und seiner Löslichkeit ein anderes Mittel die Methode der specifischen Brechungsbestimmung eines festen Körpers in seiner Lösung in Anwendung zu bringen. Um die Brechungsexponenten von festem Steinsalz zu bestimmen, wurde ein Prisma aus einer farblosen und durchsichtigen Probe geschnitten, und das so erhaltene Prisma unter Formbewahrung polirt; wir drücken gleich hier an dieser Stelle Hrn. Professor Guthrie, welcher so gütig war uns die Methode, durch welche er ein solches Prisma vollkommen glatt machte, zu beschreiben, unsere Verpflichtung und unsern Dank aus. Der Winkel des Prismas wurde bestimmt mit Hülfe des Bildes einer erleuchteten Spalte, welche von zwei Flächen reflektirt wurde, die Brechungsexponenten für  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  wurden wie gewöhnlich bestimmt. Das specifische Gewicht des Prismas wurde bestimmt, indem es zuerst in Luft und darauf in reinem Benzol gewogen wurde. Bei der Bereitung der wässrigen Lösungen, wurden Stücke von Steinsalz, aus welchen das Prisma geschnitten war, in Anwendung gebracht. Die folgende Tabelle zeigt die erhaltenen Zahlen und die specifischen Brechungen von Salz für A:

Substanz	Beobacht.- Temperatur	Spec. Gew. H <sub>2</sub> O zu 4° = 1	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	A	$\frac{A-1}{d}$ für Steinsalz
Steinsalz . . . . .	15°	2.1641	1.54095	1.55384	1.56128	1.52515	0.2426
Wässrige Lösung							
I. 13.625 pCt. Salz	20°	1.0979	1.35488	1.36711	—	1.34652	0.2587
II. 12.02 pCt. Salz . .	20°	1.087	1.35208	1.35881	1.36244	1.34402	0.2570
III. 16.88 pCt. Salz . .	20°	1.108	1.35728	1.36422	1.36805	1.34891	0.2415

Das Mittel der aus den Lösungen erhaltenen specifischen Brechungen ist 0.2524: es unterscheidet sich um 0.0098 von dem für den festen Körper direct erhaltenen, nämlich 0.2426, dieser Unterschied beträgt 4pCt. von 0.2426. Die aus den verschiedenen Lösungen erhaltenen Werthe weichen etwas von einander ab, die äusserste Differenz, nämlich 0.0172 ist einige 6 pCt. vom Mittel dieser Resultate. Vermuthlich ist das Steinsalz reines Chlornatrium, denn die Molekularbrechungen, wie sie sich aus den Grenzwerten berechnen, sind bezüglich 15.13 und

14.12. Dahingegen gibt das Mittel der aus den Lösungen erhaltenen Werthe eine Molekularbrechung von 14.76, während die spezifische Brechung des festen Körpers 14.19 gibt. Obgleich die Molekularbrechung nicht wesentlich beeinflusst wird durch solche Differenzen in der spezifischen Brechung wie 0.0098, so weicht doch der aus 0.2524 berechnete Brechungsexponent  $A$  in der zweiten Decimalstelle von jenem aus den Beobachtungsergebnissen gewonnenen ab.

### III. Geschmolzener Borax im festen Zustande und in wässeriger Lösung.

Beschäftigt zu untersuchen, was für Substanzen in transparenter Form und in Form von Prismen und gleichzeitig einbrechend erhalten werden können, fanden wir, dass geschmolzener Borax in Prismen gegossen werden kann.

Nach vielen vergeblichen Versuchen fanden wir, dass geschmolzener Borax, welcher sich soweit abgekühlt hatte, dass er etwas zähe wurde, in die gewünschte Form gegossen werden konnte. Die gebrauchte Form bestand aus Silberplatten, welche durch Kupferdrähte zusammengebunden waren. Um den Borax frei von Luftblasen zu bekommen, wurde er lange Zeit hindurch, ehe er gegossen, geschmolzen erhalten; auf diese Weise erhielt man Prismen, welche nach dem Abkühlen ihre Form behielten und glatt waren. Die Brechungsexponenten und spezifischen Gewichte solcher Prismen wurden wie beim Steinsalz bestimmt. Zur Herstellung der wässerigen Lösung verwandten wir Boraxstücke, aus welchen die Prismen gemacht wurden. Die folgende Tabelle enthält die gefundenen Zahlen:

Substanz	Beobachtungstemperatur	Spec. Gewicht $H_2O$ bei $4^\circ = 0$	$\alpha$	$\beta$	Na Linie D	A	$A - 1$ d für Borax
Borax Prisma (1)	18.5°	2.373	1.51537	1.52139	1.51323	1.50325	0.2120
- - (2)	16.0°	2.368	1.51222	1.52068	1.51484	1.50187	0.2118
- - (3)	14.2°	2.370 <sup>1)</sup>	1.51398	1.52269	1.51615	1.50332	0.2124
Wässrige Lösung			$\alpha$	$\beta$	$\gamma$		
(1) 2.423 pCt. Borax	20.0°	1.0209	1.33589	1.34188	1.34506	1.32876	0.2187
(2) 3.653 pCt. Borax	20.0°	1.0331	1.33819	1.34417	1.34738	1.33104	0.2121
(3) 2.077 pCt. Borax	20.0°	1.0185	1.33520	1.34110	1.34453	1.32795	0.2013
(4) 2.504 pCt. Borax	20.0°	1.0222	1.336025	1.34195	1.345005	1.32904	0.2168
(5) 2.405 pCt. Borax	20.0°	1.0203	1.33655	1.34161	1.34511	1.32816	0.2074

<sup>1)</sup> Dieses spezifische Gewicht ist das Mittel der Bestimmung der beiden anderen Prismen.

Das Mittel der specifischen Brechungen der Prismen ist 0.2120 und die grösste Differenz ist 0.0006 oder ungefähr 0.2 pCt. des Mittelwerthes. Das Mittel der gefundenen Werthe für in Wasser gelösten Borax ist 0.2112, welches sich von jenen aus dem festen direkt erhaltenen um 0.008 oder ungefähr 0.37 pCt. jenes Werthes unterscheidet. Bei den aus der Lösung erhaltenen Werthen ist die grösste Differenz 0.074, was 8 pCt. im Mittel beträgt. Die für festen Borax erhaltene specifische Brechung und jene aus der Lösung erhaltene geben die Molekularbrechung 42.82 bezüglich 42.66. Die specifische Brechung 0.2112 giebt 1.50054 für den Brechungsexponenten A, welcher sich vom Mittel des Beobachteten um 0.00227 unterscheidet.

#### IV. Geschmolzene Borsäure in fester Form und in Lösung.

Prismen von Borsäure wurden in ähnlicher Weise wie jene aus Borax erhalten, auch ihr Brechungsexponent und specifisches Gewicht in derselben Weise bestimmt. Die wässerigen Lösungen wurden aus Stücken, wie sie zur Prismenherstellung gebraucht werden, dargestellt.

Die erhaltenen Resultate sind in folgender Tabelle enthalten:

Substanz	Beobach- tungs- tempe- ratur	Spec. Gewicht H <sub>2</sub> O bei 4° = 1	$\alpha$	$\beta$	Na Linie D	A	$\frac{A-1}{\alpha}$ für Bor- säure
Prisma aus Borsäure (1)	14.4°	1.848	1.46220	1.46860	1.46303	1.45437	0.2458
Zweites Prisma . . .	15.8°	1.853	1.46245	1.47024	1.46427	1.45292	0.2444
Wässerige Lösung . . .			$\alpha$	$\beta$	$\gamma$		
(1) 1.93 pCt. Borsäure	20.0°	1.0111	1.33345	1.33938	1.34250	1.32641	0.2383
(2) 1.932 pCt. Borsäure	20.0°	1.0109	1.33349	1.33937	1.34255	1.32642	0.2383
(3) 1.68 pCt. Borsäure	20.0°	1.0096	1.33365	1.33958	1.34277	1.32656	0.2560

Das Mittel der specifischen Brechungen der Prismen ist 0.2451, während das Mittel der aus den Lösungen erhaltenen Werthe 0.2442 ist, die Differenz zwischen diesen Resultaten ist 0.0029, was ungefähr 0.3 pCt. von 0.2451 ist. Die grösste Differenz zwischen den aus den Lösungen gefundenen Werthen ist 0.0177, was 7.2 pCt. im Mittel ausmacht.

Die aus den Bestimmungen mit dem festen und aufgelösten Körper abgeleiteten Molekularbrechungen sind in der That identisch, nämlich 17.15 resp. 17.09. Der Brechungsexponent (A), welcher aus dem Mittel der aus den Lösungen erhaltenen Resultate berechnet wurde, nämlich 0.2442, wobei das specifische Gewicht zu 1.85, das Mittel des beobachteten, angenommen ist, beträgt 1.45177, welches

sich um 0.00187 vom Mittel der aus direkter Beobachtung erhaltenen Werthe unterscheidet.

#### V. Geschmolzenes metaphosphorsaures Natrium im festen Zustande und in Lösung.

Obschon Prismen von phosphorsaurem Natrium leicht erhalten werden können, so gelang es doch nicht dieselben wegen ihrer hygroskopischen Natur zu poliren. Eine ziemlich genaue Annäherung an seinen Brechungsexponenten für einen Lichtstrahl von unbegrenzter Schwingungsdauer wurde nach folgender Methode erhalten. Der feste Körper wird in einer Flüssigkeit aufgelöst, welche stärker brechend ist, als er; darauf wird ein schwächer brechender Körper sorgfältig hinzugegeben, bis eine Mischung entsteht, welche augenscheinlich denselben Brechungsexponenten besitzt, als der feste Körper. Die Brechungsexponenten dieser Mischung für  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  werden bestimmt und aus diesen der Brechungsexponent (A) für einen Lichtstrahl von unbegrenzter Schwingungsdauer berechnet. Es ist kaum nöthig zu sagen, dass die angewandten Flüssigkeiten ohne Einwirkung auf den festen Körper sein müssen. Obgleich diese Methode noch als unvollkommen angesehen werden muss, so zeigen doch die folgenden Resultate, dass sie fähig ist, einigermaßen genaue Resultate zu gestatten.

Mit geschmolzenem metaphosphorsaurem Natrium gab eine Mischung von Anilin und Amylalkohol 1.47518 für A, und eine von Brombenzol und Amylalkohol gab 1.45747 für A. Das spezifische Gewicht von metaphosphorsaurem Natrium (geschmolzen) wurde zu 2.503 bei 20° gefunden, folglich ist die aus dem ersten Werthe für A berechnete spezifische Brechung 0.1898, und 0.1827 aus dem zweiten Werthe; das Mittel dieser Werthe, nämlich 0.1862, unterscheidet sich von dem der spezifischen Brechungen, welche aus den wässrigen Lösungen hergeleitet sind, um 0.0023, was ungefähr 1 pCt. von 0.1862<sup>1)</sup> ist.

In der folgenden Tabelle sind die aus den wässrigen Lösungen von metaphosphorsaurem Natrium erhaltenen Resultate gegeben, die erste Lösung gab eine niedrigere spezifische Brechung als die andern, welche sehr gut unter sich stimmen. Die grösste Differenz ist 0.0098, was ungefähr 5 pCt. im Mittel beträgt. Die Differenzen in der spezifischen Brechung beeinflussen die Molekularbrechung nicht wesentlich.

<sup>1)</sup> Die spezifische Brechung von Steinsalz wurde aus zwei nach dieser Methode gemachten Beobachtungen zu 0.2374 gefunden, und jene von Borax zu 0.2018. Diese Resultate kommen jenen nach der gewöhnlichen Methode nahe; wir hoffen jedoch zu zeigen, dass die Brechungsexponenten auf diese Weise genau bestimmt werden können.

Procent- angaben von NaPO <sub>3</sub> (ge- schmolzen)	Beob- achtungs- temperatur	Spec. Gewicht H <sub>2</sub> O bei 4° = 1	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\Lambda$	$\frac{\Lambda - 1}{\alpha}$ für NaPO <sub>3</sub>
5.366 pCt.	20°	1.0412	1.33721	1.34317	1.34637	1.330115	0.1826
4.01 -	20°	1.029	1.33570	1.34169	1.34513	1.32847	0.1894
8.769 -	20°	1.0673	1.34135	1.34738	1.35076	1.33403	0.1919
8.509 -	20°	1.0652	1.34705	1.34104	1.35070	1.33359	0.1901
					Mittel . . . .		0.1885

Die in diesen Versuchen gewonnenen Resultate können als eine fernere Bestätigung der Beobachtung von Gladstone und Dale angesehen werden, dass die spezifische Brechung eines festen Körpers nicht beeinflusst wird durch den Uebergang von dem festen in den flüssigen Zustand oder doch nur in dem Maasse, als einzelbrechende Körper in Betracht kommen. Ferner ist die Bestimmung der spezifischen Brechung eines festen Körpers aus seiner Lösung abzuleiten, selbst in dem Fall sehr verdünnter Lösungen, während die Fehler beim Versuch beträchtlich vermehrt werden. Wir hoffen binnen Kurzem den Einfluss der Lösung auf die spezifische Brechung doppelt brechender Körper zu ermitteln.

Owens College. Manchester.

#### 475. Georg Wagner: Vorläufige Mittheilung.

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

In dem letzten Hefte von Liebig's Annalen ist das Erscheinen einer Abhandlung des Hrn. Karl Garzarolli-Thurnlack „Ueber die Einwirkung von Zinkäthyl und Zinkmethyl auf gechlorte Aldehyde“ angekündigt. Wie aus dem Titel dieser Abhandlung zu ersehen ist, war Hr. Garzarolli-Thurnlack so zuvorkommend lebenswürdig, die Ausbeutung eines Theils des von mir behandelten Themas zu übernehmen. Da aber derartige ungebetene Zuvorkommenheit nicht immer erwünscht erscheint, so sehe ich mich, um vor derselben in Zukunft geschützt zu sein, veranlasst hier eine Uebersetzung des Protokolls<sup>1)</sup> der am 5./17. Februar dieses Jahres stattgehabten Sitzung der russischen chemischen Gesellschaft zu geben.

<sup>1)</sup> J. d. russ. physico-chem. Gesellsch. XIII, 175.

„G. Wagner theilt über eine allgemeine Darstellungsweise secundärer Alkohole, welche in der Einwirkung der Zinkalkyle auf Aldehyde besteht, mit. Ausser den früher studirten Reaktionen Zinkäthyle auf Essigsäurealdehyd<sup>1)</sup> und Acrolein<sup>2)</sup> ist jetzt das Verhalten dieses Reagens zu Valeral und Bittermandelöl untersucht worden. Beide Reaktionen verlaufen unter gewöhnlichen Temperaturverhältnissen, ohne Nebenprodukte zu bilden, und geben — die eine Aethylisobutyl-, die andere Aethylphenylcarbinol, während nach Rieth und Beilstein die genannten Aldehyde nur Condensationsprodukte unter Wasseraustritt liefern sollen. Die Ausbeute der Alkohole ist nur darum nicht vollkommen theoretisch, weil ein geringer Theil der Aldehyde unangegriffen bleibt. Alle untersuchten Aldehyde geben also, ungeachtet dessen, dass sie den verschiedensten homologen Reihen angehören und in ihren Eigenschaften von einander stark differiren, secundäre Alkohole, weshalb der Schluss gezogen werden muss, es sei das gleiche Verhalten gegenüber den Zinkalkylen allen Aldehyden eigen und die von Wagner entdeckte Darstellungsmethode secundärer Alkohole eine allgemeine. Fernere Untersuchungen werden mit Glyoxal und anderen Verbindungen, welche die Aldehydgruppe enthalten, ausgeführt.“

Ausserdem benutze ich diese Gelegenheit, um bekannt zu machen, dass es mir gelungen ist, beim Vermischen von Acetaldehyd mit Allyljodür und Zink einen Alkohol, welcher aller Wahrscheinlichkeit nach Methylallylcarbinol ist, zu gewinnen und zugleich auch daran zu erinnern, dass ich bereits am Schlusse meiner Abhandlung „Ueber die Einwirkung von Zinkäthyl auf Acetaldehyd (Liebig's Ann. 181, 264) die Absicht ausgesprochen habe, „die Einwirkung zinkorganischer Substanzen auf andere Aldehyde einem umständlichen Studium zu unterwerfen“.

Da mein Recht auf die Untersuchung des Verhaltens der Zinkalkyle zu den Aldehyden durch alle diese Mittheilungen vollkommen gesichert schien, so hielt Hr. Rizza, welcher, wie er mich jetzt bevollmächtigt bekannt zu machen, seit geraumer Zeit in dem Laboratorium des Hrn. Prof. A. Butlerow die Einwirkung der Zinkalkyle auf gechlorte Aldehyde mit Erfolg studirt, für unnöthig, durch eine vorläufige Publikation der errungenen Resultate sich das Recht des eingehenderen Studiums zu wahren.

Die umständliche Beschreibung aller besprochenen Reaktionen und der bei denselben entstehenden Alkohole wird in Kurzem gegeben werden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte VIII, 1688.

<sup>2)</sup> Diese Berichte X, 714. Die ausführliche Beschreibung dieser Reaktion und des Alkohols, zu dessen Bildung sie führt, wird demnächst gegeben werden.

St. Petersburg, Chem. Univers.-Laborat. 20. Oktober 1881.  
1. November

**476. Georg Fraude: Ueber Resorcintartrein und Resorcinitrein.**

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

Im letzten Hefte dieser Berichte, S. 2279, findet sich ein Referat über eine Arbeit von Max Wittenberg: „Ueber die Einwirkung der Schwefelsäure auf Citronensäure und Resorcin.“ Da ich mich schon vor längerer Zeit mit fast der gleichen Reaktion beschäftigt habe, erlaube ich mir, ohne irgendwie Hrn. Wittenberg in Verfolg seiner Arbeit in den Weg treten zu wollen, meine Beobachtungen kurz zu publiciren.

A. Baeyer hat schon in seinen ersten Arbeiten über die Condensation mehrbasischer Säuren mit Phenolen die Oxalsäure und Bernsteinsäure in den Kreis seiner Untersuchungen gezogen; ich versuchte einige andere leicht zu beschaffende Pflanzensäuren in dieser Richtung und fand, dass die Weinsäure sich mit Leichtigkeit bei höheren Temperaturen mit Phenolen condensirt. Einladend zur Untersuchung erschien zunächst nur die Resorcinverbindung. Man erhitzt 1 Mol. Weinsäure mit 2 Mol. Resorcin unter Zusatz von 1 pCt. Schwefelsäure 2 Stunden auf 165—168° C. Die Masse bläht sich unter Gasentwicklung auf und man erhält ein Harz, welches mit warmer Sodalösung behandelt wird. Nach der Filtration wird mit Salzsäure gefällt und diese Operation wiederholt. Der im Wasserbad getrocknete Niederschlag wird in Alkohol gelöst, mit Thierkohle gekocht und die filtrirte concentrirte Lösung in Wasser unter Umrühren gegeben. Nach dem Absetzen, Filtriren, Trocknen über Schwefelsäure erhält man ein dunkel olivengrün schimmerndes Pulver. Dasselbe löst sich mit dunkelrother Farbe in kohlen sauren Alkalien, Ammoniak und verdünnten Laugen. Die Lösungen zeigen eine ausserordentlich starke Fluorescenz wie das Resorcinphtalein. Der Körper löst sich leicht in Alkohol, schwierig in heissem Wasser und verdünnten Mineralsäuren. Die stark alkalische Lösung wird beim Kochen mit Zinkstaub entfärbt, eine phtalidinähnliche Reaktion konnte mit dem Reduktionsprodukt nicht erzielt werden. Die Bromverbindung, erhalten durch Zusatz von in Alkohol gelöstem Brom zur weingeistigen Lösung, löst sich mit prächtig carmoisinrother Farbe in Alkalicarbonaten.

Einen in seinem ganzen Verhalten äusserst ähnlichen Körper erhielt ich nun, als ich die Weinsäure durch Citronensäure ersetzte und im Uebrigen ganz so verfuhr wie oben angegeben. Die ausgezeichnete blaue Fluorescenz der rothen alkalischen Lösung ist noch intensiver wie bei der Weinsäureverbindung. In dem Referat über die Arbeit des Hrn. Wittenberg ist angegeben, dass sich der von ihm Resoreyanin genannte Körper in Alkalien farblos mit blauer



Fluorescenz löst. Derselbe wendet eine höhere Temperatur und einen Ueberschuss von Schwefelsäure an. Es muss dahingestellt bleiben, ob der von mir aus der Citronensäure erhaltene Farbstoff damit identisch ist. Die Reaktion erfolgt bei der Weinsäure auch ohne Schwefelsäure, bei der Citronensäure genügt ein äusserst geringer Zusatz derselben, wie Schwefelsäure wirkt auch Chlorzink.

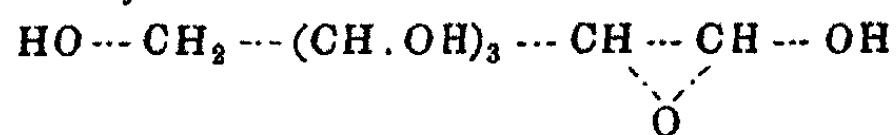
Ich bin nicht in der Lage, Mittheilungen über die Zusammensetzung dieser Körper zu machen und beabsichtige auch nicht, den Gegenstand weiter zu verfolgen. Diese Farbstoffe zeigen die grösste Aehnlichkeit mit den Glycereinen von Reichl<sup>1)</sup> und nenne ich dieselben nach Analogie der Phtaleine — Tartreine und Citreine. Für die Farbstoffindustrie scheinen dieselben von untergeordneter Bedeutung zu sein und dürften kaum mit den Phtalsäureverbindungen in Concurrenz treten.

Mannheim, Chem. Fabr. Lindenhof.

#### 477. H. Schiff: Ueber Helicin, Arbutin und Paraconin.

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

Die Formel, welche A. Michael (diese Berichte XIV, 2100) als die ihm früher für das Helicin wahrscheinlicher erschienene mittheilt, beruht ohne Zweifel entweder auf einem Schreibfehler oder auf einer Atomwanderung im Setzerkasten. Es scheint mir eher, als solle sie sich auf eine Glykoseformel:



beziehen und wenn man bedenkt, welche mannigfachen andern Formeln noch für diesen Körper vorgeschlagen wurden, so dünkt es mich, als ob wir heute überhaupt noch kein vollgiltiges Material zu einer in's Einzelne gehenden Discussion der Glykoseformel in Händen hätten. Bei der Untersuchung verschiedener Glykoside war es auch mein Zweck nicht, die Constitution der Glykose zu ergründen. Ich habe mich dabei nur der wohl auch heute noch von den meisten Chemikern angenommenen Formel bedient, aber ich bin nicht einmal überzeugt, dass sämtliche Glykoside dieselbe Glycose enthalten und ich gebe auch gerne zu dass, wie beim Populin, auch andere Hydroxyle zum Eintritt der Seitenketten dienen und in dieser Weise

<sup>1)</sup> Dingler's Journal 235, 282.

mannigfache, isomere Verbindungen existiren oder käuflich darstellbar sein können.

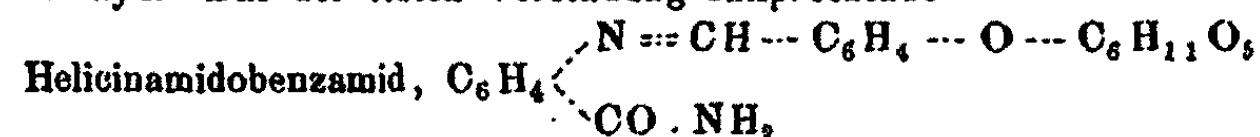
A. Michael stimmt übrigens darin mit mir überein, dass im Helicin Glykose und Salicylaldehyd in ätherartiger Verbindung angenommen werden müssen. Ich lasse unberührt, ob im Glykoseantheil noch eine Aldehydgruppe (COH) anzunehmen ist. Früher von mir mitgetheilte Angaben über ein Glykoseanilid,



und über Polyanilide von Glycosiden könnten allerdings zu Gunsten einer solchen Annahme angeführt werden, aber sie sind doch nicht streng bewiesen, da diese Anilide meist bei hoher Temperatur entstehen und da wohl auch andere Gruppen zur Bildung von Aniliden dienen könnten.

Die in meiner Formel des Helicins der Aldehydgruppe des Salicylantheils zukommende Stelle scheint Michael in gleicher Weise wie ich zu deuten, aber einige Zweifel scheinen ihm doch nicht ausgeschlossen. Da wo er sagt, dass meine Helicinformel einer weiteren Begründung bedürfe, folgt dann weiter: „Eine Hypothese über die Stellung des Salicylaldehydradikals im Helicin würde in der Erklärung der Eigenschaften des Glykosids eine gewisse Rechtfertigung finden“. — Nun will es mir scheinen, als ob sie eine gewisse Rechtfertigung nicht bloß finden würde, sondern als ob sie eine genügende auch bereits gefunden habe.

Die Thatsache, dass Salicylaldehyd mit Eisenchlorid eine sehr intensive Phenolreaktion giebt, während dieselbe im Helicin verschwunden ist, deutet auf eine Verkettung mittelst des Phenolhydroxyls. Aber auch der leiseste Zweifel, als ob nicht etwa die Aldehydgruppe vielleicht bei der Verkettung mitbetheiligt wäre, ist nicht statthaft, so lange wir bei unseren Flächenformeln und bei der heutigen Bedeutung der Verkettungslehre stehen bleiben. Genügend wäre bereits die Thatsache, dass Salicin, ohne Abtrennung des Glykoseantheils, in Helicin übergeführt werden kann, auch wenn in der Zwischenzeit Tiemann und Reimer (diese Berichte VIII, 517) die Existenz einer Glykosalicylsäure nicht im höchsten Grade wahrscheinlich gemacht hätten. — In einer eben in den Annalen der Chemie veröffentlichten Notiz wird gezeigt, dass Helicin sich mit alkalischen und anderen Bisulfiten zu sehr löslichen aber krystallisirbaren Verbindungen vereinigt. Gegen Amidobenzoësäure (diese Berichte XII, 2032) und gegen Anilin und Tolidin (Ann. 154, 129) verhält sich Helicin wie Salicylaldehyd. Das der ersten Verbindung entsprechende



habe ich in der Zwischenzeit ebenfalls erhalten.

Bezüglich der Derivate mit Aminen steht mir übrigens noch ein reichliches Material zu Gebote, welches ich allmählich mehr zu meiner eigenen Belehrung gesammelt habe. Um nicht auf Mouamine zurückzukommen, will ich hier nur angeben, dass Toluyldiamin und Benzidin mit zwei Molekülen Helicin krystallisierbare Verbindungen liefern, welche sich aber leicht färben. Ich habe auch ein Harnstoffglykosid aus Helicin erhalten von der Formel:



und ein analog zusammengesetztes Ureid wird mit Sulfoharnstoff gebildet. Sie bilden in Wasser sehr leicht lösliche, farblose Krystallpulver. Einige von diesen letzteren Verbindungen sollen demnächst kurz beschrieben werden.

Das Helicin ist ferner der Perkin'schen Reaktion, sowie der Addition von Cyanwasserstoff zugänglich. Erstere führte mich zu einem Gemenge von krystallisierenden Acetylderivaten, deren Trennung einige Schwierigkeiten bietet; letztere habe ich noch nicht eingehender studirt.

Einzelne Aldehydreaktionen treffen übrigens beim Helicin nicht zu. Es verbindet sich wohl mit Ammoniak, aber ich habe keine dem Hydrosalicylamid vergleichbare Verbindung erhalten können. Ein früher (diese Berichte XIV, 317) beschriebenes, amorphes Helicin scheint ein aldehydisches Condensationsprodukt zu sein, aber es ist mir nicht gelungen, ein Benzoin des Helicins darzustellen.

Dennoch sieht man, dass die dem Salicylaldehydradikal im Helicin angewiesene Stellung genügend gerechtfertigt ist und an Hypothese gerade eben so viel und eben so wenig enthält, als die Grundlagen der Verkettungslehre überhaupt als auf Hypothese beruhend bezeichnet werden können.

Ein mir neuerdings zugekommenes, weit weniger hübsches und reines Präparat von Arbutin mit gegen 5 pCt. Asche und 3.05 pCt. Wassergehalt (für  $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  berechnet sich 3.20 pCt.) zeigte doch wieder den auch bei anderen Präparaten beobachteten, doppelten Schmelzpunkt. Ein Theil schmilzt bei 141—143°, der Rest bei 162°. — Nun hat auch A. Michael (diese Berichte XIV, 2099) bei Verarbeitung von Arbutin ein bei 140° schmelzendes Gemenge von Arbutin und Methylarbutin erhalten. Er glaubt aber, dass dieser niedrigere Schmelzpunkt an Arbutin ziemlich reichen Gemengen zukomme und sich nicht, wie ich annehme, dem Schmelzpunkt des reinen Methylarbutins nähere. Das von Michael dargestellte Methylarbutin zeigt genau denselben Schmelzpunkt wie Arbutin (168°) und ist dies um so auffallender, als Methylhydrochinon (53°) sehr viel niedriger schmilzt als Hydrochinon (170°). Zur Lösung dieser Zweifel

will ich jetzt Methylarbutin direkt nach einer Methode darstellen lassen (Einwirkung von Jodmethyl auf eine Lösung von Arbutin in methylalkoholischem Kali), welche ich bereits im vorigen Jahre in der Gazzetta chimica angedeutet habe. Es wird sich dann zeigen, ob die beiderseits erhaltenen Methylarbutine identisch oder nur isomer sind.

In demselben Hefte der Berichte (XIV, 2105) befindet sich endlich noch eine Mittheilung von Michael über Paraconin, für dessen Darstellung er eine, wie es scheint, ergiebigere Methode aufgefunden hat. Michael verlässt die auch von mir zuerst vorgeschlagene Formulirung mit offenen Ketten und betrachtet das Paraconin als ein Pyridinderivat. Ich kann mich an der Discussion dieser Frage nicht mehr experimentell betheiligen, weil mir die mehrjährige Beschäftigung mit diesen Basen eine zu grosse Empfindlichkeit für den betäubenden Geruch derselben zurückgelassen hat. Die Beziehung auf einen Pyridinkern habe ich übrigens bereits seit mehreren Jahren für sehr wahrscheinlich gehalten, dass ich aber von Anfang an einer solchen Auffassung zuneigte, ersieht man aus einer im Jahre 1870 geschriebenen Abhandlung (Ann. 157, 352), wo ich die Formel des Paraconins im Anschluss an diejenige der Pyridinbasen entwickelt und auf den nahen Zusammenhang mit Koerner's Pyridinformel aufmerksam mache.

Das erst im vorigen Jahr von Lipp (Ann. 205, 7) beschriebene Paraconin aus Isobutyraldehyd wäre dann als ein Trimethylhydro-pyridin,  $C_5H_6(CH_3)_3N$ , aufzufassen und es wäre erklärlich, dass es in seinen Eigenschaften vom Paraconin abweicht. Der weit niedrigere Siedepunkt der Isoverbindung ( $145-147^{\circ}$ ) entspricht übrigens dem weit niedrigeren Siedepunkt des Isobutyraldehyds. Das früher von Ljubawin (diese Berichte IV, 976) aus Gährungsamylaldehyd dargestellte und von ihm als Valeridin beschriebene Valeroparaconin,  $C_{10}H_{19}N$ , wäre dann als das wahre Homologon der Lipp'schen Base zu betrachten.

Auch bei der von Michael angewandten Methode haben sich höher siedende, basische Produkte vorgefunden. Ich mache darauf aufmerksam, dass ich aus diesem Basengemenge bereits eine bei etwa  $210^{\circ}$  siedende Base,  $C_{16}H_{27}N$ , abgeschieden habe, welche bei  $15^{\circ}$  die Dichte 0.915 zeigt und schwach alkalisch reagirt (Ann. 166, 101).

Florenz. Istituto superiore.

**478. A. d. Claus: Das Produkt der Einwirkung von Oxalsäure auf Resorcin in höherer Temperatur: Resorcin-Oxalein.**

(Eingegangen am 16. November.)

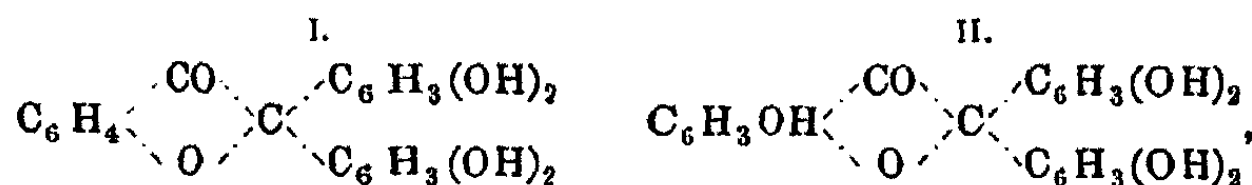
Vor 4 Jahren habe ich in Gemeinschaft mit Andreae (diese Berichte X, 1305) die oben genannte Reaktion beschrieben, und den dabei entstehenden Körper den Analysen nach als Diresorcinketon angesprochen. Als dann kurz nachher durch Caro und Graebe (diese Berichte XI, 1116) die Constitution des Aurius und der Rosolsäure klargelegt war, veranlasste mich der Gedanke, unser sogenanntes Resorcinketon könnte eine diesen Farbstoffen analoge Zusammensetzung  $C_{19}H_{24}O_6$  haben, die Versuche über das bei Einwirkung von Oxalsäure auf Resorcin bei  $200^{\circ}C$ . entstehende Produkt in Gemeinschaft mit Hrn. Boris-Monblit wieder aufzunehmen. Während nun allerdings die mit dem bei  $120^{\circ}C$ . getrockneten Produkt ausgeführten Analysen diese Vermuthung zu bestätigen schienen, führten andere Beobachtungen — namentlich die Thatsache, dass die Kalischmelze beträchtliche Mengen Oxalsäure ergibt, sowie die Untersuchung der bromirten Derivate — zu dem Schluss, dass unserer Verbindung, in deren Molekül noch die beiden verbundenen Kohlenstoffatome der Oxalsäure unverändert enthalten seien, eine Molekularformel mit 20 Kohlenstoffatomen zukomme.

Die Mittheilung dieser schon vor länger als Jahresfrist ausgeführten Untersuchungen<sup>1)</sup> hatte ich jedoch immer noch verzögert, weil man zunächst noch zwischen 2 Formeln für das Molekül mit  $C_{20}$  schwanken konnte; nach den aber im letzten Jahr bei den, in Gemeinschaft mit Hrn. Lange fortgesetzten Studien gemachten Erfahrungen glaube ich nun auch in dieser Beziehung zu einer definitiven Erledigung der Frage gelangt zu sein. Danach kommt unserer Verbindung die Formel  $C_{20}H_{14}O_7$  resp.  $C_{20}H_{12}O_6$  zu, und ihrer Entstehung nach wird man sie passend als Resorcinoxalein bezeichnen.

Das Oxalein entsteht, wie schon früher hervorgehoben wurde, nur unter starkem Druck. Durch Erhitzen von entwässerter Oxalsäure und Resorcin in offenen Gefäßen kann es daher nicht erhalten werden, und auch im geschlossenen Rohr muss das Gemisch auf  $200^{\circ}C$ . erhitzt werden, damit die gewünschte Reaktion eintritt. Dabei fanden wir, dass es nicht nöthig ist, wie es von uns zuerst angegeben ist, 2 Moleküle Oxalsäure auf 1 Molekül Resorcin anzuwenden, sondern dass ein Molekül des ersteren auf 1 Molekül des letzteren genügt, um eine gleich gute Ausbeute (bei viel geringerer Gefahr der Explosion der Röhren) zu erhalten. Während nach der

<sup>1)</sup> Vergl. Boris-Monblit, Inaug.-Dissert. Freiburg i. B., August 1880.

weiter unten gegebenen Entstehungsgleichung des Oxaleins nur 1 Moleküle Oxalsäure auf 3 Moleküle Resorcin verlangt werden, scheint die übrige Menge Oxalsäure nöthig zu sein, um durch ihre gasförmigen Zersetzungsprodukte den nöthigen Druck zu erzeugen. Denn bringt man weniger, als die oben vorgeschriebene Menge Oxalsäure, zur Reaktion, so nimmt die Ausbente an dem gewünschten Produkt sehr ab. — Die Erklärung des ganzen Vorgangs finde ich nun im wesentlichen darin, dass bei dem hohen Druck in den Röhren Oxalsäureanhydrid, ohne zu zerfallen, bestehen kann, und dass dieses als solches mit dem Resorcin in Umsetzung tritt. Analog der Entstehung des Fluorescins tritt zunächst eins der Oxalsäuresauerstoffatome mit 2 Atomen Wasserstoff zweier Moleküle Resorcin zu Wasser zusammen, und die aus dem letzteren bleibenden Reste  $[C_6H_3(OH)_2]$  treten an die Stelle des Sauerstoffatoms in den Oxalsäurerest ein; dabei bleibt aber nicht, wie bei der Fluoresceinbildung, die Reaktion stehen, sondern auch das anhydrische Sauerstoffatom des Oxalsäureanhydrids nimmt an der Reaktion Theil und zieht ein drittes Molekül Resorcin in dieselbe hinein. Das letztere aber würde sich nun a priori in 2 verschiedenen Weisen auffassen lassen, nämlich einmal so, dass aus dem dritten Resorcinmolekül beide Hydroxylgruppen austreten und der Rest  $C_6H_4$  — oder so, dass aus demselben eine Hydroxylgruppe und ein Wasserstoffatom austritt, und dann der Rest  $(C_6H_3OH)$  sich zwischen das anhydrische Sauerstoffatom und Kohlenstoff einschleibt. Man kommt so zu den beiden Formeln:



für welche es vor der Hand noch unerörtert gelassen werden soll, warum die Bindung der Reste  $C_6H_4$  resp.  $C_6H_3OH$  an die Carboxylgruppe und nicht an das andere Kohlenstoffatom des Oxalsäurekernes angenommen wird; beide Formeln dürften a priori als gleichwahrscheinlich anzusehen sein, da für die Ableitung der ersteren durch Austritt von beiden Hydroxylgruppen aus einem Resorcinmolekül sich die einfache Erklärung ergäbe, dass aus den beiden Hydroxylgruppen ein Molekül Wasser entsteht und das zweite Sauerstoffatom ein Molekül Oxalsäure zu Kohlensäure oxydirt. — Die Ergebnisse der folgenden Untersuchungen schliessen wohl die Formel I mit voller Sicherheit aus.

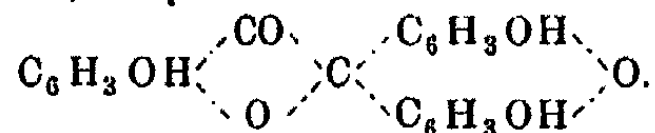
Das aus verdünnter, alkoholischer Lösung durch Eindunsten oder durch Fällen mit Wasser erhaltene Oxalein bildet lufttrocken ein rothes Pulver, welches sich in Aether ziemlich leicht löst; es entspricht in dieser Form der Zusammensetzung  $C_{20}H_{14}O_7$ :

	Berechnet	Gefunden
C	65.57	65.67 pCt.
H	3.83	4.28 -

Beim Erhitzen über 100° C. verliert dieses Präparat Wasser, wird aber erst bei etwa 150° C. vollkommen entwässert und entspricht dann der Formel  $C_{20}H_{12}O_6$ :

	Berechnet	Gefunden	
C	68.9	68.26	68.6 pCt.
H	3.5	4.28	4.4 -

Die früher mit der bei 120° C. getrockneten Substanz erhaltenen analytischen Resultate, welche von 67—68 pCt. im Kohlenstoffgehalt schwanken, finden also ihre einfache Erklärung in dem Umstand, dass bei dieser Temperatur noch keine vollständige Entwässerung zu erzielen ist. — Das getrocknete Oxalein ist in Aether kaum mehr löslich, ganz analog den Angaben Baeyer's über Fluorescein (Lieb. Ann. 183, S. 6), und ist demnach wohl auch in analoger Weise als durch Anhydrisirung zweier Resorcinhydroxylgruppen entstanden aufzufassen, entsprechend dem Schema:



Auch in Alkohol ist das Anhydrit viel schwieriger löslich, als das nicht erhitzte Präparat, löst sich aber bei anhaltendem Kochen vollständig in Alkohol auf, und aus dieser Lösung wird durch Wasser wieder die hydratische Verbindung gefällt. Das Oxalein kann, ohne weitere Veränderung zu erleiden, bis auf 250° C. erhitzt werden, in höherer Temperatur wird es unter Abgabe von braunen Dämpfen und unter schliesslicher Verkohlung zersetzt. In Alkalien, wässrigen sowohl wie alkoholischen Lösungen löst es sich leicht; die concentrirten Lösungen sind intensiv roth bis braun gefärbt. Beim Verdünnen bis zur schwachgelben Färbung entwickeln die Lösungen äusserst lebhaft moosgrüne Fluorescenz und auch das nach so oft aus verdünntem Alkohol umkrystallisirte Präparat (deutliche Krystalle werden dabei nicht gewonnen) zeigt diese Reaction in unvermindertem Grad. — Damit ist wohl die von Hrn. Nencki (Journ. pr. Chem. N. F. 23, 549) ziemlich unmotivirt ausgesprochene Meinung, „die von uns erhaltene Substanz sei mit dem von ihm Resaurin genannten Körper identisch“ definitiv<sup>1)</sup> beseitigt, wie auch seine Ansicht: „Aus den von Andreae und mir mitgetheilten Analysen ginge hervor,

<sup>1)</sup> Dagegen scheint Hrn. Nencki die frühere Arbeit des Hrn. Gukassianz (diese Berichte XI, 1184) „über die Einwirkung von Oxalsäure und Schwefelsäure auf Resorcin“ entgangen zu sein. Das von diesem Chemiker erhaltene Produkt müsste, wenn sich Nencki's Angabe über die Bildung von Aurin aus Phenol, Ameisensäure und Chlorzink bestätigt, wohl mit dem Resaurin identisch sein.

dass wir keineswegs reine Substanz in Händen gehabt hätten“ durch das oben in Betreff des Wassergehaltes Gesagte ihre Erledigung gefunden haben dürfte.

Wird Oxalein in heisse, concentrirte Kalilauge (etwa 5 Theile Kali und 1 Theil Wasser) eingetragen, so löst es sich mit dunkelblauer Farbe auf. Concentrirt man nun durch allmähliches Eintragen von festem Kali, während man durch vorsichtiges Erhitzen die Masse in Fluss erhält, so wird die Schmelze unter schwachem Blasenreiben nach und nach gelb. Die bis zu diesem Punkt erhitzte Schmelze löst sich nach dem Erkalten in Wasser klar mit gelbrother Farbe auf, und aus dieser Lösung entsteht durch Uebersäuern nur ein höchst geringer, flockiger Niederschlag: Aus der sauren Flüssigkeit, die sich an der Luft bald braun färbt, konnte nur Resorcin und verhältnissmässig in beträchtlicher Menge Oxalsäure<sup>1)</sup> isolirt werden.

Versuche, durch Erhitzen des Oxaleins einerseits mit Wasser, andererseits mit alkoholischem Ammoniak im eingeschmolzenen Rohr (es wurde im ersteren Fall bis zu 270° C., im letzteren bis zu 200° C. erhitzt) zu ähnlichen Umsetzungen zu gelangen, wie sie für Aurin constatirt sind, ergeben Herrn Monblit trotz mehrfacher Wiederholung nur negatives Resultat; von dem, bei der trocknen Destillation mit Zinkstaub entstehenden, festen Produkt, das wir früher (diese Berichte X, 1306) als Diphenylketon angesprochen hatten, konnten wir bisher, obgleich grössere Mengen unseres Präparates dieser Reaktion geopfert wurden, keine zur Definition genügenden Mengen erhalten; als Hauptprodukt tritt immer, man mag den Versuch abändern, wie man will, Benzol und Phenol auf. — Unserer früheren Angabe über die Reduktion durch Zinnstaub in alkalischer oder essigsaurer Lösung haben wir Nichts hinzuzufügen.

Was ferner die von Andreae und mir schon vor 4 Jahren dargestellten Acetylverbindungen anbetrifft, so stimmen deren damals ausgeführte Analysen direkt auf die Di- und Triacetylverbin-

<sup>1)</sup> Ein Parallelversuch, den ich unter ganz den gleichen Umständen mit Rosolsäure ausführte, liess die wesentliche Verschiedenheit im Verlaufe beider Reaktionen klar hervortreten; die Rosolsäure zeigt sich viel beständiger! Etwa unter den gleichen Umständen, unter denen das Oxalein vollständig zersetzt ist, verliert auch die Rosolsäureschmelze ihre prachtvoll blutrothe Farbe und bildet, wenn man bei diesem Punkt das Erhitzen unterbricht, nach dem Erkalten eine schwach fahlrothe Masse, die sich mit gelber Farbe in Wasser löst; aber diese Lösung nimmt allmählich, beim Durchschütteln mit Luft schneller, wieder die rothe Farbe des rosolsauerer Kalis an und scheint auch beim Uebersäuern wieder Rosolsäure abzuscheiden. — Um eine Zersetzung der Rosolsäure zu bewirken, muss das Erhitzen der Schmelze über den oben bezeichneten Punkt hinaus noch einige Zeit fortgesetzt werden, bis die Schmelze nach vorübergehend eingetretenem Aufschäumen wieder ruhig fiesst: Ihre Lösung in Wasser scheidet nun auf Zusatz überschüssiger Säure nur geringe Mengen eines flockigen Niederschlages aus, entwickelt sehr lebhaft den Geruch von Carbonsäure, enthält aber keine Oxalsäure.

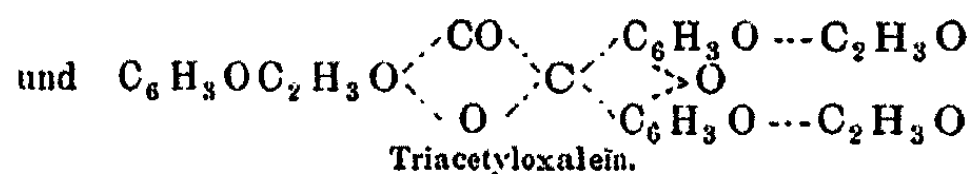
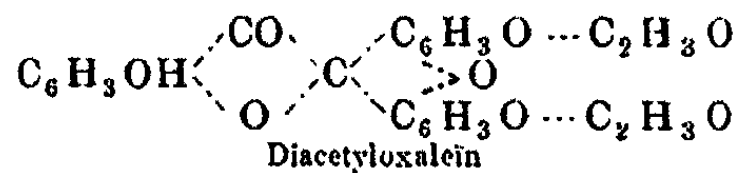


dung des Resorcinoxaleins: die durch einfaches Kochen mit Essigsäureanhydrid (l. c. 1306) erhaltene, gelbrothe Verbindung hatte finden lassen: C = 66.78 pCt. und 66.67 pCt. Die Formel:  $C_{20}H_{10}O_6 \cdot (C_2H_3O)_2$  verlangt: C = 66.57 pCt. — Die durch Erhitzen unseres Präparates mit Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr auf  $150^\circ C$ . erhaltene, farblose Verbindung (Andrae, Inaug.-Dissert. S. 19) ergab bei den Analysen:

C	65.90	65.50 pCt.
H	3.89	3.98 -

Die Formel:  $C_{20}H_9H_6 \cdot (C_2H_3O)_3$  verlangt:  
 C 65.8 pCt.  
 H 3.7 -

Die aus diesen Versuchen festgestellte Thatsache, dass die Acetylierung zweier Hydroxylgruppen verhältnissmässig leicht, die der dritten Hydroxylgruppe dagegen viel schwieriger erfolgt, gestattet wohl nur die Interpretation, dass das letztere, schwerer zugängliche Hydroxyl der in die anhydrische Bindung des Oxalsäurerestes eingeschobenen Gruppe ( $C_6H_3 \cdot OH$ ) angehört, und bildet einen äusserst interessanten Analogiefall der von Hrn. Baeyer mehrfach hervorgehobenen Beobachtung, dass im Fluoresceïn die von der Phtalsäure stammende Gruppe ( $C_6H_4$ ) sich für die Einwirkung von Reagentien schwer, oder kaum zugänglich erweist. Daher ergaben sich folgende Strukturformeln:



Durch Behandeln des Oxaleins mit berechneten Mengen (6 resp. 8 Atomen) Brom konnte bislang kein einheitliches Bromprodukt erhalten werden; dagegen entsteht bei Einwirkung eines grössern Ueberschusses von Brom, am besten durch anhaltendes Kochen in Schwefelkohlenstofflösung, leicht das gut definirte Pentabromoxaleïn. Diese Verbindung, die nach dem Trocknen ein feurig-dunkelrothes Pulver darstellt, kann bis  $230^\circ C$ . erhitzt werden, ohne zu schmelzen oder sich wesentlich zu verändern; bei gesteigerter Temperatur erleidet sie unter Verkohlungs Zersetzung. — Erst nach dem Erhitzen auf  $180^\circ C$ . zeigt die Verbindung constantes Gewicht: Die mit der so getrockneten Substanz ausgeführten Analysen ergaben folgende Zahlen:

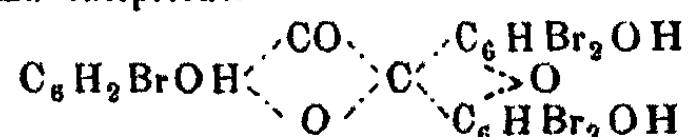
	I.		II.
C	32.39	32.84	32.89 pCt.
Br	53.54	53.01	—

Die Formel:  $C_{20}H_7Br_5O_8$  verlangt:

C	32.3 pCt.
Br	53.8

Offenbar hatten auch Andreae und ich diese Verbindung unter Händen in dem Präparat, für das wir den Bromgehalt zu 53.42 und 53.7 pCt. fanden, für das sich aber damals keine einfache Formel ableiten liess.

Ich zweifle nicht, dass sich die für das Präparat II gefundenen, analytischen Differenzen (+ im Kohlenstoffgehalt und — im Bromgehalt) darauf zurückführen, dass die Einführung des fünften Bromatoms schwieriger vor sich geht, und dass dieselbe in die Gruppe ( $C_6H_3OH$ ) stattfindet, so dass die Struktur des Pentabromids dem folgenden Schema entspricht:



Das Pentabromoxaleïn bildet mit den Metalloxyden leicht Salze, von denen das aus der alkoholischen Lösung durch Aetzbaryt ausfallende Barytsalz von schön dunkelrother Farbe besonders zur Untersuchung geeignet schien; Hr. Monblit konnte dasselbe jedoch trotz aller Vorsicht nicht frei von kohlensaurem Baryt erhalten: Nach unseren vielseitigen Untersuchungen scheint zunächst das Salz von der Formel:  $Ba.C_{20}H_6Br_5O_8$  auszufallen, welches aber die Hälfte seines Barytgehaltes leicht an Kohlensäure abgibt, so dass beim Auswaschen die Bildung von kohlen-sauerem Baryt nicht vermieden werden konnte: Bemerket sei nur, dass in den mit diesem Salz ausgeführten Analysen sich der Brom- und Kohlenstoffgehalt — nach Abzug natürlich der durch direkte Bestimmung festgestellten Carbonatmenge — immer genau in dem Verhältniss von 1 Br : 4 C herausstellten.

Rauchende Salpetersäure wirkt auf Oxaleïn ungemein heftig ein; auch bei fortwährendem Abkühlen von aussen erfolgt eine tiefergehende Zersetzung und die erhaltene Lösung enthält wesentlich Trinitroresorcin und bedeutende Mengen Oxalsäure, von welcher jedoch entschieden der grösste Theil durch weitere Zersetzung aus dem erstern gebildet ist. — Behandelt man Oxaleïn mit nicht rauchender, concentrirter Salpetersäure unter schwachem Erwärmen, so löst es sich jedoch unter fortwährender Entwicklung von Kohlensäure mit dunkelrother Farbe auf und in der Lösung befindet sich nun neben Oxalsäure und Styphninsäure auch ein Nitroderivat des Oxaleïns, das jedoch auf diesem Wege nicht wohl rein erhalten werden kann. Besser gelingt die Darstellung des Nitro-

produktes durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure in Eisessiglösung: freilich tritt auch dabei immer Entwicklung von Kohlensäure und Stickoxydgas ein; doch ist es Hrn. Lange nach dieser Methode gelungen, einen schönen dunkelrothen Körper zu isoliren, der beim Erhitzen über 200° C., ohne vorher zu schmelzen, lebhaft verpufft und den Analysen nach Tetranitrooxalein ist:

	Gefunden		Berechnet
			für $C_{20}H_7O_6 \cdot (NO_2)_4$
C	44.79	45.49	45.4 pCt.
H	2.53	2.30	1.5 -
N	10.57	—	10.6 -

Die durch Wasser aus der Lösung in Eisessig oder Alkohol, sowie durch Säuren aus der Lösung in Alkalien direkt gefällte Verbindung ist in Aether leicht löslich: Nach dem Trocknen verliert sie diese Eigenschaft, zeigt überhaupt in dieser Beziehung ganz das Verhalten des Oxaleins.

Oxalein wird von concentrirter Schwefelsäure ziemlich leicht mit smaragdgrüner Farbe gelöst und aus dieser Lösung wird durch Wasser wieder die unveränderte Substanz gefällt; erwärmt man aber die Schwefelsäurelösung einige Stunden auf dem Wasserbade, oder kürzere Zeit auf etwa 110° C., so wird sie dunkelroth und giebt nun beim Verdünnen mit Wasser keine Fällung mehr. Es ist in dieser Lösung, wie ich schon früher mit Hrn. Monblit nachgewiesen habe, eine Sulfonsäure des Oxaleins enthalten und zwar die Trisulfonsäure von der Formel:  $C_{20}H_9O_6 \cdot (SO_3H)_3$ . Neutralisirt man diese Lösung mit kohlensaurem Baryt, so erhält man nach dem Filtriren des Baryumsulfats eine dunkelrothe, stark fluorescirende Lösung, die beim Eindampfen das oxaleintrisulfonsaure Salz von der Formel:  $Ba_{24} \cdot C_{20}H_7O_6 \cdot (SO_3)_3$  als rothes, krystallinisches Pulver ausscheidet; die Analysen ergaben:

	Gefunden			Berechnet
	1.	2.	3.	
Ba	37.45	37.25	37.16	36.97 pCt.

Es haben also für die Bildung dieses Salzes ausser den 3 Sulfongruppen auch noch 2 Hydroxylreste des Oxaleins ihre Wasserstoffatome gegen Baryum ausgetauscht. Durch Versetzen der mit einem Tropfen Essigsäure angesäuerten Lösung mit neutralem, essigsauerem Blei entsteht ein dunkelrother Niederschlag des entsprechenden Bleisalzes,  $Pb_{24} \cdot C_{20}H_7O_6 \cdot (SO_3)_3$ , welcher bei der Analyse: 47.0 pCt. Pb ergab, während die gegebene Formel verlangt: 46.9 pCt. Pb.

Durch Zersetzen dieses in Wasser unlöslichen Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff haben wir die wässrige Lösung der Sulfonsäure erhalten, welche beim Eindampfen einen dunkelrothen Syrup liefert, aus dem sich erst nach langem Stehen ungemein leicht zerfliessliche

Krystallaggregate der Säure abscheiden. Kocht man die freie Säure mit vielem, überschüssigen Barytwasser, so scheidet sich ein dunkelrothes, in Wasser unlösliches Pulver ab; offenbar ein basisches Barytsalz, das schon durch Kochen mit kohlensaurem Wasser eine rothe Lösung des oben beschriebenen Barytsalz liefert. Dieses basische Barytsalz haben wir noch nicht analysirt, da es schwer rein von kohlensauerem Salz zu erhalten ist. — Dagegen hat Hr. Lange ein demselben wahrscheinlich correspondirendes Bleisalz näher untersucht, welches bei der Analyse finden liess:

	I.	II.
C	17.13	— pCt.
H	1.7	— -
Pb	58.4	58.76 -

Es führen diese Zahlen zu der Formel:  $Pb_4 \cdot C_{20} H_6 O_7 \cdot (SO_3)_3$ , welche verlangt:

C	16.90 pCt.
Pb	58.00 -

Dieses Salz würde also von der hydratischen Oxalein-trisulfonsäure abzuleiten sein, so dass in ihm ausser den Hydroxylen der 3 Sulfongruppen alle fünf von den 3 Molekülen Resorcin herührenden Hydroxylgruppen für die Aufnahme von Blei zur Wirkung gekommen sind. — Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Freiburg i/Br., den 14. November 1881.

#### 479. Carl Bedall und Otto Fischer: Zur Kenntniss des Chinolins.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]  
(Eingegangen am 17. November.)

Unsere Versuche über Oxychinolin (*a*-Chinophenol von Weidel und Cobenzl) aus Chinolinsulfosäure (diese Berichte XIV, 1366) haben wir fortgesetzt und wollen die erhaltenen Resultate hier kurz mittheilen.

Methoxychinolin (Chinanisol). Das Kalisalz des Oxychinolins wird durch Behandlung mit Jodmethyl leicht und ziemlich glatt in den Methyläther übergeführt.

Zur Darstellung dieses Körpers wurden gleiche Moleküle von Oxychinolin, Jodmethyl und Aetzkali in Holzgeistlösung am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Es tritt alsbald eine lebhaftere Reaktion ein, die Lösung färbt sich intensiv roth und scheidet Jodkalium ab. Nachdem der Geruch nach Jodmethyl verschwunden, destillirt man den Holzgeist ab, versetzt mit Natronlauge und erschöpft mit Aether

Etwas unverändertes Oxychinolin bleibt im alkalischen Rückstand und lässt sich leicht wiedergewinnen. Ausserdem enthält der Rückstand kleine Mengen einer Jodverbindung, offenbar das Jodmethylat des Methoxychinolins.

Der ätherische Auszug hinterlässt nach dem Abdestilliren des Aethers ein dickflüssiges, meist grünlich gefärbtes Oel. Dasselbe ist mit Wasserdämpfen sehr schwer flüchtig. Für sich erhitzt, destillirt es unzersetzt als hellgelbes Oel mit schwacher röthlichblauer Fluoreszenz. Es besitzt stark basische Eigenschaften, einen schwachen Geruch, sehr brennenden Geschmack.

Selbst beim starken Abkühlen des Oeles wurde der Körper nicht fest. Dagegen bildet er prachtvoll krystallisirende Salze.

Das salzsaure Salz wird durch Eindampfen der Base mit Salzsäure meist nur als dicke, klebrige Masse erhalten. Leitet man dagegen in die ätherische Lösung der Base trockne Salzsäure, so scheidet sich ein weisser, krystallinischer Niederschlag ab, der sich in Alkohol sehr leicht löst und auf vorsichtigen Zusatz von Aether zu dieser Lösung allmählich prachtvolle, dicke Prismen des Salzes anschliessen lässt. Das Salz ist sehr leicht löslich in Wasser und stark hygroskopisch. In Aether fast unlöslich. Es sublimirt unzersetzt in farblosen Nadeln.

Die Krystalle wurden über Kalk getrocknet; sie verloren alsdann beim Erhitzen auf  $100^{\circ}$  nicht an Gewicht.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_9NO, HCl$
Cl	17.9	18.1 pCt.

Pikrat. Dasselbe entsteht beim Zusammengiessen der alkoholischen Lösungen von Pikrinsäure und der Base als gelber, krystallinischer Niederschlag, in Wasser und kaltem Alkohol schwer löslich. Aus heissem absoluten Weingeist wurden schöne, gelbe Nadeln oder schmale Blättchen erhalten.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_9NO + C_6H_3N_3O_7$
C	48.3	48.48 pCt.
H	3.1	3.03 -

Platinsalz. Dasselbe krystallisirt aus heissem, verdünnten Alkohol in langen, gelben Nadeln und ist in Wasser und Aether schwerlöslich. Die bei  $100^{\circ}$  getrocknete Verbindung ergab:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_9NOCl)_2 + PtCl_4 (Pt = 194.4)$
Pt	26.72	26.7 pCt.

Methoxychinolintetrahydrür ( $\alpha$ -Hydrochinanisol). Das Methoxychinolin fixirt beim energischen Reduciren mit Zinn und Salzsäure 4 Atome Wasserstoff. Das Zinndoppelsalz dieses Hydrürs scheidet

sich als in der Hitze ölige, in Wasser und Salzlösungen ziemlich schwerlösliche Masse ab, die beim Erkalten in langen Prismen krystallisiert. Wegen seiner schweren Löslichkeit lässt sich das Salz leicht von der Zinnlösung trennen. Man erwärmt nun dasselbe mit Natronlauge und extrahiert wiederholt mit Aether oder Ligroïn. Diese Lösungsmittel hinterlassen beim Abdunsten ein dickes Oel, schwerer als Wasser und darin besonders beim Erwärmen merklich löslich. Der Körper besitzt einen süßlichen, schwach an Methylanilin erinnernden, beim Erhitzen stechend beissenden Geruch.

Das salzsaure Salz fällt in krystallinischen Flocken aus, wenn ein Strom trockner Salzsäure in die ätherische Lösung geleitet wird. Aus einem Gemenge von Alkohol und Aether werden dicke, hübsche, farblose Prismen erhalten.

Das Salz ist krystallwasserfrei.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{13}NO, HCl$
C	60.2	60.1 pCt.
H	7.1	7.0 -

Das Platinsalz erhält man in feinen Nadeln, wenn die lauwarme concentrirte Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchlorid versetzt wird. Unter dem Mikroskop sieht man lange, zusammengehäufte Prismen, leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in heissem Wasser. Kocht man die Lösung des Platinsalzes in Wasser, so färbt sie sich durch Oxydation roth, genau wie auch die entsprechende Verbindung des Oxychinolintetrahydrürs.

Das Pikrat ist in Wasser schwer löslich. Aus heissem Alkohol erhält man feine, lange, meist sternförmig oder federförmig vereinigte Nadeln.

Das Methoxychinolintetrahydrür giebt mit Eisenchlorid eine intensiv rothe Farbenreaktion, die beim Erhitzen allmählich wieder verschwindet. Das schwefelsaure Salz giebt mit Kaliumbichromat eine ähnliche rothe Reaktion.

Nitrosoderivat. Das Tetrahydrür des Methoxychinolins ist eine secundäre Base. Versetzt man die schwefelsaure Lösung in der Kälte mit salpetrigsaurem Natron, so scheidet sich alsbald ein gelber, öliges Niederschlag ab, der allmählich erstarrt. Derselbe wird zweckmässig in Ligroïn gelöst und mit Thierkohle gekocht. Aus der so erhaltenen, beinahe farblosen Lösung scheiden sich lange, flache Prismen von schwach gelber Farbe ab, beim langsamen Verdunsten erhält man dicke, kurze, sternförmig gruppirte Prismen. Der Schmelzpunkt liegt bei  $80^{\circ}$ . Die Nitrosoverbindung ist leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aether und Alkohol, schwerer in Ligroïn. Beim spontanen Erhitzen z. B. auf Platinblech tritt schwache Verpuffung ein. Der Körper giebt mit Phenol und Schwefelsäure die Liebermann'sche

**Reaktion.** Sehr charakteristisch ist sein Verhalten zu concentrirter Salz- oder Schwefelsäure. Beim Uebergießen mit einer dieser Säuren tritt eine prächtige, carminrothe Färbung ein, salpetrige Säure entweicht und Alkali fällt aus der Lösung eine braunrothe Base.

**Ueberführung von Oxychinolin in Amidochinolin.** Das Oxychinolin erinnert in mancher Beziehung an die Naphtole. So giebt dasselbe beim Combiniren mit Diazokörpern ganz ähnlich gefärbte Azofarbstoffe wie  $\beta$ -Naphtol.

Dies analoge Verhalten veranlasste uns, Ammoniak auf Oxychinolin einwirken zu lassen, da bekanntlich das  $\beta$ -Naphtol in letzter Zeit in verschiedener Weise glatt in  $\beta$ -Naphtylamin übergeführt worden ist. Wir fanden alsbald, dass die Ueberführung des Oxychinolins in Amidochinolin sehr leicht und glatt von Statten geht. Wir beobachteten, dass namentlich die sehr elegante Methode von Merz und Weith (diese Berichte XIII, 1298) hierbei vortreffliche Dienste leistet. Oxychinolin wurde mit überschüssigem Chlorzinkammoniak — etwa 2 Theile — im Oelbade 2 Stunden auf  $180^{\circ}$  erbitzt. Es entweicht Wasser, sowie etwas Ammoniak. Die dunkle Schmelze wurde in Salzsäure gelöst, nun mit Natroulauge übersättigt und die so in Freiheit gesetzte Base aus der stark alkalischen Lösung abdestillirt. Mit den Wasserdämpfen ging sehr reichlich ein farbloses Oel über, welches bereits im Kühler zu prächtigen, schmalen Blättchen erstarrte. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Ligroïn veränderte sich der Schmelzpunkt nicht mehr. Derselbe liegt scharf bei  $66 - 67^{\circ}$ . Die Amidoverbindung löst sich in verdünnten Säuren zu gelbgefärbten Salzen. Mit Kaliumbichromat in schwefelsaurer Lösung entsteht ein sehr charakteristischer, blutrother Farbstoff.

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_8N_2$
C	75.05	75.0 pCt.
H	5.6	5.55 -

Bekanntlich hat W. Koenigs (diese Berichte XII, 448) aus Cinchonin-Chinolin zuerst die Nitro- und Amidoverbindung des Lepidins erhalten. Ein aus reinem synthetischen Chinolin nach der Methode von Koenigs dargestelltes Amidochinolin erwies sich beim Vergleichen mit dem von uns aus Oxychinolin dargestellten als durchaus identisch damit.

Aus der Identität dieser beiden Amidochinoline folgt, dass sowohl im  $\alpha$ -Oxychinolin, wie auch im Amidochinolin und in dem diesem entsprechenden Nitrochinolin von Koenigs die substituierend eingetretenen Gruppen zum Stickstoff dieselbe relative Stellung einnehmen. Alle diese Verbindungen sind im Benzolkern des Chinolins substituirte. Ob nun auch in der Chinolinsulfosäure der Schwefelsäurerest dieselbe Stellung zum Stickstoff besitzt, ist nicht ganz so sicher, da das Oxy-

chinolin daraus durch Schmelzen mit Aetznatron gewonnen wurde, bei welcher Operation bekanntlich Umlagerungen nicht selten sind.

Um einen Anhaltspunkt bezüglich der Stellung der Sulfogruppe der Chinolinsulfosäure zu gewinnen, haben wir versucht, letztere vermittelst Cyankalium in die zugehörige Carbonsäure umzuwandeln. Wir konnten constatiren, dass die Sulfogruppe leicht durch Cyan zu ersetzen ist, wobei ein prachtvoll krystallisirendes Cyanchinolin entsteht, welches sich leicht verseifen lässt und eine Säure liefert, die in jeder Hinsicht identisch ist mit derjenigen Chinolinbenzcarbonsäure, welche Schlosser und Skraup (Wiener Monatshefte II, 518) aus Metanitrobenzoësäure erhalten haben.

Cyanchinolin. 7 Theile trocknes, chinolinsulfosaures Natrium wurden mit 2 Theilen reinem Cyankalium innig gemischt in einer Retorte zuerst im Sandbade, später über freier Flamme erhitzt. Es destillirt ein dunkles, gelbes Oel über, welches in der Vorlage krystallinisch erstarrt. Daneben entstehen Cyanammonium und Ammoniumcarbonat. Das mit Wasser gewaschene und getrocknete Produkt destillirte zum grössten Theil über  $360^{\circ}$  und erstarrte im Kühler als weisse Masse, zuletzt ging noch eine kleine Quantität eines nichterstarrenden, dicken, gelben Oeles über. Auch war etwas Chinolin gebildet. Die weisse Krystallmasse wurde zwischen Papier gepresst und aus Ligroïn umkrystallisirt. Man erhält dabei farblose, glänzende Nadeln, die bei  $87-88^{\circ}$  schmelzen. Aus heissem Wasser krystallisirt die Verbindung ebenfalls sehr hübsch in Prismen. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff, schwerer in Ligroïn und Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_6N_2$
N	17.9	18.1 pCt.

Chinolinbenzcarbonsäure. Das Cyanid lässt sich leicht durch Salzsäure verseifen, langsam bei  $100^{\circ}$ , sehr rasch bei  $140-150^{\circ}$ . Das entstandene salzsaure Salz der Säure wird zur Trockne verdampft und nun mit überschüssigem Wasser und einem Tropfen Ammoniak die Säure abgeschieden. Dieselbe wird so als farbloser, krystallinischer Niederschlag erhalten, schwer löslich in Wasser. Sie sublimirt beim Erhitzen in schneeweissen, krystallinischen, wollartigen Gebilden. Ihr Schmelzpunkt liegt über dem Siedepunkte der Schwefelsäure. Im Reagenzrohr schmilzt sie stark erhitzt zu einem dicken Oel, welches beim Abkühlen sofort wieder erstarrt. Rasches Erhitzen zersetzt die Säure, indem Chinolingeruch auftritt.

Die aus Alkohol umkrystallisirte Säure ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_7NO_2$
C	69.4	69.4 pCt.
H	4.2	4.0 -



Diese Säure löst sich leicht in Alkalien wie auch in Säuren.

Das salzsaure Salz bildet lange, durchsichtige, flache Prismen, von Wasser zersetzbar.

Das Platinsalz scheidet sich aus concentrirter Lösung in gelben Krystallen ab, unter dem Mikroskop erscheinen zusammengebäufte Blättchen. Einmal abgeschieden ist das Salz schwer löslich in Wasser und in Salzsäure.

	Gefunden	Berechnet für (C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> NO <sub>2</sub> Cl) <sub>2</sub> + PCl <sub>4</sub> (Pt = 194.4)
Pt	25.62	25.6 pCt.

Das Silbersalz ist schwer löslich in Wasser, es scheidet sich als farbloser, lichtbeständiger, flockiger Niederschlag ab, der beim Kochen krystallinisch wird.

Die bei 100° getrocknete Substanz ergab:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> NO <sub>2</sub> Ag
Ag	38.44	38.5 pCt.

Das neutrale Ammoniaksalz giebt mit essigsauerm Kupfer einen lichtgrünen Niederschlag, der sich nach mehrtägigem Stehen in prachtvolle, violette Nadeln oder schmale Blättchen verwandelt. Mit Cobaltnitrat erhält man schöne, rosaroth Prismen, ziemlich schwer löslich in Wasser, mit Chlorcalcium in concentrirter Lösung farblose Nadeln, häufig zu prachtvollen Rosetten vereinigt, in heissem Wasser leicht löslich.

Alle diese Eigenschaften stimmen so vollkommen überein mit der Chinolinbenzcarbonsäure aus Metanitrobenzoësäure, dass an der Identität nicht gezweifelt werden kann.

In der Chinolinsulfosäure steht daher die Sulfogruppe an derselben Stelle, wie die Carboxylgruppe in der Chinolinbenzcarbonsäure aus Metanitrobenzoësäure, für welch' letztere allerdings, wie auch Skraup und Schlosser hervorheben, zwei Formeln denkbar sind.

#### 480. Paul Friedlaender: Ueber die Nitrirung von Paranitrozimmtsäure.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium d. Kgl. B. Akad. d. Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 18. November.)

In der Voraussetzung, durch weiteres Nitriren der Paranitrozimmtsäure respektive deren Aether zu Dinitroderivaten zu gelangen, welche eine der Dinitrohydrozimmtsäure<sup>1)</sup> analoge Stellung der Nitrogruppen besäßen, untersuchte ich schon vor längerer Zeit auf Veranlassung

<sup>1)</sup> Gabriel und Zimmermann, diese Berichte XII, 600; XIII, 1680.

von Hrn. Prof. Baeyer bei Gelegenheit von Arbeiten, welche die Fabrikation des Indigos bezweckten, die Einwirkung von Salpetersäure unter verschiedenen Bedingungen auf die genannten Substanzen.

In der That wurden hierbei mit Leichtigkeit nach dem weiter unten beschriebenen Verfahren Körper erhalten, welche die erwartete Zusammensetzung zu besitzen schienen. Indessen zeigte eine nähere Untersuchung bald, dass die Constitution der erhaltenen Verbindungen mit der erwarteten durchaus nicht übereinstimmte, da es gelang, bei der Oxydation dieselben in glatter und quantitativer Weise in Paranitrobenzaldehyd überzuführen.

Es musste daher ein Salpetersäurerest in irgend einer Weise mit der Seitenkette der Paranitrozimmtsäure in Verbindung getreten sein.

Erst seit Kurzem in der Lage diese Untersuchung nach längerer Unterbrechung wieder fortsetzen zu können, würde ich nicht schon jetzt die folgenden fragmentarischen Mittheilungen der Gesellschaft vorlegen, wenn nicht die nahe Verwandtschaft, welche die untersuchten Substanzen mit den schönen von Gabriel und Rudolf Meyer kürzlich beschriebenen Derivaten der Dinitrophenyllessigsäure<sup>1)</sup> zu besitzen scheinen, eine Abgrenzung beider Arbeitsgebiete wünschenswerth erscheinen liesse.

Zur Darstellung der erwähnten Verbindungen verfährt man in folgender Weise:

Paranitrozimmtsäureäthyläther (Schmp. 137°) wird in kleineren Portionen (bis 50 g) in eine abgekühlte Mischung von 6 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 3 Theilen Salpetersäure von 50° B. eingetragen. Die hierbei stattfindende Erwärmung darf 60° nicht überschreiten. Nach eingetretener Lösung giesst man die Flüssigkeit in viel Wasser und nimmt nach mehrstündigem Stehen die ausgeschiedene halbfeste Masse mit Aether auf. Die ätherische Lösung wird kurze Zeit mit etwas Sodalösung geschüttelt und hinterlässt dann beim Verdunsten dicke, compacte, hellgelbe Tafeln einer neuen Verbindung. Dieselbe löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol und kann daraus in gut ausgebildeten Krystallen erhalten werden. Sie schmilzt bei 109—110° und zersetzt sich bei höherem Erhitzen. Bei der Analyse, deren Ausführung ich Hrn. Rau verdanke, wurden Zahlen erhalten, welche am besten mit der Formel  $C_{11}H_{10}N_2O_6$  übereinstimmen:

	Gefunden		Berechnet
C	49.42	49.95	49.63 pCt.
H	3.91	3.92	3.79 -
N	11.10	11.14	10.56 -

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 882, 2832.

In analoger Weise wurde aus Paranitrozimmtsäuremethyläther eine Verbindung erhalten, welche aus Alkohol in weissen Nadeln vom Schmp. 104° krystallisiert. Beide Substanzen zeigen schwach saure Eigenschaften, indem sie zwar von wässrigen Alkalien nicht gelöst werden, mit alkoholischem Kali dagegen Salze bilden, aus welchen Säuren wieder die ursprünglichen Verbindungen frei machen.

Auch aus freier Paranitrozimmtsäure konnte durch Einwirkung von Salpeterschwefelsäure ein weiter nitrirtes Derivat erhalten werden, welches aus Aceton in schönen Nadeln vom Schmp. 196—197° krystallisiert.

Den nächsten Aufschluss über die Stellung der in die Paranitrozimmtsäure respektive deren Aether eingetretenen Stickstoffgruppe erhält man bei der Oxydation derselben. Kurzes Kochen mit einer Lösung von Chromsäure in Eisessig führt sie glatt und quantitativ in Paranitrobenzoesäure über, während bei Einwirkung weniger energisch wirkender Oxydationsmittel wie chromsaures Kali und Eisessig, Salpeterschwefelsäure und Andere mehr ebenso glatt Paranitrobenzaldehyd entsteht. Letztere Reaktion bildet der Inhalt eines deutschen Reichspatents No. 15,743 vom 20. Februar 1881.<sup>1)</sup>

Der auf diesem Wege dargestellte Paranitrobenzaldehyd stimmt in seinen Eigenschaften vollständig mit dem von O. Fischer und Ph. Greiff<sup>2)</sup> aus Paranitrobenzylchlorid erhaltenen. Er schmilzt bei 106° und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	55.34	55.63 pCt.
H	3.46	3.31 -
N	9.60	9.23 -

Es geht hieraus hervor, dass beim Nitriren von Paranitrozimmtsäure eine Stickstoffgruppe in die Seitenkette getreten ist. Ueber die Art und Weise der Bindung derselben hoffe ich durch das Studium der Reduktionsprodukte näheren Aufschluss zu erhalten und behalte mir darüber weitere Mittheilungen vor.

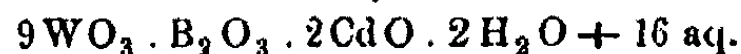
<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 2317.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIII, 669.

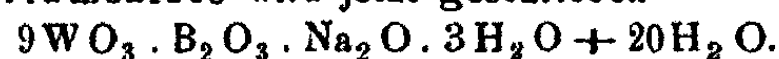
## Referate.

### Anorganische Chemie.

Ueber Wolframborate von O. Klein (*Bull. soc. chim.* 86, 205—209). (Vergl. *diese Berichte* XIV, 1395.) Berichtigend wird bemerkt, dass die Methode der Gesteinsuntersuchung mit Hilfe von Jodkaliumquecksilberlösung nicht von Fouqué sondern von J. Thoulet herrührt. (Vergl. l. c.) — Wenn man die Lösung des wolframborsauren Cadmiums (Sp. G. = 3.26 bei 15°) vorsichtig auf dem Wasserbade eindampft, so scheiden sich nach dem Erkalten Krystalle von Cadmiumwolframborat aus, welche nach dem Abtropfen der Mutterlauge in ihrem Krystallwasser bei 75° geschmolzen, eine ziemlich bewegliche Flüssigkeit von der Dichte 3.6 darstellen. Peridot und Magnesiaspinell schwimmen darauf. — Im Vacuum giebt das Cadmiumsalz schöne, wahrscheinlich orthorhombische, nicht grade zerfließliche, aber feuchtwerdende Krystalle der Formel



Früher (*diese Berichte* XIV, 1395, Z. 10 v. unten) war irrtümlich 13 aq angegeben. 100 Theile lösen sich in weniger als 8 Theilen Wasser. Das Cobaltsalz, von analoger Zusammensetzung, liefert eine dunkelrothe Lösung von 3.32 Dichte bei 19°; das Nickelsalz, von hellgrüner Farbe, ist wohl krystallisirbar; das Kupfersalz wie das folgende sehr leicht löslich, bildet hellblaue Krystalle, welche bei 165° weiss, bei höherer Temperatur braun werden. Das Mangansalz liefert eine Lösung von 3.15 Dichte bei 19°. Das gut krystallisirende Magnesiumsalz liefert eine Lösung, deren Dichte bei 19° 2.6 beträgt. Das Baryumsalz (mit 2 Molekülen Constitutionswasser und 13 Molekülen Krystallwasser, wie *diese Berichte* XIV, 1395 angegeben. Jedoch vergleiche *diese Berichte* XIV, 2412) ist sehr leicht in heissem Wasser löslich (Dichte über 2) wenig in kaltem. Die Formel des sauren Natriumsalzes wird jetzt geschrieben



(Vergl. *diese Berichte* XIV, 1396 und 2412.) Zum Schluss wird bemerkt, dass das Bor in den vorbeschriebenen Verbindungen nur aus der Differenz bestimmt werden konnte und dass sehr verschiedene Formeln durch Differenzen in der Zusammensetzung bedingt werden, welche in den Grenzen der Beobachtungsfehler liegen. Gabriel.

**Beiträge zur Geschichte der Jodverbindungen des Bleis** von A. Ditte (*Ann. Chim. Phys.* XXIV, 226—253) enthält in systematischer Folge und grösserer Ausdehnung die vom Verfasser bereits in *Compt. rend.* und daraus in diesen Berichten mitgetheilten Thatsachen.

**Ueber die Bildung von Natriumhydrat aus dem Sulfat** von E. J. Bevan und C. F. Cross (*Chem. News* 44, 196 und *Dingl. Journ.* 242, 137). Die Verfasser haben den Vorgang  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = 2\text{NaOH} + \text{CaSO}_4$  unter verschiedenen Bedingungen quantitativ verfolgt, wodurch sie zu dem Schluss gelangen, dass dessen Anwendung im Grossen aussichtslos ist. Mylius.

**Ueber die Löslichkeit von Chlor in Arsenchlorür** von B. E. Sloan (*Chem. News* 44, 203). Bei  $-23^\circ$  und Atmosphärendruck löst Arsenchlorür so viel Chlor, dass auf ein Atom Arsen 4.3 bis 4.447 Atome Chlor kommen. Das gelöste Chlor dunstet bei höherer Temperatur ab, indem bis  $24^\circ$  allmähliche Verminderung des Chlorgehaltes bis 4.08 Atome auf 1 Atom Arsen eintritt. Bei  $37^\circ$  endlich kommen auf 1 As nur 3.33 Cl. Der Verfasser hält sich auf Grund dieser Thatsachen berechtigt zur Annahme einer Verbindung  $\text{As}_2\text{Cl}_3$ . Welche Wirkung eine Verminderung des Druckes auf die Lösung von Chlor in Arsenchlorür ausübt, wurde nicht ermittelt. Mylius.

**Sur la fixation de l'azote atmosphérique par la terre végétale** par M. Th. Schlösing (*Ann. Chim. Phys.* 1881, 24, 284). Während Hr. Schlösing der Ansicht ist, dass dem fortwährend stattfindenden Verlust an dem Ammoniakvorrath der Erde kein anderes Mittel zum Ausgleich gegenüber steht, als die Bildung des salpetrigsauren Ammoniaks bei Gewitter, hat sich Dehérain durch Versuche nachzuweisen bemüht, dass die Ackerkrume (*terre végétale*) die Fähigkeit besitze, Stickstoff zu absorbiren und in Ammoniak zu verwandeln. Statt jedoch die Versuche mit der Erde selbst anzustellen, arbeitete er mit verschiedenen organischen Substanzen. Indem Hr. Schlösing nun diese Versuche wiederholte, kam er zu dem Schluss, dass auch alkalische Glukoselösung weder bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Druck, noch in geschlossenen Röhren bei  $100^\circ$  Stickstoff zu absorbiren vermag. Ebensowenig geschah dies durch frische Erde, welche mit Stickstoff unter verschiedenen Bedingungen 10 Monate lang in Berührung gelassen wurde. (Vergl. auch diese Berichte XIV, 2296.) Mylius.

**Ueber das Volumgewicht des Schwefels** von Ch. Sainte-Claire-Deville von W. Spring (*Bull. Academ. Belg.* (3) 2, 83). Von dem in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Theil der Schwefelblumen ist bisher das Volumgewicht nicht bestimmt worden. Spring hat denselben durch einen Druck von 8000 Atmosphären zusammenge-

presst und das Volumgewicht der entstandenen Stücke ermittelt. Es beträgt bei 0° 1.9556, wenn man 4.21 pCt. durch das Zusammenpressen entstandenen oktaëdrischen Schwefel in Rechnung bringt. Bis +40° nimmt es regelmässig ab, so dass es bei dieser Temperatur 1.9041 beträgt, steigt dann aber wieder so, dass es bei 100° 1.9643 ist. Letzteres Verhalten ist wahrscheinlich durch theilweises Uebergehen in oktaëdrischen Schwefel verursacht. Mylius.

Ueber die Ausdehnung des Schwefels, Selen und Tellurs von W. Spring (*Bull. Acad. Belg.* (3) 2, 88). Fizeau fand die Längenausdehnung bei der Erwärmung von 0 auf 100° bei Schwefel = 0.006748, Selen = 0.003792, Tellur = 0.001732. Multiplicirt man diese Zahlen mit den Atomgewichten, so erhält man für Schwefel und Tellur nahezu gleiche Produkte, für Selen eine grössere Zahl. Spring hat nun die Längenausdehnung dieser Körper beim Erwärmen von 0° auf 100° aufs neue bestimmt und erhalten

für Schwefel	0.35408	×	32	=	1.2330
- Selen	0.017510	×	78	=	1.3657
- Tellur	0.010634	×	127	=	1.3505.

Er erhält also bei Multiplikation der von ihm beobachteten Ausdehnung mit den Atomgewichten für Selen und Tellur gleiche Produkte, für Schwefel eine kleinere Zahl. Die hier angedeuteten Beziehungen zwischen der Ausdehnung durch Wärme und dem Atomgewicht wird er zum Gegenstand weiterer Forschung machen. Zum Schluss giebt der Verfasser alle Einzelheiten bezüglich der Ausführung der Bestimmungen, welche obigen Zahlen zu Grunde liegen.

Mylius.

### Organische Chemie.

Nebenprodukt bei der Herstellung von Isobutylacetal von P. Oekonomides (*Bull. soc. chim.* 36, 210—211). Bei einer Darstellung von Isobutylacetal durch Einwirkung von Natriumäthylat auf ein mit Salzsäure behandeltes Gemisch von Alkohol und Isobutylaldehyd (vgl. diese Berichte XIV, 1201) enthielt das Äthylat etwas Kali, und die Masse war nicht ganz trocken. Als man nun nach mehrstündiger Digestion auf dem Wasserbade destilliren wollte, ohne das abgeschiedene Kochsalz zu entfernen, spaltete sich Alkohol ab. Die Destillation ward unterbrochen und nach dem Erkalten Wasser hinzugefügt. Es hob sich ein Oel an die Oberfläche, welches sich fast vollständig bei 215—222° überdestilliren liess. Gereinigt stellt es ein etwas dickliches, angenehm ätherartig, ganz anders als das

Acetal riechendes Liquidum dar, dessen Dichte bei 0° = 0.9415 und dessen Siedepunkt unter dem Druck 0<sup>m</sup>.7568 bei 223° liegt. Aus der Analyse berechnet sich die Formel C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>, welche sich zu (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>:C::CH

O

(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>:CH---CH . OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> auflösen lässt. Eine derartig constituirte, ungesättigte Verbindung könnte aus einem intermediär entstandenen, um die Elemente der Salzsäure reicheren (gesättigten) Körper durch Einwirkung des freien Kalis hervorgegangen sein. Um die Oxäthylgruppe in der Substanz C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> nachzuweisen, wurde sie mit dem doppelten Volumen Salzsäure bei 100° digerirt. Es entstand Chloräthyl und Harz (Zersetzungsprodukt des Aldehydes); für die Doppelbindung spricht die Fähigkeit der Substanz, in ätherischer Lösung Brom aufzunehmen, ohne dass sofort Bromwasserstoff auftritt. Das Additionsprodukt scheint indess sehr wenig beständig. Gabriel.

**Einwirkung von Salzsäuregas auf Isobutylaldehyd** von S. Oeconomides (*Bull. soc. chim.* 86, 209—210). Durch 110 g Isobutylaldehyd wurde 5 Stunden lang trockenes Chlorwasserstoffgas geleitet; anfangs entstand ein Krystallbrei des Paraldehydes, welcher bald schmolz, und nach kürzerer oder längerer Zeit bildeten sich zwei Schichten; als die obere nicht mehr zunahm, wurde der Gasstrom unterbrochen. Die untere Schicht — sie beträgt  $\frac{1}{10}$  —  $\frac{1}{12}$  der oberen — besteht aus concentrirter Salzsäure, welche an der Luft braun wird und einen schwarzen, dickflüssigen Körper abscheidet. Die obere wurde gewaschen, über Pottasche getrocknet und der fraktionirten Destillation unterworfen, welche bei 60° unter starker Salzsäureabgabe begann. Die Hauptmenge geht zwischen 210—240° über, während ein unbedeutender Rückstand hinterbleibt. Aus der Hauptfraktion liess sich durch wiederholtes Absieden im Vacuum (zuletzt über Kali) eine bei 230—231° siedende (Druck 0<sup>m</sup>.7716; Quecksilberfaden im Dampf) Substanz isoliren, deren Dichte 0.9575 bei 0° beträgt, und deren Analyse auf die Formel C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O stimmt. — Der Körper verharzt durch Alkalien in der Hitze, reducirt feuchtes, frisches Silberoxyd und addirt sich Brom in ätherischer Lösung ohne Bromwasserstoffentwicklung. Gabriel.

**Einwirkung von Amylenchlorhydrat und von Amylchlorid auf Benzol bei Gegenwart von Chloraluminium** von Jules Essner (*Bull. soc. chim.* 86, 212—215). Um die Wirkungsweise eines tertiären Alkylchlorids bei der Friedel-Craftts'schen Reaktion kennen zu lernen, wurde ein Gemisch von Amylenchlorhydrat (20 g) und Benzol (150 g) schwach erwärmt und mit Aluminiumchlorid (20 g) zu kleinen Portionen versetzt. Es zeigte sich lebhaftere Einwirkung unter Salzsäureentwicklung; nachdem diese vorüber, stieg

auf Wasserzusatz eine braune Oelschicht an die Oberfläche, wurde auf dem Wasserbad von Benzol befreit und lieferte bei wiederholter Destillation die sub I stehenden Fraktionen, während die sub II angegebenen erhalten wurden, wenn 15 statt 10 g Aluminiumchlorid in Anwendung kamen, und die Reaktion in der Kälte verlief.

I		II		III	
Frakt.	g	Frakt.	g	Frakt.	g
120—185 . . . .	5	120—185 . . . .	3	120—170 . . . .	4
185—190 . . . .	7	185—190 . . . .	12	170—185 . . . .	4
190—200 . . . .	4	190—195 . . . .	2	185—190 . . . .	20
200—210 . . . .	5	195—260 . . . .	5	190—210 . . . .	6
210—290 . . . .	6	über 260 . . . .	8	210—230 . . . .	6
über 290 . . . .	10			230—250 . . . .	5
				250—280 . . . .	7
				über 280 . . . .	8

Die Fraktionen 185—190 erwiesen sich als Amylbenzol,  $D = 0.8728$  bei  $0^\circ$ . Mit Brom gab dasselbe ein bei  $0^\circ$  nicht erstarrendes in kaltem Alkohol lösliches Produkt. Das Amylbenzol schien bei einem Vergleich identisch mit dem von Friedel und Crafft's (*Bull. soc. chim.* 1877, 27, 482—530) aus Benzol und inaktivem Amylchlorid erhaltenen zu sein (Dichte = 0.8784, Siedepunkt 185—190°); es giebt ebenfalls ein flüssiges Bromprodukt. Bestätigt sich die Identität, so könnte man die Wirkung des Chloraluminiums dahin erklären, dass aus dem Amylchlorid unter Salzsäureaustritt zunächst Amylen und aus diesem durch Wiederaufnahme von Salzsäure tertiäres Amylchlorid entstanden sei, welches, wie eingangs beschrieben, auf Benzol wirken würde. Es ergab sich übrigens, dass Amylen selber mit Benzol Amylbenzol liefert. Als nämlich 50 g Amylen vom Sdp. 30—55° destilliert und in ein Gemisch von 175 g Benzol und 25 g Aluminiumchlorid geleitet wurden, trat starke Wärmeentwicklung ein, und man erhielt bei analoger Behandlung, wie oben angegeben, die sub III aufgeführten Fraktionen, von denen die bei 185—190° übergehende allem Anschein nach mit dem vorerwähnten Amylbenzol identisch ist. Es ist isomer mit Fittig und Tollens' Amylbenzol aus Brombenzol (Sdp. 193°; es bildet ein krystallisiertes Tribromsubstitutionsprodukt, vgl. Jahresbericht 1864, 519) und mit Lippmann und Louguinine's Diäthylphenylmethan aus Benzolchlorid und Zinkäthyl (Sdp. 178°; vgl. Jahresbericht 1867, 666). Die Bildung des vorliegenden Amylbenzols (Sdp. 185—190°), welches als tertiäres oder Dimethyl-äthyl-phenylmethan aufzufassen ist, aus Amylen und Benzol findet ein Analogon in der Entstehung äthylirter Benzole aus Benzol und Aethylen (vgl. Balsohn, *diese Berichte* XII, 2093). Ferner ist bekannt, dass durch Wirkung des Aluminiumchlorids (-bromids) und der primären Alkylchlor-



ride (Normalpropylbromid) auf Benzol secundär phenylirte Alkyle (Isopropylbenzol) entstehen (vgl. Gustavson, *diese Berichte* XI, 1251; XIII, 157). Während sich jedoch die Umwandlung des Normalpropylbromids durch Aluminiumbromid in die Isoverbindung direct erweisen liess (vgl. Kekulé und Schrötter, *diese Berichte* XII, 2279), ist eine analoge Umlagerung des Chloramyls bei Einwirkung von Aluminiumchlorid noch nicht gelungen; es entstehen vielmehr mannichfaltige Produkte (vgl. Friedel und Crafts, loc. cit.); allerdings findet sich eine gegen 90° übergehende Fraktion, welche mit Wasser gekocht den Geruch nach Amylenhydrat verbreitet.

Gabriel.

Ueber die Harzessenz von Adolphe Renard (*Bull. soc. chim.* 36, 215—216). Harzessenz, von der Destillation des Colophoniums herrührend, wurde mit Soda von Säuren (darunter hauptsächlich Butter- und Baldriansäure) befreit und darnach wiederholt fraktionirt. Dabei wurden isolirt:

1) Von 103—106°, Hepten,  $C_7H_{14}$  (vgl. *diese Berichte* XIII, 2000).

2) In den um 150° siedenden Antheilen fand sich ein dem gewöhnlichen sehr ähnliches Terebenten,  $C_{10}H_{16}$ , und zwei Kohlenwasserstoffe  $C_{10}H_{18}$ , deren einer durch Schwefelsäure polymerisirt wird, der andere nicht.

3) Die Fraktion 169—173 enthält zwei terebentenartige Stoffe,  $C_{10}H_{16}$ , von ähnlichem Verhalten wie die beiden letztgenannten (vgl. *diese Berichte* XIV, 1208). Diese Fraktion enthält kein Cymol, vielmehr verdankt die Cymolsulfosäure, welche durch Wirkung von Schwefelsäure erhalten wird, ihr Entstehen dem Terebenten,  $C_{10}H_{16}$ , welches  $H_2$  abgibt und dann sulfurirt wird (vgl. Kelbe, *diese Berichte* XIII, 1827).

4) Die (kleine) Fraktion von 106—150 enthält zwei Kohlenwasserstoffe,  $C_8H_{14}$ , und  $C_9H_{16}$ , Siedepunkt ca. 130° resp. ca. 140°; sie scheinen in je 2 Isomeren aufzutreten, von denen eins durch Schwefelsäure polymerisirt wird, während das andere unangegriffen bleibt. (Vgl. Kelbe, *diese Berichte* XIII, 1157, 1827; Armstrong und Tilden, *ibid.* 1548.)

Gabriel.

Herstellung von *m*-Toluidin von O. Widman (*Bull. soc. chim.* 35, 216—217). Vgl. *diese Berichte* XIV, 1403 u. XIII, 676. Verfasser hält seine früheren Angaben, die Reduktion des *m*-Nitrobenzalchlorids betreffend, aufrecht und betont, dass man ehe die Reduktion des Chlorids nicht vollendet und eine Probe auf Wasserzusatz nicht mehr gefällt wird — was unter Umständen tagelang dauern kann — nicht erwärmen darf. — Um sicher zu sein, dass man das Kochen mit Zinkstaub bis zur völligen Entfernung des Chlors hat andauern lassen, neutralisirt man eine Probe mit Soda und giebt

Natriumacetat hinzu; entsteht ein Niederschlag, so enthält das Produkt noch Chlor.

Gabriel.

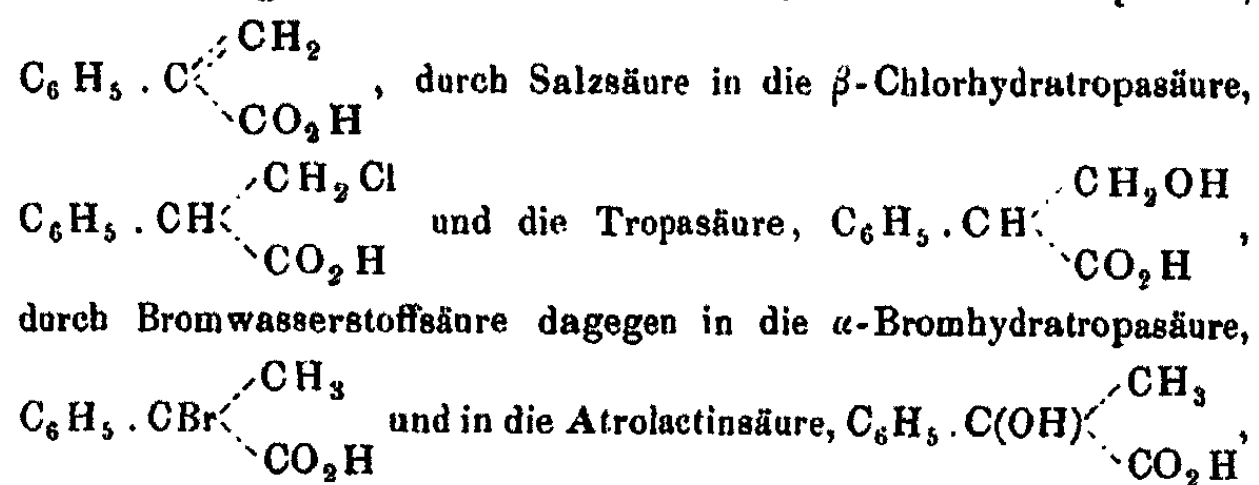
Ueber Aether des Naphtalins von C. Graebe und über  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtylphenylamin von J. Streiff (*Ann. Chem.* 209, 132—160) ist bereits durch einzelne Mittheilungen (*diese Berichte* XIII, 1724, 1726, 1849, 1851) im Wesentlichen publicirt worden.

Pinner.

Untersuchungen über das Benzolchinon und einige Derivate desselben von E. Sarauw (*Ann.* 209, 93—131, vgl. *diese Berichte* XII, 680; XIII, 209). Beim Uebergiessen von Chinon mit bei 125° siedender Bromwasserstoffsäure entsteht ein Gemenge von Mono- und Dibromhydrochinon, von denen das letzte sich ausscheidet, das erste gelöst bleibt und durch Ausschütteln mit Petroleumäther gewonnen werden kann. [Dass Wichelhaus (*diese Berichte* XII, 1504) beide Bromhydrochinone bereits beschrieben hat, vergisst der Verfasser anzuführen.] Dasselbe Gemenge entsteht beim Einleiten von Bromwasserstoffgas in eine Lösung von Chinon in Chloroform. Im ersten Augenblick bildet sich stets Chinhydrin. Das Monobromhydrochinon,  $C_6H_3BrO_2$ , schmilzt bei 110—111°, ist sehr leicht in Wasser, Alkohol, Benzol, Aether, Eisessig, etwas schwieriger in Chloroform und Petroleumäther löslich und sublimirt in feinen Blättchen. Durch Eisenchlorid wird es in Monobromchinon,  $C_6H_3BrO_2$ , übergeführt, welches bei 56° schmelzende Nadelbüschel bildet, nach Chinon riecht, leicht löslich ist, und beim Aufbewahren zu einer schwarzbraunen, schmierigen Masse sich zersetzt. Das Dibromhydrochinon, welches auch durch Einwirkung der berechneten Menge Brom auf Hydrochinon und Chinon entsteht, schmilzt bei 186—187°, ist kaum in kaltem, leicht in heissem Wasser und in den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln löslich. Neben diesem Dibromhydrochinon entsteht bei der Einwirkung von Brom auf eine Lösung des Chinons in Eisessig eine isomere bei 86—87° schmelzende Verbindung, die schon durch Wasser zum Theil in Bromwasserstoff und Monobromchinon sich zersetzt. Das Dibromhydrochinon (Schmp. 186—187°) geht leicht durch Eisenchlorid in Dibromchinon,  $C_6H_2Br_2O_2$ , über, das bei 188° schmilzt, in Wasser fast unlöslich ist und durch Alkalien in dibromanilsaures Salz und Dibromhydrochinon gespalten wird. Tribromhydrochinon entsteht neben Tetrabromhydrochinon bei der Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Dibromchinon, besser von Brom (3 Mol.) auf Hydrochinon. Es schmilzt bei 135° und ist wenig in kaltem, leicht in kochendem Wasser, in Alkohol u. s. w. löslich. Das daraus erhaltene Tribromchinon schmilzt bei 147°. Das Tetrabromhydrochinon kann aus Bromanil am leichtesten mittelst Bromwasserstoffsäure dargestellt werden.

Pinner.

Ueber Additionsprodukte der Atropasäure von G. Merling (*Ann. Chem.* 209, 1—21). Durch Erhitzen der Atropasäure mit concentrirter Salzsäure und Zersetzen des entstandenen Produkts mit heisser Potaschelösung hat bekanntlich Kraut die isomere Isatropasäure erhalten. Um die bei dieser Reaktion entstehenden Zwischenprodukte kennen zu lernen, hat Hr. Merling die Untersuchung wieder aufgenommen und gefunden, dass beim Erhitzen von Atropasäure mit bei 0° gesättigter Salzsäure auf 100° eine als farbloses, bald krystallinisch erstarrendes Oel sich abscheidende Substanz entsteht, die nach dem Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff als Additionsprodukt  $C_9H_8O_2 + HCl$ , Chlorhydratropasäure, sich erweist. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist, Aether, Benzol, krystallisirt die Säure in farblosen Täfelchen, schmilzt bei 86—88°, beginnt bei 170° sich unter Entwicklung von Gasbläschen zu zersetzen und geht beim Kochen mit Wasser oder Basen unter Bildung von etwas Styrol in Tropasäure,  $C_9H_{10}O_3$ , über. Dieselben Produkte erhält man, wenn man Salzsäure auf Atropasäure bei gewöhnlicher Temperatur einwirken lässt. — Da jedoch Fittig durch Zusammenstellen von Atropasäure mit Bromwasserstoffsäure bei niedriger Temperatur eine Bromhydratropasäure,  $C_9H_9BrO_2$ , erhielt, welche beim Kochen mit Wasser oder Soda keine Spur von Kohlenwasserstoff entwickelte und lediglich die der Tropasäure isomere Atrolactinsäure lieferte, so dass angenommen werden müsste, dass die Atropasäure,



übergeführt werde, hat Hr. Merling gesättigte Bromwasserstoffsäure sowohl bei 100°, wie bei niedriger Temperatur auf Atropasäure einwirken lassen und im ersten Fall fast lediglich  $\beta$ -Bromhydratropasäure, im zweiten ein Gemisch von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Bromhydratropasäure erhalten, wie sich aus den bei der Zersetzung der Säuren mit Soda entstehenden Produkten ergab. Im ersten Fall nämlich entstand aus dem Bromprodukte lediglich Tropasäure, im zweiten Fall ein Gemisch von Tropasäure und Atrolactinsäure. Reine  $\alpha$ -Bromhydratropasäure erhält man nur durch Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Atrolactinsäure und aus derselben entsteht in der That keine Spur von Styrol

und lediglich wieder Atrolactinsäure, wenn man sie mit Soda kocht. Die  $\alpha$ -Bromhydratropasäure schmilzt genau bei derselben Temperatur, wie die  $\beta$ -Säure, bei  $93-94^{\circ}$ , derselben, welche Fittig für seine Säure angiebt. Hr. Merling hat darauf mit negativem Erfolg eine Reihe von Versuchen angestellt, um aus Atropasäure mit bromphosphorhaltiger Bromwasserstoffsäure reine  $\alpha$ -Bromhydratropasäure zu gewinnen, und er glaubt, dass auch Fittig ein Gemenge von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Säure in Händen gehabt habe. Namentlich stützt er seine Ansicht darauf, dass Fittig durch Einwirkung von Ammoniak auf die Bromhydratropasäure eine bei  $169-170^{\circ}$  schmelzende Amidohydratropasäure erhalten hat. Diese Amidosäure entsteht aber leicht aus reiner  $\beta$ -Bromhydratropasäure, nicht aus der  $\alpha$ -Säure. Schliesslich sei erwähnt, dass die  $\alpha$ -Bromhydratropasäure bei ca.  $100^{\circ}$ , die  $\beta$ -Säure bei ca.  $150^{\circ}$  sich zu zersetzen beginnt und dass die aus Atrolactinsäure gewonnene  $\alpha$ -Chlorhydratropasäure bei  $73-74^{\circ}$  schmilzt, bei ca.  $110^{\circ}$  sich zersetzt und beim Kochen mit Soda kein Stryol liefert.

Pinner.

Ueber Conchinamin von O. Hesse (*Ann.* 209, 62—69). Das neben Chinamin in vielen Chinarinden vorkommende Conchinamin,  $C_{19}H_{24}N_2O_2$ , wird von Hrn. Hesse jetzt genauer beschrieben. Es bleibt in der alkoholischen Mutterlauge bei der Gewinnung des Chinamins. Man verdampft die Lauge und kocht den Rückstand wiederholt mit Ligroin aus, wobei Conchinamin neben amorphen Basen sich löst. Beim Erkalten scheidet sich ein Theil der amorphen Basen ab, nach deren Abtrennung die Lösung mit verdünnter Essigsäure geschüttelt wird. Aus der essigsäuren Lösung werden die Basen mit Natronlauge gefällt, der harzige Niederschlag mit lauem Wasser durchgeknetet, in heissem Alkohol gelöst und die Lösung mit Salpetersäure gesättigt. Nach längerem Stehen krystallisirt Conchinaminnitrat aus, welches aus Wasser umkrystallisirt und mit Ammoniak zersetzt wird. Das Conchinamin krystallisirt aus 60procentigem Alkohol in vierseitigen, glänzenden Prismen, ist leicht auch in Aether und Ligroin, sehr leicht in Chloroform, kaum in Wasser löslich, schmilzt bei  $121^{\circ}$  und gleicht in chemischer Beziehung vollkommen dem isomeren Chinamin. Seine Neutralsalze lassen sich durch Neutralisiren der Base mit der betreffenden Säure darstellen. Das Chlorhydrat,  $C_{19}H_{24}N_2O_2 \cdot HCl$ , krystallisirt leicht in octaëdrischen Krystallen, die ziemlich leicht in Wasser, sehr leicht in Alkohol sich lösen. Mit Natriumplatinchlorid giebt es einen gelben, flockigen Niederschlag,  $(C_{19}H_{24}N_2O_2)_2 \cdot H_2PtCl_6 + 2H_2O$ , mit Goldchlorid einen gelben, flockigen, bald purpurfarben werdenden, mit Quecksilberchlorid einen weissen, flockigen, leicht in Wasser löslichen, mit Quecksilberjodkalium einen weissen, flockigen, fast völlig unlöslichen Niederschlag. Das Jodhydrat,  $C_{19}H_{24}N_2O_2 \cdot HJ$ , bildet ziemlich leicht lösliche Prismen,

das Nitrat,  $C_{19}H_{24}N_2O_9 \cdot HNO_3$ , lange, sehr schwer in Wasser, etwas leichter in Alkohol lösliche Prismen, das chinasaure Salz,  $C_{19}H_{24}N_2O_9 \cdot C_7H_{12}O_6 + 2H_2O$ , lange, leicht lösliche Prismen. Das salicylsaure Salz ist amorph. Das Sulfat,  $(C_{19}H_{24}N_2O_9)_2 \cdot H_2SO_4$ , krystallisirt in langen, leicht löslichen Prismen. Das Oxalat,  $(C_{19}H_{24}N_2O_9)_2 \cdot C_2H_2O_4 + 3H_2O$ , ist wenig in kaltem, leicht in kochendem Wasser und in Alkohol löslich und geht beim Erhitzen auf  $105^\circ$  in Apochinaminsalz über. Das saure Oxalat ist amorph. Das Drehungsvermögen des Conchinamins ist für  $p = 2$ ,  $t = 15$ , gelöst in 97 procentigem Alkohol  $(\alpha)_D = +204.6^\circ$ , in Chloroform  $= 184.5^\circ$ , in Wasser  $+ 1$  Molekül  $HCl = 229.1^\circ$ , in Wasser  $+ 3 HCl = 230^\circ$ . (Vergl. auch *diese Berichte* XIV, 2248.)

Pinner.

Chemisches über die Samen von *Xanthium Strumarium* von A. Zander (*Pharm. Zeitschr. Russl.* 1881, No. 38—40, S. 662). In einer Gegend Russlands waren mehrfach Vergiftungen vorgekommen in Folge des Genusses von Oel, welches aus dem Samen von *Xanthium Strumarium* gewonnen sein sollte. Die Untersuchung dieser Samen ergab bei 5.44 pCt. Wassergehalt 5.18 Asche, 38.6 Fett, 3.3 Saccharose, 36.65 Eiweiss, 0.68 Salpetersäure, 0.06 Ammoniak, 1.27 Xanthostrumarin und organische Säuren. Keiner dieser Bestandtheile, auch nicht das Oel, besass giftige Eigenschaften; ebenso erwiesen die Samen selbst sich unschädlich. Das Xanthostrumarin fällt aus der wässrigen Abkochung der Samen mit Bleiessig als gelber Niederschlag, nachdem der grösste Theil der organischen Säuren durch Bleiacetat ausgefällt ist. Seine weitere Reinigung ist nach folgenden Eigenschaften auszuführen. Es ist in Lösung durch Wärme leicht zersetzlich, indem Baldriansäure und Zucker entsteht, löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform und Aether, kann nicht in Krystallen erhalten werden, wird durch Alkalien und Erdalkalien gelb gefärbt und liefert mit einigen Alkaloidreagentien Niederschläge, enthält aber keinen Stickstoff. Mit Eisenchlorid und Schwefelsäure wird es gelb, dann carminroth, mit Zucker und Schwefelsäure violetroth. Durch Kochen mit Säuren liefert es Zucker. Es scheint Aehnlichkeit mit dem Datiscin aus *Datisca cannabina* zu besitzen.

Myllus.

Cellulose und Kohle von J. Bevan und C. F. Cross (*Chem. News* 44, 185). Cellulose, in Schwefelsäure von 1.6 specifischem Gewicht auf  $70-80^\circ$  erhitzt, liefert eine schwarze, schwammige Substanz, welche nicht Kohle ist, sondern etwa 64 pCt. Kohlenstoff und 4.2 pCt. Wasserstoff enthält. Mit Chlor in Gegenwart von Wasser behandelt, liefert diese Masse chlorchinonartige Substanz von der Zusammensetzung  $C_{20}H_{16}Cl_4O_{10}$  (vergl. *diese Berichte* XIV, 2250). Hinsichtlich der hieraus gezogenen Schlüsse muss auf das Original verwiesen werden.

Myllus.

**Verhalten von Berberin zu Thymol.** J. U. Lloyd (*Pharm. Journ. trans.* 1881, No. 590) hat die Beobachtung gemacht, dass Berberin aus *Hydrastis canadensis* mit Thymol zusammengerieben eine Flüssigkeit liefert, welche in Wasser unlöslich ist und nach dem Abdampfen ihrer alkoholischen Lösung fest wird. Die hierbei entstehenden Krystalle scheinen weder Thymol noch Berberin zu sein.

Myllus.

**Ueber die Eiweisskörper der Oelsamen von H. Ritthausen** (*Journ. pr. Chem.* N. F. 24, 257). Geschälte und durch Extraktion mit Aether entfettete Haselnüsse (*Corylus tubulosa*) geben an Wasser, wie an Kochsalzlösung grosse Mengen Eiweisssubstanz ab. Aus der Salzlösung wird dieselbe nicht durch Wasser, sondern nur durch Säure gefällt. Kaliwasser löst fast die ganze Menge der entfetteten Substanz. Nach ihren Eigenschaften sowohl, als nach ihrer Zusammensetzung ist die Eiweisssubstanz der Haselnüsse identisch mit der der Mandeln und Wallnüsse, d. i.: C = 50.8—51.2; H = 6.9—7.1; N = 18.6—18.7; S = 0.6—0.87.

Die Samenschale der Wallnüsse ist besonders reich an eisenbläuender Gerbsäure. Die Eiweisssubstanz der Candelnüsse (*Aleurites triloba*) ist in Wasser und Kochsalzlösung kaum löslich; sie besteht grösstentheils aus stickstoffärmeren Proteinstoffen (N = 17.1). Die Proteinkörner oder das Klebermehl der Candelnüsse enthalten 65.4 pCt. in Kaliwasser lösliche, 7.7 pCt. in Kaliwasser unlösliche Proteinsubstanz, 15.5 pCt. Faser und stickstofffreie Substanz, darunter wahrscheinlich Glycose, und 11.4 pCt. Asche, die grösstentheils aus Diphosphat des Kaliums und Magnesiums besteht. Die Proteinsubstanz der Rettigsamen (*Raphanus sativus*) ist identisch mit dem Conglutin der Sonnenblumensamen und Lupinen.

Schotten.

**Ueber Verbreitung der Myronsäure in den Samen von *Brassica napus* und *rapa*** (Raps- und Rübensamen) von H. Ritthausen (*Journ. pr. Chem.* N. F. 24, 273). Die Samen von Rüben und braunem, wie gelbem, ostindischem Raps (*Brassica rapa*) enthalten, nach der Quantität des nach dem Anrühren mit Wasser sich entwickelnden Senföls zu schliessen, beträchtliche Mengen von myronsaurem Kali. Die Samen von *Brassica napus* gaben keine Spur von Senföls; dagegen lässt der beim Anrühren mit Wasser hervortretende, eigenthümliche Geruch auf das Vorhandensein einer anderen Schwefelverbindung schliessen.

Schotten.

### Physiologische Chemie.

Ein chemischer Unterschied zwischen lebendigem und totem Protoplasma von O. Loew und Th. Bokorny (*Pflügers Arch.* 25, 150—164). Werden gewisse lebende Pflanzen in eine sehr verdünnte alkalische Lösung von Silbernitrat (1 : 100,000) gelegt, so erfolgt nach einiger Zeit im Dunkeln eine reichliche Abscheidung von Silber in und auf denselben; werden dieselben Pflanzen, bevor sie in die Silberlösung gebracht werden durch Erwärmen auf 50°, durch Aether oder einprocentige Lösungen von Kupfervitriol, Schwefelsäure oder Natronlauge getödtet, so erfolgt unter sonst gleichen Bedingungen keine Silberabscheidung. Als Versuchsobjecte dienten gewisse Fädenalgen, besonders Spirogyra- und Zygnema-Fäden, Pflanzenhaare, Wurzeln und Stengel verschiedener Pflanzen. Schimmelfäden, Schimmelsporen, Sprosshefe und Spaltpilze bewirkten die Silberabscheidung nicht oder nicht regelmässig; dagegen wurde dieselbe durch einige Infusorien hervorgerufen. — Die Verfasser nehmen an, dass diese Reduktionen durch Aldehydgruppen, welche im lebenden Protoplasma enthalten seien und im toten fehlen, bewirkt werde, und knüpfen an die leichte Veränderlichkeit der Aldehydgruppe mancherlei Speculationen, durch welche sie zu dem Schlusse gelangen, „dass die mysteriöse mit dem Namen „Leben“ bezeichnete Erscheinung wesentlich durch jene reducirenden Atomgruppen bedingt wird“. Baumann.

Die Einwirkung der Leber auf Pepton von J. Seegen (*Pflügers Arch.* 25, 165—176). Frühere Versuche (Seegen und Kratschmer, *diese Berichte* XIII, 2090) sprachen dafür, dass in der Leber von Thieren beim Liegen an der Luft eine Zuckerbildung erfolgt, ohne dass das Leberglykogen vermindert wird. Ausgehend von den Beobachtungen von Ploss und Gyergyai (*Pflügers Arch.* 10, 536), nach welchen die der Leber mit dem Blutstrom zugeführten Peptone von derselben festgehalten und verändert werden, untersuchte Verfasser die Möglichkeit einer Bildung von Kohlehydraten aus Peptonen, wenn letztere mit zerkleinerten Stücken von Lebern soeben getödteter Thiere in Berührung gebracht wurden. Lebern vom Hund, Kalb und Kaninchen wurden ganz frisch in Stücke geschnitten, welche gewogen wurden; je ungefähr 2 nahezu gleichgrosse Stücke einer Leber dienten zu einem Versuche; beide Stücke wurden getrennt zerkleinert und mit 50 ccm Wasser übergossen; dem einen derselben wurden 2 g Pepton zugesetzt. Beide Portionen wurden nach gleichen Zeiten zur Bestimmung des Gehaltes an Zucker und an Kohlehydraten überhaupt in folgender Weise getrennt verarbeitet: der Leberbrei wurde mit kochendem Wasser völlig extrahirt und das Decoct auf etwa 100 ccm eingeengt; hiervon dienten 50 ccm zur Bestimmung des

Zuckers; dieselben wurden mit 500 ccm Alkohol gefällt, filtrirt, eingengt, in Wasser gelöst und mit Fehling'scher Lösung titirt; aus der reducirten Kupfermenge wurde der Zuckergehalt der Leber berechnet. 10—20 ccm des Leberdecocts wurden zur Ermittlung des Gehaltes an Kohlehydraten überhaupt mit etwas verdünnter Salzsäure 12 Stunden bei 100° digerirt und alsdann gleichfalls mit Fehling'scher Lösung titirt. — Die Versuche ergaben übereinstimmend, dass der mit Pepton versetzte Leberbrei schon nach kurzer Zeit (30 Minuten) mehr Zucker und mehr Kohlehydrate überhaupt als die andere Leberportion enthielt. Nach 48, zuweilen auch schon nach 24 Stunden nimmt das Plus an Kohlehydraten in den ersten Leberportionen ab und verschwindet in manchen Fällen ganz. Die gefundenen Unterschiede im Gehalte an Zucker und Kohlehydraten sind beispielsweise in Versuch C. folgende:

Zeit des Versuchs	Mit Pepton		Ohne Pepton	
	Zucker in Procenten	Gesamt- kohle- hydrate in Procenten	Zucker in Procenten	Gesamt- kohle- hydrate in Procenten
nach 2 Stunden	2.01	9.7	1.6	8.69
- 24 -	3.20	10.8	2.7	8.20
- 48 -	2.4	9.5	3.0	8.18

Der Verfasser schliesst aus seinen Versuchen, dass die Leber im Stande ist, aus Pepton Zucker und Kohlehydrate, welche in Zucker umwandelbar sind, zu bilden.

Baumann.

**Einige Bemerkungen zu dem Aufsätze des Hrn. Professor Hoppe-Seyler über die Veränderungen des Blutes bei Verbrennungen der Haut von L. von Lesser (*Du Bois-Reymond's Arch.* 1881, 236—240).**

**Nachträgliche Bemerkungen über die Veränderungen des Blutes bei Verbrennungen der Haut von F. Hoppe-Seyler (*Zeitschr. physiol. Chem.* 5, 344—348).**

**Ueber Veränderungen des Blutes und der Muskeln nach ausgedehnten Hautverbrennungen von Tappeiner (*Med. Centralblatt* 1881, 385—388, 401—403).** Gegenüber der Kritik, welche von Lesser an Hoppe-Seyler's Arbeit über obigen Gegenstand (*diese Berichte* XIV, 273) übt, hält letzterer an der von ihm nachgewiesenen Thatsache fest, dass das Blut bei tödtlichen Verbrennungen keine erhebliche Zerstörung rother Blutkörperchen erleidet.



Tappeiner bestätigte diesen Nachweis in 4 Fällen am Menschen; im Serum fand sich nach Vierordt's Methode nur 0.5 bis 2.5 pCt. des im Blute enthaltenen Farbstoffs. Dagegen constatirte er eine bedeutende Eindickung des Blutes; der Wassergehalt fiel auf 70.17 bis 71.69 pCt. (normal 78.87 pCt.), der Hämoglobingehalt und die Zahl der Blutkörperchen stieg auf nahe das Doppelte (v. Hösslin). Ein Versuch am Kaninchen ergab einen ähnlichen Befund. Diese Eindickung des Blutes sieht Tappeiner als die Todesursache an. Sie wird nach seiner Ansicht durch die starke Transsudation von Blutplasma durch die verbrannte Haut bewirkt und hat meist keinen Wasserverlust der Gewebe (Muskeln) zur Folge, wie die Analogie mit der bei Cholera eintretenden Bluteindickung vermuthen liess.

Hertter.

**Neue Methode zur Untersuchung der Sauerstoffausscheidung pflanzlicher und thierischer Organismen** von Th. W. Engelmann (*Pflüger's Archiv* 25, 285—292). Die Bewegungen der Bacterien erlöschen in Sauerstoffgas-freien Medien; Zutritt kleiner Mengen Sauerstoff ruft dieselben wieder hervor. Nach Engelmann kann dieses Verhalten dazu dienen, die durch Mikroorganismen bewirkte Sauerstoffausscheidung zu verfolgen, besonders da dieselbe ein intensiveres Licht erfordert als die mikroskopische Beobachtung der Bacterien. Engelmann constatirte die Sauerstoffausscheidung durch alle Chlorophyll-haltigen Zellen, ferner durch Chlorophyll-freie, Etiolin haltende Zellen; auch isolirte Chlorophyllkörnchen scheiden Sauerstoff aus, so lange ihre Structur nicht gänzlich zerstört ist. Engelmann verwirft die Pringsheim'sche Auffassung der Function des Chlorophylls. — **Monochromatisches Licht:** Ultraroth Strahlen riefen keine Sauerstoffausscheidung hervor; sehr activ waren rothe, orange und gelbe; grüne Strahlen wirkten fast immer schwächer als blaue.

Hertter.

**Respirationsversuche am schlafenden Menschen** von L. Lewin (*Zeitschr. f. Biologie* 17, 71—78). In zwei Versuchen hatten Pettenkofer und Voit (*Sitzber. d. k. b. Akad. d. Wissensch.*, Nov. 1866) zu finden geglaubt, dass der respiratorische Quotient  $\frac{CO_2}{O_2}$ , das Verhältniss zwischen den Volumen der ausgeathmeten Kohlensäure und des aufgenommenen Sauerstoffs, während der Nacht sehr bedeutend sinkt. Spätere Versuche derselben bestätigten dieses Resultat nicht, welches Voit (*Zeitschr. f. Biologie* 14, 120) auf ein Versehen in der Berechnung zurückführte. Lewin machte im grossen Pettenkofer'schen Respirationsapparat fünf Versuche an einem gesunden, robusten Menschen von 76 kg, welcher während der ganzen Dauer der Versuche schlief. Die Ergebnisse wurden auf 10 Stunden berechnet:

Versuchsnummer	1	2	3	4	5
Abnahme des Körpergewichts . . . . .	261.4 g	293.1 g	303.5 g	309.2 g	334.3 g
Kohlensäure exspirirt . . . . .	259.5 -	271.6 -	257.2 -	278.3 -	272.2 -
Wasser exspirirt . . . . .	229.3 -	325.4 -	287.0 -	311.0 -	317.1 -
Sauerstoff aufgenommen . . . . .	227.4 -	303.9 -	240.7 -	303.0 -	255.0 -
Harnmenge . . . . .	717.4 -	298.4 -	309.0 -	383.0 -	236.1 -
Stickstoff im Harn . . . . .	6.86 -	5.14 -	4.31 -	7.49 -	3.19 -
Respiratorischer Quotient . . . . .	83.0 -	65.0 -	77.7 -	66.8 -	77.6 -

Versuch 4 begann unmittelbar nach der Mahlzeit, daher hier die hohe Ausscheidung von Stickstoff und von Kohlensäure, welche im Uebrigen nur um 8 pCt. variierte. Die Ausscheidung von Wasserdampf variierte um 42 pCt., die Sauerstoffaufnahme um 34 pCt. Die niedrigen Werthe für den respiratorischen Quotient in Versuch 2 und 4 erklärt Lewin mit Pettenkofer und Voit durch eine Aufspeicherung von Sauerstoff oder sauerstoffreichen Zwischenproducten, z. B. von Glycogen, Zucker, während des Schlafes.

Herter.

Versuche zur Auffindung einer wissenschaftlichen Methode der Fleischcontrole von Carl Virchow (*Virchow's Arch.* 84, 543—561). Virchow bestimmte bei Rindern in dem durch Schaben mit stumpfem Messer von Sehnen möglichst befreiten Fleisch den Gehalt an Wasser und an Extract (durch Ausziehen mit Wasser von 45° und Eindampfen und Trocknen der durch Erhitzen vom Eiweiss befreiten Flüssigkeit erhalten). Er fand im Mittel:

Wassergehalt in Procenten:

	Kopf	Kamm	Bug	Rücken	Bauch	Filet	Keule
Rind, gesund, gut genährt	76.49	76.31	77.02	76.65	76.74	77.14	76.38
Rind, krank . . . . .	77.26	78.03	77.25	77.05	78.19		77.03
Kalb, gesund, gut genährt	79.03	77.77	77.28	77.23	77.08		77.26

Extractgehalt in Procenten:

Rind, gesund, gut genährt	3.54	3.69	3.70	4.11	3.59		3.77
Rind, krank . . . . .	3.56	3.94	4.09	3.97	3.34		4.31
Kalb, gesund, gut genährt	3.54	3.79	3.84	3.55	3.90		4.30

Es zeigt sich also ein grösserer Wasser- und Extractgehalt im Fleisch vom Kalb und vom kranken Rind als beim gesunden Rind; magere Thiere haben trockeneres Fleisch als gut genährte; die Differenzen zwischen den verschiedenen Körpertheilen sind nicht erheblich genug, um für die praktische Fleischcontrole verwertbet werden zu können, besonders da die Einzelbestimmungen bedeutende Abweichungen von dem Mittel zeigen.

Herter.

Chemische Untersuchung leukämischer Organe von A. Bockendahl und H. A. Landwehr (*Virchow's Arch.* 84, 561—567). Verfasser untersuchten Milz, Leber und Blut in derselben Weise wie Sal-

kowski (*diese Berichte* XIV, 116 und *Virchow's Arch.* 50, 174). Die Milz wurde eine Stunde nach erfolgter Exstirpation in Arbeit genommen, die übrigen Organe 12 Stunden nach dem Tode. Es fand sich Pepton neben dem von Virchow zuerst im Knochenmark nachgewiesenen, sogen. Bence Jones'schen Eiweisskörper, ferner Leucin, Bernsteinsäure, Milchsäure, Xanthin (quantitative Bestimmungen im Orig.); Glycogen, Harnsäure, Guanin fehlten. Tyrosin fand sich in Leber und Blut, Hypoxanthin nur im Blut. Das Knochenmark enthielt Pepton, die Pericardialflüssigkeit nicht.

Herter.

**Eudiometrisch-toxikologische Untersuchungen. XII. Pilocarpin** von G. Valentin (*Arch. f. exper. Pathol.* 18, 287—303). Die Kohlensäure-Ausscheidung von Fröschen wurde bei Temperaturen von 7 bis 18° C. durch Injectionen bedeutend gesteigert, die Sauerstoff-Aufnahme dagegen nicht.

Herter.

**Weiterer Beitrag zur Theorie der Arsenwirkung** von H. Schulz (*Arch. f. exper. Pathol.* 18, 256—265). Enthält eine Kritik der Hypothese von Caillol de Poncy und Livon (*Gaz. méd. de Paris* 1879, 360) über die Ersetzung des Phosphors im Lecithin der nervösen Centralorgane durch Arsen, ferner eigene Versuche über die Oxydation von arseniger Säure zu Arsensäure durch die Gewebe bei schwach alkalischer Reaction. Frisches Gehirn und Muskelgewebe wirkte nicht oxydirend, wohl aber Magenschleimhaut und Lebersubstanz, also Drüsengewebe; nach der Abtödtung derselben durch Siedehitze erfolgte keine Oxydation mehr. (Vgl. *diese Berichte* XII, 2199.)

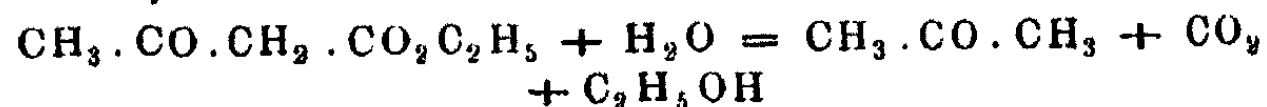
Herter.

**Experimentelle Untersuchungen über die Wirkung lange Zeit fortgegebener kleiner Dosen Quecksilber auf Thiere** von Hermann Schlesinger (*Arch. f. exp. Pathol.* 18, 317—353). Kaninchen und namentlich Hunde ertrugen den selbst bis zur Dauer eines Jahres fortgesetzten Gebrauch kleiner Dosen von Quecksilberchloridchlornatrium ohne Nachtheil. Sie nahmen dabei im Vergleich zu Controlthieren bedeutend an Körpergewicht zu, auch war ihr Blut reicher an Blutkörperchen und an Haemoglobin. Der Harn zeigte keine wesentliche Aenderung seiner normalen Hauptbestandtheile. Dieser Befund, welchen Verfasser durch mässige Hemmung der Oxydationsvorgänge erklärt, bestätigt die Angaben von Liégeois (*Gazz. des hôp.* 88, 347; 89, 350; 1869), Bennett (*Report of the Edinburgh Committee of the British med. assoc. London* 1874) und Keyes (*Amer. journ. med. science* 1876, 17).

Herter.

**Ueber diabetische Acetonurine** von A. Deichmüller (*Ann. Chem.* 209, 22—30). Aus 40 L diabetischem, Eisenchlorid roth fär-

bendem Harn wurden durch Destillation 22.5 g Aceton isolirt, dagegen konnte Alkohol nicht in nachweisbarer Menge abgeschieden werden. Da man gewöhnlich annimmt, dass die in solchem Harn die Eisenchloridreaktion zeigende Substanz Acetessigäther und dass das Aceton ein Zerfallsprodukt des Aethers sei, so müsste nach der Gleichung



auf jedes Molekül Aceton 1 Molekül Alkohol entstanden sein. Andererseits hat man jedoch Alkohol in solchem Harn, wenn überhaupt, stets nur in sehr untergeordneter Menge auffinden können. Tollens, der diese Abhandlung mittheilt, nimmt daher an, der rothfärbende Körper sei wahrscheinlich die bis jetzt noch nicht isolirte Acetessigsäure.

Pinner.

Ueber Eisenchlorid rothfärbenden Harn von B. Tollens (*Ann.* 209, 30 — 38). Die oben ausgesprochene Ansicht, in diabetischem, Eisenchlorid roth färbendem Harn sei nicht Acetessigäther, sondern wahrscheinlich Acetessigsäure vorhanden, hat Hr. Tollens durch folgende Versuche zu stützen gesucht. Beim Ausschütteln mit Aether zeigt die ätherische Lösung erst dann die Rothfärbung, wenn der Harn vorher mit Schwefelsäure angesäuert worden ist. Ferner zeigt das Destillat eines vorher angesäuerten Harns durchaus keine Rothfärbung. Dagegen kann aus einem mit 0.15 pCt. Acetessigäther versetzten Harn, selbst nachdem letzterer mit Natriumphosphat alkalisch gemacht worden, durch Aether der Acetessigäther ausgeschüttelt und durch Destillation in das Destillat übergeführt werden. Schliesslich sei noch erwähnt, dass die aus diabetischem Harn in ätherische Lösung gebrachte, Eisenlösung färbende Substanz beim Verdunsten des Aethers zerstört wird.

Pinner.

Zur Abwehr von R. Boehm (*Pflüger's Archiv* 25, 381—382). Prioritäts-Reclamation betreffend die Glycogen-Zersetzung im Muskel.

Herter.

Zur physiologischen und pathologischen Chemie des Auges von A. Cahn (*Zeitschr. phys. Chem.* V, 213). Der im Folgenden gegebenen Zusammenstellung der Bestandtheile der Retina des Ochsenauges ist die der grauen Hirnsubstanz an die Seite gestellt (nach Petrowsky: *Arch. f. d. ges. Phys.* VII, 367), da man vielfach aus der morphologischen und ontogenetischen Verwandtschaft beider auf ihre chemische Identität geschlossen hat:

	Retina vom Ochsen	Graue Hirnsubstanz
Wasser . . . . .	86.5 — 87.6	81.6
Albuminstoffe . . . . .	7 — 8.4	10.19
Alkoholextract . . . . .	0.2 — 0.7	1.23
Wasserextract . . . . .	0.4 — 0.66	
Cholesterin . . . . .	0.65 — 0.77	3.54
Fett . . . . .	0.32 — 0.47	
Lecithin . . . . .	2.08 — 2.89	3.17
Lösliche Salze . . . . .	0.7 — 0.9	0.27
Unlösliche Salze . . . . .	0.02 — 0.2	
Cerebrin . . . . .	Spuren	0.09

Die gleichfalls angegebene Zusammensetzung der Retina des Schweine- und Pferdeauges zeigt einen noch grösseren Wassergehalt, nämlich 88.01 resp. 89.99 pCt. Die Reaction der Netzhaut frisch getödteter Thiere ist sauer. Beim Liegen, zumal beim Liegen im Dunkeln wird sie alkalisch. Die Albuminstoffe bestehen aus Myosin, einem dem Mucin ähnlichen (von diesem aber durch seine Unlöslichkeit in Barytwasser und die Unfähigkeit, eine reducirende Substanz zu liefern, unterschieden) und Serumalbumin und zwar im Verhältniss von 31.8:67.6:0.6. Ein „eiweissähnlicher Stoff“ lässt sich aus den mit Alkohol und Wasser ausgekochten Netzhäuten durch Wasser im geschlossenen Rohr bei 120° extrahiren. Derselbe enthält das durch Essigsäure fällbare Mucin an einen Körper gebunden, der die Reactionen des Propeptons von Schmidt-Mülheim zeigt (Arch. f. Anat. u. Phys. 1880, 33). Bezüglich des Lecithins hat der Verfasser im Widerspruch mit Kühne gefunden, dass es sich mit Osmiumsäure schwarz färbt. Setzt man zuvor einen Tropfen Natriumcarbonatlösung zu, so erscheint zuerst ein schönes Roth. Die rothe Färbung zeigt auch das Neurin im freien Zustand, während es bei Gegenwart von Säure durch Osmiumsäure nicht verändert wird. — Glaskörper und Kammerwasser schliessen sich nach ihrer Zusammensetzung zunächst der Cerebrospinalflüssigkeit und den eiweissärmsten Transsudaten an; sie enthalten:

	Glaskörper	Kammerwasser
Eiweiss . . . . .	0.074	0.082
Uebrige org. Substanz . . . . .	0.071	0.148
Asche . . . . .	0.971	0.993
Wasser . . . . .	99.884	98.777

Das Eiweis besteht aus Globulin und Serumalbumin. Die anorganischen Salze bestehen zu 74.4 pCt. aus Chlornatrium. Für die feste Substanz von Linsen fand der Verfasser folgende Zusammensetzungen:

	In Cataracten		In normalen Linsen
Eiweiss u. z. Globulin	81.48	85.87	94.71
Cholesterin . . . . .	6.22	4.55	0.62
Lecithin . . . . .	4.52	0.80	0.63
Fett . . . . .	—	1,19	0.79
Alkoholextract . . . . .	0.83	1.45	0.71
Aetherextract . . . . .	3.94	2.76	1.52
Lösliche	1.81	2.41	1.36
Unlösliche { Salze	1.14	1.45	0.46

Schotten.

Ueber die Ausscheidung von Salpetersäure und salpetriger Säure von F. Röhm ann (*Zeitschr. phys. Chem.* V, 233). Die Menge der im Harn colorimetrisch nachweisbaren salpetrigen Säure ist nie grösser, als dem Salpetersäuregehalt des frischen Harns entspricht. Die salpetrige Säure wird also bei der Fäulniss des Harns nur durch Reduction der Salpetersäure, nicht durch Oxydation von Ammoniak gebildet. Die Menge des aus frischem Harn durch Salzsäure und Eisenchlorür zu gewinnenden Stickoxyds nimmt bei Eintritt der Fäulniss ab, die Salpetersäure wird zu salpetriger Säure und diese noch weiter reducirt. Die Salpetersäure des Harns, Speichels und Schweißes wird, wie sich aus Fütterungen mit salpeterhaltiger und salpeterfreier Nahrung ergibt, nicht im Organismus gebildet, sondern stammt ausschliesslich aus der Nahrung. Von der dem Organismus zugeführten Salpetersäure und salpetrigen Säure wird nur etwas mehr als die Hälfte im Harn ausgeschieden, und zwar die salpetrige Säure auch als Salpetersäure. Der Rest wird im Organismus reducirt, ob nur zu Ammoniak oder auch zu Stickstoff, bleibt dahingestellt. Schotten.

Ueber das Schicksal des Sarkosins im menschlichen Organismus von J. Schiffer (*Zeitschr. phys. Chem.* V, 257). Die bei weitem grösste Menge wird unverändert wieder ausgeschieden, etwa  $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{4}$  wird in Methylhydantoïn umgewandelt, ein minimaler Theil erscheint als Methylharnstoff im Harn. Nachweis und Bestimmung des Methylhydantoïns beruhen auf der Fähigkeit des letzteren, Fehling'sche Lösung zu reduciren. Um die ebenso wirkenden Bestandtheile des normalen Harns zu beseitigen, wird derselbe (250 ccm) eingedampft, mit 200 ccm Alkohol aufgenommen, 700 ccm Aether hinzugefügt und filtrirt. Der nach dem Abdestilliren des Aethers bleibende Rückstand wird auf ein kleines Volum eingeeengt und nach dem Erkalten mit alkoholischer Chlorzinklösung versetzt, solange als bei längerem Stehen sich noch Krystalle von Kreatininchlorzink ausscheiden. Das Filtrat von den Krystallen wird zur Trockne verdampft, mit Wasser aufgenommen und mit basischem Bleiacetat gefällt. Die entbleite und bis auf rund 20 ccm eingedampfte Flüssigkeit entfärbt nun-

mehr nur noch Spuren der Fehling'schen Lösung, wenn kein Methylhydantoïn zugegen ist. 1 g Methylhydantoïn reducirt ca. 80 ccm Fehling'scher Lösung.

Schotten.

Ueber die Verbreitung des Hypoxanthins im Thier- und Pflanzenreich von A. Kossel (*Zeitschr. phys. Chem.* V, 267). Nach einer früheren Mittheilung des Verfassers (diese Berichte XIV, 1210) wird Hypoxanthin durch Erhitzen von Nucleïn mit Wasser oder Säuren dargestellt und nach der dort beschriebenen Methode als Hypoxanthinsilbernitrat bestimmt. Ist die Menge des Hypoxanthins so gering, dass durch die ammoniakalische Silberlösung kein Niederschlag entsteht, so wird durch Alkoholzusatz seine Ausscheidung bewirkt. Er wird dann mit kalter Salpetersäure gewaschen und aus heisser Salpetersäure umkrystallisirt. Nach dieser Methode hat der Verfasser aus thierischen Geweben folgende Mengen Hypoxanthin erhalten:

Milz des Menschen . . . .	0.096 pCt.
- - Hundes . . . .	0.096 -
Nieren des Menschen . . .	0.068 -
- - Hundes . . . .	0.053 -
Leber - - . . . .	0.082 -
Periphere Muskeln (Kind) .	0.048 -
Herz des Menschen . . . .	0.039 -
Gehirn des { weisse } Menschen { graue } Substanz	0.029 - 0.024 -

Reichliche Mengen erhielt der Verfasser aus Ameisenlarven; ferner aus Presshefe; aus Weizenkleie 0.012 pCt., geringe Mengen auch aus den Sporen von *Lycopodium* und dem ruhenden Samen des schwarzen Senfs.

Schotten.

Die Frauenmilch von P. Radenhausen (*Zeitschr. phys. Chem.* V, 272). Zur Vervollständigung des geschichtlichen Inhalts seiner letzten Abhandlung (*Zeitschr.* V, 13—30) trägt der Verfasser nach, dass auch Biedert in seinem Werk über Kinderernährung zu dem Resultat kommt, dass die Verschiedenheit der Frauen- und Kuhmilch weniger in der Quantität als in der Qualität der Eiweissstoffe zu suchen sei.

Schotten.

Quantitative Verhältnisse der organischen und unorganischen Bestandtheile des menschlichen gemischten Speichels von Fr. Hammerbacher (*Zeitschr. Physiol. Chem.* V, 302). In dem Speichel eines gesunden, jungen Mannes wurden durch Abdampfen und Trocknen des Rückstandes bei 110° die festen Stoffe und durch Einäscherung der letzteren die anorganischen Salze bestimmt. Eine andere Portion wurde beinahe zur Trockne verdampft, mit einigen Tropfen Essigsäure versetzt und das so unlöslich gemachte Mucin sammt den Epithelien auf einem gewogenen Filter gesammelt und bei

110° getrocknet. Ptyalin und Albumin wurden durch Differenz bestimmt. Aus dem zur Trockne verdampften Filtrat vom Mucin wurde das Rhodanalkali durch absoluten Alkohol ausgezogen und der Schwefel als schwefelsaurer Baryt bestimmt. Der in Alkohol unlösliche Rückstand wurde zur Bestimmung der im Speichel ursprünglich enthaltenen Schwefelsäure benutzt. Auf diesem Wege ergaben sich folgende Zahlen:

Wasser . . . . .	994.20 p. Mlle.		
Feste Stoffe . . . . .	5.79 -	In 100 Theilen fester Stoffe	
Epithelien u. Mucin . . . . .	1.39 -	Epithelien u. Mucin . . . . .	37.985
Ptyalin und Albumin . . . . .	1.39 -	Ptyalin u. Albumin . . . . .	23.976
Unorgan. Salze . . . . .	2.20 -	Anorgan. Salze . . . . .	38.037
Rhodankalium . . . . .	0.041 -		
(Als Rhodannatrium berechnet) . . . . .	0.033 -		
In 100 Theilen Asche:			
Kali . . . . .	45.714 pCt.	oder Chlorkalium . . . . .	38.006
Natron . . . . .	9.593 -	Schwefelsaures Kali . . . . .	13.908
Kalk u. Spuren Eisen- oxyd . . . . .	5.011 -	3bas. phosphors. Kali . . . . .	21.278
Magnesia . . . . .	0.155 -	- - - Natron . . . . .	16.916
Schwefelsäure . . . . .	6.380 -	- - - Kalk . . . . .	9.246
Phosphorsäure . . . . .	18.948 -	- - - Magnesia . . . . .	0.338
Chlor . . . . .	18.353 -		99.693
	104.053 pCt.		
Davon ab die dem Chlor äquivalente Menge Sauerstoff	4.135 -		
	99.918 pCt.		

Von den 6.38 pCt. Schwefelsäure (SO<sub>3</sub>) sind 1.803 pCt. im Speichel vorgebildet; der Rest von 4.577 pCt. stammt aus der organischen Substanz.

Schotten.

Ueber die Natur der anisotropen Substanzen des quergestreiften Muskels und ihre sämtliche Vertheilung im Muskelbündel von C. Schipiloff und A. Danilevsky (*Zeitschr. physiol. Chem.* V, 349). Die Angabe von W. Krause (*Pflüger's Archiv* V, 508), dass das Muskelbündel ein festeres Gerüst enthält, welches als Kästchensystem erscheinen kann, wird bestätigt. Dieses isolirte Kästchensystem ist schwach doppelbrechend. Die Doppelbrechung hängt lediglich vom Lecithin ab. Das Lecithin ist an der Organisation dieses Systems soweit betheiligt, dass dieselbe ohne seine Gegenwart zu Grunde geht und das Eiweisssubstrat der Kästchenwänden wie einzelne Grundsteine eines Gebäudes zum Vorschein kommt. Die anisotrope Substanz des Kästcheninhaltes besteht aus





Myosin, welches die beiden Querscheiben bildet. Die einfachbrechende Eigenschaft der letzteren hängt von einem krystalloiden Zustand des Myosins ab. Myosin kann manche chemische und physikalische Veränderungen erleiden (Verwandlung in Syntonin, Ausscheidung, Wiederlösung) ohne diese krystalloide Gestalt zu verlieren. Erhitzt man aber Myosin oder Syntonin längere Zeit mit 2 pCt. Salzsäure auf 70–90°, so erhält man eine optisch inactive, wahre Syntoninlösung. Da man aus letzterer nach dem in dieser Zeitschr. V, 158 angegebenen Verfahren einfachbrechendes Myosin darstellen kann, so ist erwiesen, dass Myosin wie Syntonin in zwei physikalisch verschiedenen Modifikationen existiren.

Schotten.

Ueber einige Bestandtheile des jauchigen Eiters des Menschen von L. Brieger (*Zeitschr. physiol. Chem.* V, 366). Der Eiter enthielt Phenol und Paraoxyphenylessigsäure als Umsetzungsprodukte des Tyrosins. Es sind dies weiter fortgeschrittene Fäulnisprodukte des Eiweisses, als die Hydroparacumarsäure, welche Baumann (*diese Berichte* XIII, 1881) in einem anderen Eiter fand, ohne dass sich schon Phenol gebildet hatte. Ferner enthielt der Eiter Bernsteinsäure und eine Säure, die nach ihrem Schmelzpunkt (98°) und anderen Eigenschaften für das Homologon der Bernsteinsäure, die Glutarsäure, gehalten werden muss. Beide sind wohl zweifelsohne Zersetzungsprodukte des Eiweisses, nicht aber eines Kohlehydrates, wie Ekunina (*diese Berichte* XIII, 1481) für die von ihm bei der Leberfäulnis gefundene Bernsteinsäure angenommen hat.

Schotten.

### Analytische Chemie.

Zum Wägen getrockneter Filter bedient sich C. Gilbert (*Repert. anal. Chem.* 1881, 264) eines verschliessbaren Hohlkegels von vernickeltem Kupferblech, dessen Winkel 60° beträgt. Derselbe wird mittels einer Oese an den Haken des Wageschalensbügels gehängt. (Fabrikant: F. Kieser, Görttwiete 22, Hamburg).

Mylus.

Bestimmung des Kaliums in Kalisalzen und Kalidüngern von A. Rousselot (*Bull. soc. chim.* 36, 200–202). A. Kalisalze. 10 g werden zu einem Liter gelöst; davon nimmt man 125 ccm, wenn Sulfate, 250 ccm, wenn Chloride, Nitrate u. s. w. vorliegen, erhitzt zum Kochen, versetzt im ersteren Fall mit 50, im letzteren mit 20 ccm Barytwasser (1:20), kocht einige Augenblicke, leitet Kohlensäure bis zur Sättigung durch die Flüssigkeit, lässt nach halb-

Berichte d. D. chem. Gesellschaft. Jahrg. XIV.

167

stündigem Kochen absitzen, filtrirt und füllt das Filtrat sammt Waschwassern zu 500 ccm auf. Von dieser Flüssigkeit werden 200 ccm, wenn ein Sulfat vorliegt, sonst 100 ccm unter Zusatz von Salzsäure und von 40 ccm Platinchloridlösung (1:20) zur Trockniss eingedampft, mit Alkohol von 60° +  $\frac{1}{10}$  Volumen Aether, oder auch mit einer gesättigten Lösung von Kaliumplatinchlorid ausgewaschen, so dass das Filtrat circa 200 ccm beträgt. Das auf dem Filter verbleibende Kaliumplatinchlorid wird (sammt Filter) in einem Kolben bis zur Lösung mit siedendem Wasser übergossen, dann mit einer heissen Lösung von 20 ccm Ameisensaurem Natron (1:10) vermischt und  $\frac{1}{4}$  Stunde bis zum Aufhören der Gasentwicklung gekocht. Die Fällung von Platin wird mit salzsäurehaltigem Wasser (1:5) — sonst geht es trübe durchs Filter — ausgewaschen, gewogen und unter Abzug der beiden Filteraschen auf Kalium umgerechnet. B. Kalidünger. 10 g Dünger werden im Mörser verrieben, mit siedendem Wasser erschöpfend ausgezogen und das Filtrat zu 1000 ccm aufgefüllt. Man verfährt im Uebrigen wie sub A., nur dass man zur Entfernung des Ammoniaks resp. der Phosphor- und Schwefelsäure das Kochen mit Barytwasser resp. das Durchleiten von Kohlensäure etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde andauern lässt.

Gabriel.

**Neue Bestimmung der Chlorsäure in Bleichsalzen (Hypochloriten)** von E. Dreyfuss (*Bull. soc. chim.* 36, 202—205). Die Bestimmung der Chlorsäure in Bleichmitteln, nachdem ihr Gehalt an Hypochlorit durch Titration ermittelt ist mit Hülfe von Bunsen's jodometrischem Verfahren (vergl. *Ann. Chem. Pharm.* 86, 265), erscheint für die Praxis zu umständlich, abgesehen von der Veränderlichkeit der Titreflüssigkeiten. — Eine andere Methode besteht darin, das Hypochlorit durch Ammoniak in der Wärme in Chlorid überzuführen und die Menge des letzteren zu bestimmen, zweitens die Gesamtmenge des Chlors zu ermitteln, nachdem das Hypochlorit durch Ammoniak und das Chlorat durch Zink und Salzsäure in Chlorid übergeführt ist: die Differenz zwischen beiden Werthen gestattet, die Menge des Chlorats zu berechnen. — Vom Verfasser wird folgendes Verfahren als leicht und schnell ausführbar empfohlen, welches auf Reducirbarkeit der Kupferoxydsalze durch Zinnchlorür bei Siedehitze beruht; das Ende der Reduktion zeigt sich in der Entfärbung der braun gewordenen Lösung. — Man braucht: 1. eine Kupfersulfatlösung, welche 39—40 g im Liter (d. h. in 10 ccm etwa 0.1 g Kupfer) enthält; 2. eine Zinnchlorürlösung von 15 g Salz und 200 g Salzsäure im Liter; 3. Kaliumchloratlösung 5.917 g im Liter (10 ccm = 0.05 g Calciumchlorat). — Um die Kupfermit der Chloratlösung zu vergleichen, werden 10 ccm der ersteren (0.5 g Kupfer) mit 50 ccm Salzsäure in einem Kolben zum Sieden erhitzt und mit der Zinnlösung bis zur Entfärbung versetzt. Dazu

giebt man 5 ccm der Chloratlösung und titirt von Neuem mit Zinnchlorür bis zur Entfärbung; hieraus lässt sich das Wirkungsverhältniss zwischen Kupfer- und Chloratlösung berechnen, welches zwar ziemlich constant bleibt, aber doch besser von Zeit zu Zeit controllirt wird. — Prüfung von Chlorkalk. 10 g desselben werden mit circa 100 g Wasser angerührt, mit Ammoniak in kleinen Portionen schwach übersättigt und bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruchs gekocht. Darauf wird die ganze Masse in einen  $\frac{1}{4}$  Literkolben übergeführt und auf 250 ccm gebracht. Man lässt absitzen, was durch Zusatz von etwas Pottasche beschleunigt wird [die Gegenwart des Niederschlags beeinflusst übrigens kaum merklich das Resultat der folgenden Titirung] und bringt 50 ccm dieser Lösung zu einem Gemisch von 10 ccm der Kupferlösung und 50 ccm Salzsäure, welches zuvor durch Titration mit Zinnchlorürlösung entfärbt ist. Darnach kocht man auf und misst das entstandene Kupferoxyd. Die Berechnung ergibt sich von selbst. — Flüssige Bleichsalze werden begreiflicherweise in ähnlicher Weise analysirt. Gabriel.

Tod in Folge acuter Phosphorvergiftung von Hermann Friedberg (*Virchow's Archiv* 88, 501—507). Es wurde von Poleck 3 Monate nach dem an Mäusegift (Phosphorbacillen) erfolgten Tode im Darminhalt, sowie in verschiedenen Organen phosphorige Säure gefunden. Hortel.

Weitere Studien über das Vorkommen phosphorhaltiger Basen im Harn und in verschiedenen Organen bei acuter Phosphorvergiftung von F. Selmi (*Arch. Pharm.* 1881, 19, 276 bis 292). Der Harn von zwei Personen, deren eine durch Genuss von Phosphor zu Grunde ging, deren andere dadurch nur erkrankte, entwickelte, wie früher beobachtet (vgl. diese Berichte XIII, 2094 und 2440), einen Dampf, welcher Silbersalzpapier schwärzte und enthielt phosphorhaltige Verbindungen, welche sich, gegenüber nascirendem Wasserstoff, wie niedere Oxydationsprodukte des Phosphors verhielten, sowie die neutrale, flüchtige Phosphorverbindung selbst noch während der Genesung. Die phosphorhaltigen Basen befanden sich in besonderer Menge im Harn des zur Genesung gelangten Kranken, weniger in dem anderen Falle. In dem ersten Falle wurden sie noch in dem mehrere Tage nach Einführung des Phosphors gelassenen Harn nachgewiesen. Im Gehirn fanden sich auch in diesem Falle niedere Säuren des Phosphors und eine flüchtige und zwei feste Basen, welche sämmtlich reicher waren an Phosphor, als die im Harn aufgefundenen. Aus der Leber konnten niedere Oxydationsstufen des Phosphors nicht, aber eine nicht flüchtige und zwei flüchtige, phosphorhaltige Basen abgeschieden werden, die ganz verschieden waren von denen aus dem Gehirn. Ausserdem wurde in der Leber eine phosphorhaltige Säure gefunden, deren Barytsalz unlöslich in Alkohol, aber

löslich in Wasser war und durch nasirenden Wasserstoff nicht angegriffen wurde, demnach eine substituirte Phosphorsäure zu sein schien. Die Einzelheiten bezüglich der Abscheidung und Beschreibung der erwähnten Substanzen sind im Original einzusehen.

Mylius.

Ueber eine bemerkenswerthe toxicologische Thatsache von E. Finocchi (*L'Orosi* 1881, 257). Das Oleandrin (*Jahresber.* 1861, 546) giebt mit Phosphormolybdänsäure weissen, amorphen Niederschlag, ebenso mit Mayer's Reagens und dem von Marmé. Jod-Jodkalium fällt es mit orangegelber Farbe, Tannin mit weisser. Der letztere Niederschlag ist im Ueberschuss des Reagens löslich. Goldchlorid und Pikrinsäure geben gelbe Niederschläge. Seine Salze reduciren schnell Ferridcyankalium. Aus der angesäuerten, wässrigen Lösung lässt es sich durch Aether ausschütteln wie das Colchicin. In gefaulten Leichentheilen würde es nicht nachweisbar sein, da eine der Ptomaine von Selmi ganz ähnliche Eigenschaften besitzt wie das Oleandrin. Der Verfasser glaubt sogar, auf die qualitativen Reaktionen und physiologischen Wirkungen hin den Ausspruch wagen zu dürfen, dass das Oleandrin mit einem Ptomain identisch ist.

Mylius.

Ueber die Bestimmung der Chloride im Harn von Salzkowski (*Zeitschr. phys. Chem.* 5, 285). Die in *diesen Berichten* XIV, 1295 wiedergegebene Methode ist für die Chlorbestimmung in dem an Schwefelverbindungen verhältnissmässig reichen Hundeharn dahin zu modificiren, dass man statt 50 ccm Wasser und 4 ccm Salpetersäure 25 ccm Wasser und ebenso viel Salpetersäure anwendet und nach Zusatz der Silberlösung zum Sieden erhitzt, um alles Schwefelsilber zu lösen. — Kaninchenharn wird wie menschlicher Harn behandelt.

Schotten.

Liebig's Methode der Harnstofftitrirung und ihre Modificationen von Max Gruber (*Zeitschr. f. Biologie* 17, 78—108).

Zweiter kritischer Beitrag zur Titration des Harnstoffs von E. Pflüger (*Pflüger's Archiv* 25, 292—298). Gruber controlirte die Resultate von Harnstoffbestimmungen im Hundeharn nach den Modificationen von Neubauer (*Analyse des Harns*, 6. Aufl. S. 159), Hoppe Seyler (*Handbuch der Analyse* 1875, S. 314) und Pflüger (*diese Berichte* XIII, 780, 2441) durch Stickstoffbestimmungen im Harn und giebt dem Hoppe-Seyler'schen Verfahren den Vorzug. Pflüger rügt, dass Gruber nicht alle von Pflüger empfohlenen Cautelen berücksichtigte und insbesondere eine zu saure Lösung von Mercurinitrat anwandte. Die Details der Polemik können hier nicht wiedergegeben werden.

Hortor.

Vergleichende Bestimmungen des Fettgehaltes der Milch durch Gewichtsanalyse mittels des Lactobutyrometers und der

neuen aräometrischen Methode von Soxhlet von E. Egger (*Zeitschr. f. Biologie* 17, 110—112). Bei den Bestimmungen mittels des Lactobutyrometers wurde nach Tollens und Schmidt (*Polyt. Journ.* 232, 461) verfahren und die gefundenen Volumprocente in Gewichtsprocente umgerechnet auf Grund des specifischen Gewichts. Die so erhaltenen Werthe fielen nur circa 0.1 pCt. zu niedrig aus. Würde man nach Schmöger (*Journ. f. Landwirthsch.* 1881, 129) die nach Tollens und Schmidt gefundenen Werthe um 0.1 erhöht als Gewichtsprocente betrachten, so würden sich um circa 0.1 pCt. zu hohe Zahlen ergeben. — Die nach der aräometrischen Methode (*diese Berichte* XIV, 375) erhaltenen Werthe differirten von den Resultaten der Gewichtsanalyse erst in der zweiten Decimale.

Harter.

**Bestimmung von Aetzalkalien neben kohlensauren Alkalien und von Aetzkalk** von G. Lunge (*Chem. Industr.* 1881, 348). Das Phenacetolin, ein Farbstoff, der sich durch Erhitzen gleicher Moleküle Phenol, Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure am Rückflusskühler bildet, ist nach Degener (*Zeitschr. f. Rübenindustr.* 1881, 357) ein guter Indikator zur Titirung von Aetzalkalien bei Gegenwart von kohlensauren Salzen. Der in heissem Wasser schwer lösliche Farbstoff wird in alkoholischer Lösung verwendet. Er löst sich in Aetzalkalien mit blassgelber, in kohlensauren Alkalien und Erdalkalien mit rother Farbe. Lunge empfiehlt die Anwendung des Farbstoffes namentlich zur Bestimmung des Aetzkalks. Zu diesem Zwecke löscht man 100 g Kalk, füllt auf 500 cc auf, misst von der Aufschüttelung 25 ccm. ab, setzt einige Körnchen kohlensauren Kalk und dann von der alkoholischen Lösung des Indikators zu und titirt mit Normal-salzsäure so lange, als die an der Einfallstelle gelb werdende Flüssigkeit sofort wieder roth wird. Lässt das Rothwerden kurze Zeit auf sich warten, so hört man auf und bestätigt die erste Ablesung durch zwei weitere Tropfen, nach deren Einfallen die Flüssigkeit gelb bleiben muss. — Die Titirung von Aetznatron empfiehlt Lunge wie folgt vorzunehmen: Zur Lösung des Musters werden einige Tropfen des Indikators gesetzt, so dass sie kaum merklich gelb erscheint und so lange titirt, bis die Farbe in schwach rosa umschlägt. Bei diesem Zeitpunkt ist alles freie Alkali gesättigt. Bei weiterem Zusatz der Säure wird die Flüssigkeit erst stark roth, dann gelbroth, um endlich, im Augenblick wo auch alles kohlensaure Alkali gesättigt ist, in Goldgelb ohne jeden Schein von roth überzugehen. Man erfährt somit in einer Titirung den Gehalt an kaustischem und kohlensaurem Alkali.

Mylius.

## 481. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

Hermann Schmidt in Frankfurt a/M. Verfahren zur Herstellung von Nitrobenzaldehyd aus Nitrobenzylchlorid mit Hilfe von Metalloxyden. (D. P. 15881 vom 20. Februar 1881.) Paranitrobenzylchlorid wird mit 1 bis 2 Theilen Kupferoxyd auf 200 bis 250° erhitzt. Nachdem die Reaction beendigt ist, wird mit Wasser ausgekocht. Der Parabenaldehyd krystallisirt in langen Nadeln aus Wasser und kann mit Natriumbisulfid weiter gereinigt werden. Ausser Nitrobenzylchlorid können auch Nitrobenzylbromid, Nitrobenzylsulfide und Sulfhydrate in Nitrobenzaldehyd übergeführt werden. An Stelle von Kupferoxyd können Bleisuperoxyd oder andere Metalloxyde und sauerstoffabgebende Salze in derselben Weise angewendet werden.

Aktien-Gesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren zur Darstellung von orangerothern, rothen und braunrothen Azofarbstoffen aus Methylnaphtalin. (D. P. 15649 vom 18. Februar 1881.) Der zwischen 225 und 250° siedende Theil des Steinkohlentheers besteht wesentlich aus Methyl- und Dimethylnaphtalin. Aus demselben wird durch Nitriren, Ueberführen in die Sulfosäuren und Reduciren Amidomethyl- (beziehungsweise Dimethyl-) naphtalinsulfosäure dargestellt. Diese wird in die Diazoverbindung übergeführt, welche mit  $\beta$ -Naphtol oder dessen Sulfosäuren Farbstoffe liefert.

Oder das Methyl- (Dimethyl-) naphtalin wird in die Sulfosäure und weiter durch Schmelzen mit Kali im Methylnaphtol umgewandelt. Dieser Körper giebt mit Diazosulfanilsäure, oder mit Diazonaphtalinsulfosäure, oder mit Amidoazobenzoldisulfosäure gelbrothe Farbstoffe; die Sulfosäure desselben liefert mit den Diazo-Kohlenwasserstoffen rothe Farbstoffe.

Aktien-Gesellschaft für Bergbau und Zink-Hüttenbetrieb „Vielle-Montagne“ in Angleur bei Lüttich. Verfahren zur Gewinnung von Zinkweiss aus Chlorzink- und Zinksulfatlösung. (D. P. 15249 vom 17. December 1880.) Man lässt die Zinklösung in einen Ueberschuss von Ammoniaklösung fließen, so dass das gebildete Zinkhydroxyd sich wieder auflöst. Eisen- und Manganoxyd bleiben ungelöst. Etwa in Lösung befindlicher Kalk wird durch Einleiten von ein wenig Kohlensäure ausgefällt. Nachdem der Niederschlag abfiltrirt ist, wird vermittelst Wasserdampf das überschüssige Ammoniak abdestillirt. Aus dem Rückstand wird das Zinkhydroxyd abfiltrirt, getrocknet und geglüht, aus der Ammoniaksalzlösung wird durch Kalk das Ammoniak in Freiheit gesetzt und wieder absorbirt.

Adolf Gutensohn in London. Darstellung von Phosphorsäure aus Thonerdephosphaten. (Engl. P. 4259 vom 19. October 1880.) Pulver von Thonerdephosphat wird mit Zinn- und Weissblechabfällen gemischt und in einem eisernen Behälter stark erhitzt. Es bildet sich Zinnphosphat und freie Phosphorsäure, während metallisches Eisen abgeschieden wird. Die Zinnabfälle sollen vorher mit Salzsäure benetzt werden.

C. Semper in Philadelphia. Fabrikation von Aluminiumsulfat. (Engl. P. 2997 vom 7. Juli 1881.) Um eisenhaltige Aluminiumsulfatlösung eisenfrei zu machen, setzt der Erfinder neben Blutlaugensalz auch noch Kupfersulfat zu.

John Holland in Cincinnati, Ohio, V. St. A. Verfahren zum Schmelzen und Formen von Iridium. (D. P. 15979 vom 10. Mai 1881.) Das Iridium wird in Form von Staub, wie er beim Bearbeiten der Iridiumsplitter erhalten wird, in einem aus Kieselsäure hergestellten Schmelztiegel einer intensiven Weissgluth ausgesetzt. Sodann wird dem Metall ein Viertel seines Gewichtes Phosphor zugesetzt. Dadurch schmilzt dasselbe rasch. Die aus dem Phosphormetall gegossenen und bearbeiteten Gegenstände werden behufs Entfernung des Phosphors mit Kalk oder Kreide stark geglüht.

Badische Gesellschaft für Zuckerfabrikation in Waghäusel. Neuerungen in dem Verfahren zur trocknen Destillation von Melassenschlempen, behufs Gewinnung von Schlempekohle, Ammoniak, Methylalkohol und brennbaren Gasen. (D. P. 15702 vom 4. December 1880.) Schlempekohle, wie dieselbe bei der Verkohlung von Melasseschlempe erhalten wird, behandelt man mit heissem Wasser und kausticirt die Lösung mit Aetzkalk. Die Flüssigkeit wird zur Consistenz einer dicken Lauge abgedampft. Von dieser Lauge wird der eingedampften Schlempe soviel zugemischt, dass auf 100 Theile Trockensubstanz der Schlempe 5 bis 15 pCt. KOH kommen, und nun wird diese Mischung in bekannter Weise in geschlossenen Retorten der Destillation unterworfen. Die stickstoffhaltigen Bestandtheile der Schlempe werden sämmtlich in einfache Ammoniakverbindungen zerlegt. Während durch Zusatz von Natronkalk oder Kalk die Schlempekohle verunreinigt wird, bildet die Kalilauge wiederum kohlen-saures Kali.

Haring, Ehrenberg & Co. und Max Baswitz in Halle a/S. Neuerungen in dem Verfahren zur trocknen Destillation von Melasseschlempe, Zuckerrelutionslauge und Zuckerosmosewasser behufs Ammoniakgewinnung. (D. P. 15751 vom 2. April 1881.) Die bis zu einem Volumengewicht von 1.35 bis 1.39 concentrirten Flüssigkeit lässt man in rothglühende Retorten tropfen, so dass augenblickliche Vergasung erfolgt. Die Gase liefern



bei ihrer Condensation gefärbte und an Theer so reiche Flüssigkeiten, dass ihre Verarbeitung auf Ammoniaksalze oder Methylalkohol sehr schwierig wird. Diese theerigen Stoffe werden dadurch zerstört, dass die Gase nicht direkt aus der Retorte in die Vorlage gehen, sondern erst eine Anzahl Röhren passiren müssen, welche parallel zu der Retorte in demselben Ofen liegen. Zur Vergrösserung der Oberfläche sind diese Röhren mit Thon oder Chamotte gefällt.

H. Oppermann in Bernburg. Verfahren zur Umwandlung der Melassenschlempe in ein trocknes Pulver mit Hilfe von Aetzkalk. (D. P. 16033 vom 21. November 1880.) Zur Herstellung eines trockenen, Stickstoff und die Salze der Melassenschlempe enthaltenden Pulvers werden 40 Theile normaler Schlempe mit etwa 30 Theilen Aetzkalk versetzt. Es verdampft dann eine grosse Menge Wasser und die zurückbleibende Masse lässt sich pulvern. Um die letzten Wassertheile zu entfernen, empfiehlt es sich schliesslich noch einmal etwas Aetzkalkpulver unterzumischen.

A. P. Dubrunfaut in Paris <sup>1)</sup>. Fabrikation von Maltose (Engl. P. 1048 vom 11. März 1881). Ein Teig aus Stärke und warmem Wasser wird mit einem Malzaufguss vermischt. Die Mischung wird auf hoher Temperatur erhalten bis alles Dextrin in Maltose umgewandelt ist. Die sich ergebende Flüssigkeit wird geklärt, filtrirt und im Vacuum eingedampft.

Bernh. Röber in Dressle. Desinfection und Reinigung der aus städtischen Canälen, Zuckerfabriken und sonstigen gewerblichen Anlagen abfliessenden Wässer. (D. P. 15392 vom 25. April 1879.) Die Abwässer werden durch Zusatz von frisch gebranntem Kalk und Steinkohlentheer desinficirt. Schwierig zu klärende Schmutzwässer erhalten noch einen Zusatz von Chlormagnesium. Die Anwendung dreier Behälter zu diesem Zweck ist ausführlich beschrieben.

C. V. Clolus in Paris. Gewinnung von Stoffen aus den Unterlaugen der Seifenfabrikation (Engl. P. 681 vom 16. Februar 1881.) Die Lauge wird mit Salzsäure neutralisirt, und von ausgeschiedenen festen Stoffen abfiltrirt. Die neutrale Lösung wird bis auf 32° B. eingedampft. Das meiste Salz krystallisirt dann aus. Dann wird ein Strom heisser Luft durchgeblasen um das Glycerin vollständig zu entwässern. Noch darin vorhandene Salzkristalle werden durch Centrifugiren abgeschieden.

<sup>1)</sup> Der berühmte Gelehrte und Zucker-Industrielle ist im October d. J. in seinem 85 Jahre gestorben.



Heinr. Stier in Gerstewitz bei Weissenfels. Einrichtung an Coksöfen, um die heissen abziehende Gase für chemische Zwecke nutzbar zu machen. (D. P. 15683 vom 23. Mai 1880.) Die von irgend einer Feuerung kommenden Gase umstreichen in einem Kanal einen senkrechten, mit Coks gefüllten Cylinder. Der Kanal umwindet den Cylinder von unten nach oben, ist dann wieder nach unten gerichtet und mündet in einen seitlichen Gaskanal. In diesen gelangen auch durch eine am untern Ende des Cokscylinder ausmündende Röhre die in diesem entwickelten Gase. Die nun vereinigten Gase werden zum Erhitzen eines Sodaofens (oder eines andern Flammofens oder Calcinarapparates) benutzt und kommen dann in einen Coksturm, in dem sie an Wasser oder Säure absorbirbare Bestandtheile abgeben. In dem Cokscylinder kann durch eine Röhre Wasser eingespritzt werden zur Erzeugung von Wassergas. Wenn den Coks Chlormagnesium oder ein ähnlich wirkender Stoff beigemischt war, so wird das gebildete Ammoniak durch Salzsäure gebunden.

E. B. Reynolds in Cleveland, Ver. St. Darstellung von Sauerstoff aus atmosphärischer Luft. (Engl. P. 781 vom 24. Februar 1881.) Es wird ein Apparat beschrieben, in welchem Luft durch Gefässe streicht, welche neben Kohle auch mit Naphta oder Petroleum getränkte Faserstoffe enthalten. Diese Stoffe sollen den Stickstoff der Luft zurückhalten.

Aug. Rossi und Leon Berewith in New-York. Verfahren zur Kälteerzeugung. (D. P. 15151 vom 18. Januar 1881.) Eine Ammoniak-Eismaschine, in welcher das Ammoniak in Glycerin gelöst wird.

Herm. Kropff in Nordhausen. Anwendung von Wasserstrahlgebläsen bei Kälteerzeugungs-Maschine. (D. P. 14798 vom 2. December 1880.) Das über dem Schwefelkohlenstoff stehende Wasser wird durch eine Pumpe nach einem Strahlgebläse geschafft, welches die im Kälteerzeuger gebildeten Gase ansaugt und nach dem Kühler schafft und auch daselbst die Luft verdünnt.

J. S. Barff in London. Conservierungsmittel für organische Stoffe. (Engl. P. 1332 vom 25. März 1881.) Borsäure wird unter Anwendung von Wärme in Glycerin gelöst. Die mit Wasser verdünnte Lösung dient zum Durchtränken der Stoffe.

Emile Chesnay in Paris. Verfahren zum Enthaaren von Fellen. (D. P. 15736 vom 6. November 1880.) Das Enthaaren wird durch Anwendung einer Lösung von schwefligsaurem Ammoniak ausgeführt.

J. Bendix und G. Lohse in Berlin. Thermoregulator. (D. P. 14242 vom 9. November 1880.) In dem zu erhitzendem Raume befindet sich ein Luftbehälter, der mit einer Röhre in Verbindung steht. Sobald die gewünschte Temperatur erreicht ist, wird ein in dieser Röhre angebrachtes Ventil geschlossen. Wenn die Luft sich nun noch weiter ausdehnt, so theilt sie durch ein Zweigrohr vor dem Hahn ihre Spannung der Luft unter einer Glocke mit, welche durch Quecksilber abgesperrt ist. Die Glocke wird gehoben und verengt dabei den Querschnitt des Gasleitungsrohres.

Nächste Sitzung: Montag, 28. November 1881 im Saale der Bauakademie am Schinkelplatz.

## Sitzung vom 28. November 1881.

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

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Hr. Tiemann verliest das weiter unten abgedruckte Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 20. November.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

W. A. Noyes, Baltimore;  
Th. Wladimirowitsch Sserikow, Moskau;  
F. Kalckhoff, } Berlin;  
Fr. Beyme, }  
W. Tiesenholt, St. Petersburg;  
W. H. Watson, Bolton, Lancashire;  
Paul Labiche, Mülhausen i./E.;  
Zmerzlikar, Angern bei Wien.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Dr. A. Springer, Cincinnati, Ohio (durch F. W. Clarke und D. Stern);  
Alois Janni,  
Franz Gerstner, } Chem. Labor. des Polytechnikums,  
Alfred Pierson, } Zürich (durch V. Meyer und E.  
Max Fischer, } Constanz);  
Edmund Knecht,  
Dr. P. Altmann, Lehrer an der Realschule, Hanau (durch H. Schwanert und H. Limplricht);  
Gerhard Kruss, München, Landwehrstr. 31 (durch Cl. Zimmermann und E. Fischer);  
G. Elsinghorst, } München, Arcisstrasse 1 (durch W.  
E. Wirth, } Koenigs und E. Fischer);  
J. Maehly, }

M. Schwarzer, Berlin, Kleine Alexanderstr. 4 (durch C. Liebermann und H. Roemer);

Bernard E. Smith, Aucklands, Wandsworth Common, London S.-W. (durch W. R. Hodgkinson und H. Chapman Jones).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

367. Kekulé, Aug. Chemie der Benzolderivate oder der Aromatischen Substanzen. Fortgesetzt unter Mitwirkung von R. Anschütz und G. Schultz. II. Band 2. Lief. Stuttgart 1881. (Verf.)
383. Weyl, Th. Analytisches Hilfsbuch für die physiologisch-chemischen Uebungen der Mediciner und Pharmaceuten in Tabellenform. Berlin 1882. (Vom Verleger.)
888. Sell, Eugen. Ueber Wasseranalyse unter besonderer Berücksichtigung der im Kais. Gesundheitsamte üblichen Methoden. Berlin 1881. Sep.-Abdr. (Verf.)

Der Schriftführer:

A. Pinner.

Der Vorsitzende:

A. W. Hofmann.

Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 20. November 1881.

Anwesend die Herren: A. W. Hofmann, A. Bannow, E. Baumann, S. Gabriel, A. Geyger, J. F. Holtz, G. Krämer, H. Landolt, A. Pinner, Eug. Sell, F. Tiemann, H. Wichelhaus.

1. Hr. H. Landolt berichtet Namens der Publications-Commission, dass dieselbe die Geschäfte im laufenden Jahre ebenso wie in den Vorjahren erledigt habe.

2. Hr. Tiemann berichtet über die Berathungen der Commission, welche am 16. Januar 1881 ernannt ist, um dem Vorstande Vorschläge für die Beschaffung geeigneter Localitäten zur Abhaltung der Gesellschafts-Sitzungen, sowie zum Unterbringen der Gesellschafts-Bibliothek zu machen, und um die damit im Zusammenhang stehende Frage der Anstellung eines geeigneten Administrativbeamten zu discutiren. Die genannte Commission wird in Folge dessen beauftragt, weitere Erkundigungen zumal über die Bedingungen einzuziehen, unter denen ein im Centrum der Stadt Berlin belegenes Gebäude für die Gesellschaft zu erwerben sein würde.

3. Es wird beschlossen, die äussere Ausstattung der Berichte zu verbessern, soweit dies die Mittel der Gesellschaft gestatten. Hr. Tiemann wird beauftragt, in dieser Angelegenheit mit der Commissions-Buchhandlung der Gesellschaft zu verhandeln.

4. Hr. E. Mylius wird als Ordner der Referate für das Jahr 1882 unter den bisherigen Bedingungen wiedergewählt.

5. Einige von Hrn. F. Beilstein in St. Petersburg gemachte, auf die chemische Nomenclatur bezügliche Vorschläge werden der Publications-Commission überwiesen. Dieselbe erhält das Recht, bei den fraglichen Berathungen diejenigen Mitglieder des Vorstandes zu cooptiren, welche sich für diesen Gegenstand besonders interessiren.

Der Schriftführer:	Der Vorsitzende:
Ferd. Tiemann.	A. W. Hofmann.

### Mittheilungen.

482. O. Wallach: Bemerkungen zu der Abhandlung von Ad. Claus: Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Acetyl- und Benzoyldiphenylamin <sup>1)</sup>.

(Eingegangen am 21. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Schon vor mehreren Jahren habe ich ausführliche Arbeiten veröffentlicht, durch welche ich den bei der Umsetzung von Säureamiden mit Phosphorpentachlorid stattfindenden Reaktionsverlauf klarzustellen bemüht war und noch vor Kurzem ist eine diesbezügliche Abhandlung von mir in Gemeinschaft mit Hrn. Ivan Kamensky erschienen, in welcher wir eine systematische Vervollständigung der betreffenden Versuche theils anbahnen, theils weiter in Aussicht stellen und die Fachgenossen ersuchen, den Ausbau der mitgetheilten Versuche uns noch zu überlassen. Die Disposition unserer Arbeit ist aus dem früher <sup>2)</sup> und namentlich auch zuletzt (diese Berichte XIII, 519) Gesagten für Jeden, der Verständniss für die zu lösenden Fragen mitbringt, mit grosser Deutlichkeit zu entnehmen. Für den, der bestimmter Beispiele bedarf, um zu verstehen, was wir mit unseren Versuchen wollten, will ich die Worte anführen, mit welchem Hr. Kamensky gelegentlich einer ausführlicheren Darstellung <sup>3)</sup> einen Theil der Disposition unserer gemeinsamen Arbeit wiedergibt:

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 2365.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VIII, 299, 313. Ann. Chem. Pharm. 184, 1. Diese Berichte XIV, 785 u. a.

<sup>3)</sup> Beiträge zur Kenntniss der Basenbildung aus substituirten Säureamiden. Inaug.-Diss. S. 10 ff.

„Durch die Arbeiten Wallach's wurde festgestellt, dass bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf (Mono-) substituirte Amide einbasischer Säuren in erster Linie der Sauerstoff durch zwei Chloratome ersetzt und so ein Amidchlorid gebildet wird, dass letzteres unter Salzsäureaustritt in Imidchlorid übergeht, indem ein Chlor mit dem am Stickstoff stehenden Wasserstoffatom abgespalten wird. Ferner wurde nachgewiesen, dass 2 Moleküle Imidchlorid in geeigneten Fällen unter Bildung einer Base wieder ein Molekül Salzsäure verlieren können, wobei der nöthige Wasserstoff dem Säureradikal entnommen wird.

Nun war es wichtig zu untersuchen, was aus einem Säureamid entstehen wird, wenn die Bildung eines Imidchlorid nicht möglich ist, wenn etwa kein Wasserstoffatom mehr am Stickstoffatom steht; oder wenn in das Säureradikal Elemente eingeführt sind, welche den Salzsäureaustritt aus dem Imidchlorid entweder ganz unmöglich machen, oder denselben durch einen innern Einfluss vielleicht zu verhindern im Stande sind.

Zur Klarstellung dieser Verhältnisse wurden zweifach substituirte Acetamide — Diäthylacetamid, Acetpiperidid, Acetmethylanilid und Diphenylacetamid (Acetyldiphenylamin) — in Arbeit genommen, andererseits Amide der drei Chloressigsäuren untersucht.

Die Nichtentstehung von Basen aus aromatischen Säureamiden wurde bereits früher beobachtet. Um dies ausser Zweifel zu stellen, wurde Diphenylbenzamid (Benzoyldiphenylamin) mit Phosphorpentachlorid behandelt.

Wird eine Basenbildung aus Amidem, welche im Säureradikal nur Benzolreste oder Halogene enthalten, nie beobachtet, so ist damit der Beweis dafür geliefert, dass bei einbasischen Säuren überhaupt nur eine Basenbildung stattfinden kann, wenn im Säureradikal Fettkohlenwasserstoffreste mit leicht eliminirbaren Wasserstoffatomen sich befinden.

Ausser den erwähnten wurden noch einige Versuche über das Verhalten von Amidem der Oxy- und Amidosäuren, von Hydrazinderivaten, sowie auch von Säureamiden mit dichterem Bindung der Kohlenstoffatome angestellt . . .“

Genau derselbe Gedankengang findet sich selbstverständlich in meinen verschiedenen Publikationen <sup>1)</sup> und da es danach Jedem verständlich sein musste, mit welchen Versuchen wir beschäftigt seien, habe ich seiner Zeit eine Reihe von Beobachtungen, wie die mit Diäthylacetamid, Acetpiperidin, Acetdiphenylamin, Benzoyldiphenylamin

<sup>1)</sup> Ich führe die betreffenden Stellen nicht erst an, da sie Jedermann zugänglich sind.

u. s. w. in den Berichten noch nicht veröffentlicht, weil sich bei vorläufigen Versuchen mit diesen Verbindungen herausgestellt hatte, dass die betreffenden Reaktionen nicht immer glatt verlaufen. Es war ein weiteres Studium noch nöthig. In der Anfangs des Jahres erschienenen Abhandlung meines Mitarbeiters haben indess jene Versuche — die wir, ausdrücklich bemerkt, nur als vorläufige und noch nicht als erschöpfende ansahen — Platz gefunden.

Ich will auszugsweise mittheilen, was dort über die beiden letztgenannten Körper gesagt ist:

„... In der Kälte wirkt Phosphorpentachlorid auf Diphenylacetamid gar nicht ein; wird aber das Gemenge beider Substanzen erwärmt, so beginnt unter Freiwerden von Salzsäure eine Reaktion, welche nur unter Erwärmen zu Ende geführt werden kann. Nach dem Entfernen von Phosphoroxychlorid, sei es durch Abdestilliren oder Waschen mit Ligroin, stellt das Reaktionsprodukt eine schwarze, harzige Masse dar. Dieselbe wurde mit viel heissem Wasser digerirt, in welchem sie nur theilweise löslich war, die wässrige Lösung mit Chloroform oder Aether geschüttelt, um das etwa vorhandene, freie Diphenylamin zu entfernen und darauf mit Alkali übersättigt. Es wird dadurch ein amorpher Körper gefällt, welcher sich in Chloroform und Aether mit Leichtigkeit löste und nach dem Verdunsten des Lösungsmittels eine dunkelgrüne Masse darstellte. Salzsäure löste dieselbe leicht auf und die Lösung gab mit Platinchlorid eine amorphe, ziemlich grau gefärbte Doppelverbindung, welche nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen mit Aether digerirt, nochmals getrocknet und analysirt wurde. Gefunden: 17.27 und 17.17 pCt. Pt. Diese Zahlen stehen am nächsten einer aus 2 Molekülen Amidchlorid sich bildenden Base  $C_{28}H_{22}N_2$ , deren Platinsalz 16.71 pCt. Pt erfordert.

... Mit Phosphorpentachlorid zusammengebracht, reagirt Diphenylbenzamid erst beim Erwärmen fast ohne Salzsäureabspaltung. Das Produkt der Reaktion ist eine schwarze, harzige Masse, welche Phosphoroxychlorid enthält und in Berührung mit Wasser Diphenylbenzamid regenerirt. Erhitzt man dieselbe über  $100^{\circ}$ , so tritt der Geruch nach Benzoylchlorid auf, welches in kleiner Mengen abdestillirt werden kann. Im Destillationsgefäss hinterbleibt eine harte, schwarze Masse, welche selbst in kochendem Wasser nur theilweise löslich ist. In der wässrigen Lösung sind in kleiner Menge Benzoëssäure und freies Diphenylamin enthalten, welches letztere durch seine charakteristische Blaufärbung beim Zusammenbringen mit Salzsäure und Salpetersäure erkannt wurde. In dem in Wasser sehr schwer löslichen Harz wurde eine neue Base nicht gefunden.“

Ich sehe mich nicht veranlasst, auch über die sonstigen von mir noch nicht veröffentlichten Untersuchungen aus diesem Gebiet jetzt

etwas mitzuteilen. Wer meine Arbeiten und namentlich das Berichte XIII, Seite 519 Gesagte gelesen hat, wird sich von selbst ein Urtheil darüber bilden können, ob „die Ideen, welche Hrn. Claus zu seinen Versuchen veranlassten“, auch nur irgend etwas Neues bieten. Ebenso überlasse ich die ersten sechs Zeilen, mit denen Hr. Claus seine Abhandlungen einzuleiten beliebt, lediglich der Beurtheilung der Fachgenossen und ich würde mich überhaupt nicht veranlasst sehen, auf jene Arbeit etwas zu entgegnen, wenn ich nicht durch den Umstand dazu gezwungen würde, dass Hr. Claus mir in denselben Ansichten unterstellt, die nie von mir getheilt worden sind.

Hr. Claus sagt S. 2366: „Wenn, wie es von Wallach von vornherein angenommen worden ist, die Unbeständigkeit der in der ersten Epoche der Umsetzung entstehenden Dichloride nur darauf beruht, dass diese ein Chloratom mit dem Amidwasserstoffatom unter Bildung der Imidchloride austreten lassen, dann müssen die Dichloride, welche bei der gleichen Reaktion aus den analogen Derivaten von secundären Basen entstehen — da ja in diesem Fall kein Amidwasserstoff vorhanden ist — als beständigere Körper sich darstellen lassen.“

Es wäre mir interessant zu wissen, wo ich diese allen meinen Publikationen zuwiderlaufende Anschauung ausgesprochen haben soll, dass die Unbeständigkeit der Amidechloride nur darauf beruht, dass diese ein Chloratom gegen Amidwasserstoff austreten lassen! Ich habe allerdings nachgewiesen, dass Amidchloride, welche am Stickstoff noch Wasserstoff enthalten, leicht in Imidchloride oder in Nitrile übergeführt werden können. Da ich aber ebenso sicher gezeigt habe, dass Imidchloride, welche keinen Wasserstoff am Stickstoff mehr enthalten unter Umständen unbeständig sind, indem Chlor mit Wasserstoff aus einem Kohlenwasserstoffradical als Salzsäure austritt — so war es für mich stets unzweifelhaft und ist auch längst von mir nachgewiesen worden (nicht nur am Acetmethylanilid u. a., sondern noch ganz vor kurzem am Diäthylformamid und an mehrfach substituirten Oxamiden!), dass Amidchloride, auch wenn sie keinen Amidwasserstoff haben, häufig unbeständig sind und mein ganzes Bestreben richtet sich ja in meinen diesbezüglichen Arbeiten nur darauf zu zeigen, „woher in solchem Fall, in welchem kein Amidwasserstoff zur Verfügung steht, der zur Salzsäurebildung dienende Wasserstoff stammt“. Dass umgekehrt ein Amidchlorid sehr beständig werden kann unter entsprechenden Bedingungen, unter welchen ich für die Imidchloride Beständigkeit nachwies, ist selbstredend.



Hr. Claus führt dann fort: „Allerdings ist in neuerer Zeit von Wallach eine (II) <sup>1)</sup> die letzten Frage berührende Reaktion angeführt worden: Er hat aus Acetmethylanilid durch Behandlung mit Phosphor-pentachlorid auch unter Salzsäureabspaltung eine neue Base erhalten; allein ganz scharf erledigt diese Reaktion die oben aufgeworfene Frage doch nicht, insofern es wenigstens nicht unmöglich erscheinen muss, dass bei der Reaktion (die bei höherer Temperatur ausgeführt ist) die bekannte und verhältnissmässig leicht erfolgende Umlagerung des secundären Methylphenylaminrestes in einen primären Toluidinrest . . . erfolgt ist“.

Jeder, der das liest, muss glauben, ich hätte irgendwo angegeben, dass von mir Acetmethylanilid mit Phosphor-pentachlorid bei einer Temperatur behandelt sei, bei welcher man Methylanilin in Toluidin überführen könne. Davon findet sich aber nirgends ein Wort (leichtes Anwärmen genügt zur Einleitung der Reaktion); dagegen mache ich die Angabe, dass Methylacetanilid „so zur Basenbildung neigt, dass selbst mit Phosphorsäureanhydrid eine Base bei ganz leichtem Erwärmen dargestellt werden kann.“

Die Zwischenprodukte, welche Hr. Claus (2370 und 2371) bei der Einwirkung von weniger als 1 Mol. Phosphor-pentachlorid auf Acet-diphenylamin erhält, sind neu und sehr beachtenswerth. Ich zweifle nicht daran, dass es gelingen wird, ähnliche Körper aufzufinden; denn ich habe auch häufig die Beobachtung gemacht, dass manche Säureamide die gebotene theoretische Menge Phosphor-pentachlorid nur zur Hälfte etwa schnell, die andere Hälfte indess sehr langsam, manchmal nur beim Erwärmen verbrauchen. Ich habe das z. B. für das Acetäthylamid angegeben<sup>2)</sup>, die Sache aber noch nicht weiter verfolgen können.

S. 2374 sagt Hr. Claus: „ . . . ebenso stimme ich mit Wallach in der Ansicht überein, dass der phosphorbaltige Rest erst in secundärer Reaktion . . . in das Molekül eingetreten ist, aber von einer Phosphaminverbindung, welche sich durch Umsetzung des Phosphoroxychlorids mit Amidwasserstoff bilden würde, wie Wallach angenommen hat, kann offenbar in unserem Falle keine Rede sein, da im Acetyldiphenylamin ja kein Amidwasserstoff vorhanden ist.“

Aus der Fassung dieser Worte könnte Jemand, der der Sache ferner steht, den Schluss ziehen, ich hätte über die Constitution der von Hrn. Claus eben besprochenen Phosphorverbindung (oder wenigstens über die einer ihr absolut entsprechenden) einmal irgendwo

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 736. Man darf wohl annehmen, dass Hr. Claus den eigentlichen Inhalt dieser Abhandlung gar nicht kennt.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 184, 109.

eine augenscheinlich ganz abgeschmackte Ansicht geäußert. Tatsächlich ist die von Hrn. Claus beschriebene Verbindung sehr interessant, aber mir ganz fremd. Für die Phosphorverbindungen, welche von mir entdeckt wurden, habe ich hypothetisch eine Constitution angenommen<sup>1)</sup>, welche mir auch heut noch als die wahrscheinlichste erscheint und ich sehe vorläufig noch keine Nöthigung meine früher ausgesprochenen Ansichten darüber zu ändern, trotzdem die von Hrn. Claus erhaltene Verbindung sich selbstverständlich entsprechender Weise nicht auffassen lässt.

Die Verbindungsfähigkeit der Säurechloride, Säureamidchloride u. s. w. mit Chlorphosphorverbindungen ist eine grössere als gewöhnlich angenommen wird und nicht alle so entstehenden Körper sind in derselben Weise interpretirbar<sup>2)</sup>. Weitere Untersuchungen nach dieser Richtung werden noch manches Neue hervorbringen. Und wenn Hr. Claus weiter fortführt „die von mir veröffentlichten Versuche nachmachen zu lassen, um sich und Andere über die zweifelhaft erscheinenden Punkte zu orientiren,“ so wird er noch manche von mir nicht übersehenen aber noch nicht veröffentlichten, für das Studium der Sache keineswegs unwesentliche Erscheinung beobachten können, z. B. die, dass in vielen Fällen bei der Reaction zwischen Säureamiden und Phosphorpentachlorid auch bei niederer Temperatur eine grosse Menge Phosphortrichlorid entsteht und zwar auffallend häufig gerade dann, wenn die theoretische Menge des angewandten Phosphorpentachlorids nur schwer verbraucht wird. Er wird auch finden können, das Säureamidchloride — selbst in der zur Basenbildung so sehr geneigten Oxalsäurereihe — in Verbindung mit Phosphoroxychlorid sich unzersetzt überdestilliren lassen u. s. f.

Es wird mich aufrichtig freuen, wenn Hr. Claus durch fortgesetzte und recht zahlreiche Wiederholung meiner Versuche dazu beitragen sollte, etwaige Irrthümer auszumerzen, die mir bei der ausgedehnten, experimentell wie analytisch gleich subtilen Untersuchung über die Säureamide ja wohl untergelaufen sein könnten. Aber es dürfte doch wünschenswerth sein, wenn er vor Veröffentlichung seiner Resultate in Zukunft Arbeiten über denselben Gegenstand wenigstens so weit lesen wollte, dass er die leitenden Ideen der Versuche herausfinden und die von Anderen herrührenden Resultate und Ansichten exakt wieder geben kann.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 184, 1 und diese Berichte VIII, 306.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 184, 31.

483. O. Wallach und L. Kiepenheuer: Ueber die Umwandlung von Azoxybenzol in Oxyazobenzol.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 21. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Der Eine von uns hat in Gemeinschaft mit Belli vor einiger Zeit gezeigt,<sup>1)</sup> dass Azoxybenzol,  $(C_6H_5N)_2O$ , bei schwachem Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure in eine isomere Verbindung,  $C_{12}H_{10}N_2O$ , übergeht, welche mit dem gewöhnlichen Oxyazobenzol,  $C_6H_5N=N-C_6H_4OH$ , in ihrem Verhalten die grösste Aehnlichkeit hat. Da durch die betreffenden Versuche indess es noch nicht mit vollkommener Sicherheit dargethan war, ob die neue Verbindung mit dem bekannten Oxyazobenzol identisch oder nur isomer sei, so haben wir die Untersuchung noch einmal aufgenommen und wollen die erhaltenen Resultate kurz mittheilen.

Nach wiederholtem Umkrystallisiren der beiden aus verschiedenen Quellen stammenden Verbindungen,  $C_{12}H_{10}N_2O$ , aus Alkohol und Chloroform, erhielten wir für beide den übereinstimmenden Schmelzpunkt  $152^\circ$ .

Wir haben weiter die beiden Verbindungen zu acetyliren versucht. Zu dem Zweck wurde zunächst das auf gewöhnlichem Wege gewonnene Oxyazobenzol einige Stunden mit Essigsäureanhydrid an aufsteigendem Kühler gekocht. Nach dem Erkalten erstarrte die Masse zu einem gelben krystallinischen Brei. Zur Entfernung der überschüssig vorhandenen Säure und des nicht umgewandelten Oxyazobenzols wurde zuerst mit Wasser gewaschen, schliesslich das rückständige Produkt aus Alkoholäther umkrystallisirt. Man erhält so orangefarbene, blättrige Krystalle vom Schmp.  $84-85^\circ$ , deren Analyse zeigte, dass der gewünschte Essigäther des Oxyazobenzols vorlag:

	Berechnet f. $C_{14}H_{12}N_2O_2$	Gefunden
C	70.00	70.38 pCt.
H	5.00	5.22 -

Das Acetoxyazobenzol,  $C_6H_5N=N-C_6H_4O(COCH_3)$  siedet oberhalb  $360^\circ$  unter theilweiser Zersetzung. In Alkohol und Aether ist es schwieriger löslich als Oxyazobenzol, in welches es durch Behandlung mit Alkalien leicht wieder zurückgeführt werden kann.

Als nun in gleicher Weise die Verbindung  $C_{12}H_{10}N_2O$  aus Azoxybenzol mit Essigsäureanhydrid gekocht wurde, resultirte eine gleichfalls bei  $84-85^\circ$  schmelzende Acetverbindung, die auch in allen übrigen Eigenschaften der eben beschriebenen durchaus ähnlich war.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 525.

Bei der Behandlung der beiden Oxyazobenzole verschiedenen Ursprungs mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht erhielten wir in beiden Fällen ein Binitrophenol, das bei 109—110°, nach dem Sublimiren bei 110—111° schmolz. Die Eigenschaften dieses Nitrophenols stimmen am besten, aber doch nicht ganz mit denen des gewöhnlichen, beim Nitriren von Phenol erhältlichen Binitrophenol überein. Es ist wohl möglich, dass wir keine ganz einheitliche Substanz unter Händen hatten: da für unsere Untersuchung aber lediglich die Thatsache von Interesse war, dass das gewöhnliche Oxyazobenzol beim Behandeln mit Salpetersäure unzweifelhaft dieselbe Verbindung liefert wie das aus Azoxybenzol dargestellte, so haben wir vorläufig den Gegenstand nicht weiter verfolgt.

Endlich haben wir die Produkte noch einmal sorgfältig verglichen, welche durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die beiden Oxyazobenzole entstehen und für beide den übereinstimmenden Schmp. 145° gefunden, so dass wir auf Grund der angeführten Thatsachen mit Bestimmtheit jetzt angeben können, dass beim Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure das Azoxybenzyl in das gewöhnliche, bekannte Oxyazobenzol sich umwandelt.

Wie man diese Umwandlung deuten kann, ist schon in der vorigen Mittheilung hervorgehoben worden.

Wir möchten bei der Gelegenheit noch die Mittheilung einiger Beobachtungen über den letzterwähnten, durch Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf Oxyazobenzol entstehenden Körper anschliessen.

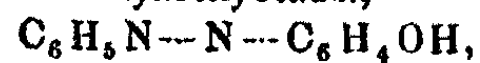
Die Angaben von Kekulé und Hidegh, dass man bei Behandlung des Oxyazobenzols mit Phosphorpentachlorid zu einer Verbindung von der Formel  $C_{12}H_{10}N_2O_2$  gelangt, können wir vollständig bestätigen. Wir erhielten:

	Berechnet f. $C_{12}H_{10}N_2O_2$		Gefunden		
C	67.29	67.10	67.52	67.08	67.23 pCt.
H	4.67	4.94	4.96	4.76	4.92 -
N	13.08	13.29	12.90	—	— -

Die Ausbeute an dem reinen, in orangegelben Nadeln krystallisirenden, in Wasser unlöslichen, in Alkohol schwer löslichen Körper ist eine sehr mangelhafte. Sie wird beeinträchtigt durch gleichzeitig entstehende Schmierer, die hartnäckig von dem gelben Körper zurückgehalten werden. Wir fanden, dass sich die Ausbeute verbessert, wenn man das rohe Reaktionsprodukt statt mit Wasser mit wässrigem Ammoniak behandelt.

Trägt man in die alkoholische Lösung der gelben Verbindung metallisches Natrium ein, so schlägt die gelbe Farbe der Lösung alsbald in ein tiefes rothbraun um und in der alkalischen Flüssigkeit befindet sich nun Oxyazobenzol, das auch abgeschieden und analysirt

wurde. Diese Rückverwandlung des Körpers durch Natrium in das um ein Atom Sauerstoff ärmere Ausgangsprodukt, würde eine starke Stütze für die von Kekulé<sup>1)</sup> früher ausgesprochene Vermutung sein, dass die Verbindung ein Oxyazoxybenzol,



O

sei, wenn andere Thatsachen dieser Auffassung nicht im Wege ständen. Gegen dieselbe spricht, dass das Produkt unlöslich in Alkalien ist. Ferner haben wir vergeblich versucht es durch Kochen mit Essigsäureanhydrid, ja selbst durch Erwärmen damit auf 180--200° in eine Acetverbindung überzuführen. Diese Thatsachen machen aber das Vorhandensein einer an Kohlenstoff gebundenen Hydroxylgruppe unwahrscheinlich. Eine genaue Beobachtung des Reaktionsverlaufs zwischen Phosphorpentachlorid und Oxyazobenzol lehrt nun weiter, dass bei der Reaktion wahrscheinlich zunächst ein phosphorhaltiges Zwischenprodukt entsteht, welches erst beim Behandeln mit Wasser oder Alkalien die Verbindung  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_9$  liefert. Durch diese Beobachtung wird man der Erkenntnis der Constitution der gelben Substanz näher geführt. Diesbezügliche Schlüsse möchten wir aber zurückhalten, bis noch weitere Versuche vorliegen.

**484. G. Gustavson: Zersplitterung der Kohlenwasserstoffe des amerikanischen und kaukasischen Petroleums bei niedrigen Temperaturen.**

(Eingegangen am 21. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Kohlenwasserstoffe des amerikanischen und kaukasischen Petroleums verhalten sich zu Aluminiumbromid und Bromwasserstoff ganz anders, als aromatische Kohlenwasserstoffe. Sie gehen unmittelbar keine direkte Verbindung mit Aluminiumbromid ein, wie Benzol und dessen Homologe, sondern werden zersplittert. Untersucht worden sind verschiedene Fraktionen des amerikanischen Petroleumäthers (Ligroin) (hauptsächlich das bei 67--70° constant siedende Hexan), das durch starkes Abkühlen aus amerikanischem Kerosin abgeschiedene Paraffin und verschiedene Fraktionen des kaukasischen, durch Schwefelsäure und Natronlauge gereinigten Kerosins. Löst man in diesen Kohlenwasserstoffen (im Paraffin bei einer den Schmelzpunkt etwas übersteigenden Temperatur) Aluminiumbromid auf und leitet alsdann

<sup>1)</sup> Diese Berichte III, 235.

in die Lösungen Bromwasserstoff ein, so beginnt die Flüssigkeit sich in zwei Schichten zu trennen, ähnlich wie beim Sättigen der Lösungen von Aluminiumbromid in Benzol und dessen Homologen. Die Zusammensetzung der unteren Schicht erwies sich aber in allen untersuchten Fällen als ein und dieselbe. In der unteren Schicht, welche die verschiedenen Fraktionen des Petroleumäthers geliefert haben, sind folgende Mengen der Bestandtheile (in Procenten ausgedrückt) gefunden worden: Brom — 74.14; 73.23; 73.75; 74.76 pCt.; Aluminium — 8.06; 8.73; 8.42; 8.66 pCt.; Kohlenstoff — 15.7; 15.5 pCt.; Wasserstoff — 2.16; 2.15 pCt. In der unteren aus Paraffin erhaltenen Schicht sind 73.46 und 73.63 pCt. Brom und 7.9 neben 8.09 pCt. Aluminium gefunden worden. Die Analyse der unteren Schicht, welche die verschiedenen Fraktionen des kaukasischen Kerosins geliefert haben, ergab folgenden Procentgehalt: an Brom — 75.5; 73.83; 75.03 pCt.; an Aluminium — 8.37; 8.29; 8.35 pCt.; an Kohlenstoff — 15.3 pCt. und an Wasserstoff — 2.58 pCt. Vergleicht man die erlangten Resultate untereinander und mit denjenigen bei den Analysen des Einwirkungsprodukts Bromäthyls auf Aluminiumbromid wie auch Aethylens und Bromwasserstoffs auf Aluminiumbromid erhaltenen<sup>1)</sup>, so drängt sich die Annahme, alle diese Verbindungen hätten die gleiche Zusammensetzung, unwiderstehlich auf. Die definitive Lösung dieser Frage hoffe ich später zu geben.

Alle analysirten Produkte sind hinsichtlich ihres äusseren Aussehens und der bisher studirten Eigenschaften einander ähnlich. Es sind ziemlich dickflüssige, von der Consistenz des wässerigen Glycerins, orangerothe, bei  $-15^{\circ}$  nicht festwerdende, beim Erwärmen auf  $100-120^{\circ}$  beständige und in höherer Temperatur unter Entbindung gasartiger Kohlenwasserstoffe sich zersetzende Flüssigkeiten. In den Kohlenwasserstoffen, aus welchen sie entstanden sind, und in Schwefelkohlenstoff sind sie unlöslich, mit Bromäthyl jedoch in jedem Verhältnisse mischbar. Wegen ihrer Unlöslichkeit in Kohlenwasserstoffen lassen sie sich leicht von dem in ihnen gelösten Aluminiumbromid und Bromwasserstoff durch Waschen befreien. Verwendet man als schliessliches Waschmittel einen flüchtigen Kohlenwasserstoff, so lassen sich die Spuren des letzteren durch einen trockenen Kohlen säurestrom entfernen. Durch Wasser werden sie zersetzt; die leichte Veränderlichkeit (Polymerisirung) der organischen Gruppe im Momente der Trennung derselben

<sup>1)</sup> Die Reaktionen des Aethylens und Bromwasserstoffs auf Aluminiumbromid und Aethylbromürs auf das letztere beabsichtige ich bald ausführlich zu beschreiben. Das Produkt der ersten Reaktion lieferte bei der Analyse Brom — 74.7; 74.88; 74.88 pCt.; Aluminium — 8.16 und 8.06 pCt.; Kohlenstoff — 14.61 pCt. und Wasserstoff — 2.11 pCt. Bei der Analyse des Einwirkungsprodukts Bromäthyls auf Aluminiumbromid sind folgende Procentgehalte ermittelt worden: Brom — 74.22 pCt. und 74.17 pCt.; Aluminium — 8.18 pCt. Diese Daten bestätigen die Formel  $\text{AlBr}_2\text{C}_4\text{H}_9$ , welche ich für das Produkt der Einwirkung Bromäthyls auf Aluminiumbromid vorgeschlagen habe (diese Berichte XIII, 157).

von Aluminiumbromid erschwert sehr die Untersuchung der Produkte in dieser Richtung.

Obgleich zur Zeit es noch vielleicht voreilig wäre die Zusammensetzung aller dieser Produkte durch die Formel  $\text{AlBr}_3\text{C}_4\text{H}_8$  (Aluminium = 8.5 pCt.; Brom = 74.18 pCt.; Kohlenstoff = 14.83 pCt.; Wasserstoff = 2.47 pCt.) auszudrücken, so steht es doch ausser Zweifel, dass dieselben Verbindungen von Aluminiumbromid mit Elementen eines ungesättigten Kohlenwasserstoffs repräsentiren. Was die Reaktion anbelangt, welche zwischen den Kohlenwasserstoffen des amerikanischen und kaukasischen Petroleums und Aluminiumbromid stattfindet, so wird ihr Verlauf durch folgende Eigenthümlichkeiten charakterisirt.

1. Bromwasserstoff nimmt an der Zusammensetzung der Reaktionsprodukte keinen Antheil und bleibt in derselben Menge, welche zur Reaktion genommen war, nach Erschöpfung derselben zurück.

2. Die Menge des Bromwasserstoffs übt keinen Einfluss auf die Menge der entstehenden Produkte, wohl aber auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus.

3. Bromwasserstoff lässt sich in allen Fällen durch Bromäthyl ersetzen. Nach erschöpfter Reaktion ist alles Brom des Aethylbromürs in den Reaktionsprodukten als Bromwasserstoff enthalten. Specielle Experimente haben dargethan, dass durch eine Vertauschung des Bromwasserstoffs durch Aethylbromür die Zusammensetzung der unteren Schicht nicht verändert wird. Die Verwendung des letzteren bietet aber in praktischer Hinsicht grosse Vortheile vor Bromwasserstoff. Beim Manipuliren in zugeschmolzenen Röhren wird es, wenn man Aethylbromür nimmt, möglich, beliebige, aber genau ermittelte Mengen Bromwasserstoffs, selbstverständlich unter der Bedingung eines Ueberschusses an Aluminiumbromid, in die Reaktion einzuführen.

4. Die Grösse der entstehenden unteren Schicht ist von der Menge des zur Reaktion genommenen Kohlenwasserstoffs und Aluminiumbromids abhängig. Ist der Kohlenwasserstoff im Ueberschusse vorhanden, so wird fast die ganze Menge Aluminiumbromids an der Einwirkung betheiligt; nimmt man hingegen Aluminiumbromid im Ueberschusse, so tritt der Kohlenwasserstoff, selbstverständlich bei Gegenwart von Bromwasserstoff, beinahe vollständig in die Reaktion ein. So z. B. wurde aus 18.8 g Aluminiumbromid, 28 g Hexan und 2 g Bromäthyl nach drei Mal 24 Stunden—17 g der unteren Schicht erhalten; aus 26.95 g Aluminiumbromid, 34.5 g der bei 115—120° siedenden Kerosinfraktion und 3 g Bromäthyl nach 72 Stunden—30.5 g; aus 5.65 g Aluminiumbromid, 0.8 g Hexan und 0.3 g Bromäthyl—2.67 g u. s. f. Reagirt wurde in allen Fällen in zugeschmolzenen Röhren. Die Reaktionen der Gemische mit überschüssigem Aluminiumbromid sind beim Erhitzen auf 100—110° binnen 10 Stunden ausgeführt worden.

5. Als wesentliches Element der Reaktion erscheint die Zeit. Schmilzt man in eine Röhre eine mit Bromwasserstoff gesättigte oder mit einer geringen Menge Bromäthyl beschickte Lösung von Aluminiumbromid in einem Kohlenwasserstoffe ein, so beginnt zwar die Trennung in Schichten sofort, aber das Zunehmen der unteren Schicht auf Kosten der oberen dauert sehr lange und geht desto langsamer vor sich, je weiter die Reaktion vorschreitet. In diesem Falle ist der Einfluss der Bromwasserstoffmenge auf die Reaktionsgeschwindigkeit leicht zu bemerken.

6. Auf die Geschwindigkeit der Reaktion übt auch die Temperatur Einfluss aus. Das Erhitzen der Gemische in zugeschmolzenen Röhren auf  $100-110^{\circ}$  beschleunigt die Reaktion sehr.

7. Endlich verläuft die Reaktion desto leichter und schneller, je complicirter das Molekül des reagirenden Kohlenwasserstoffes ist. So treten die bei  $200-250^{\circ}$  siedenden Kerosinfraktionen sehr leicht in die Reaktion ein. Beim Einleiten von Bromwasserstoff in eine Lösung von Aluminiumbromid in dieser Fraktion erhitzt sich das Gemisch und es erfolgt eine schnelle Abscheidung der unteren Schicht. Paraffin wird bei  $75^{\circ}$  und bei überschüssigem Aluminiumbromid durch Bromwasserstoff vollständig binnen einigen Minuten zersetzt. Es werden brennbare Gase entbunden und es entsteht dasselbe Produkt, wie aus den anderen Kohlenwasserstoffen. Im Allgemeinen habe ich beobachtet, dass Kohlenwasserstoffe des kaukasischen Petroleums etwas schwerer in die Reaktion eintreten, als die bei derselben Temperatur siedenden Kohlenwasserstoffe des amerikanischen.

Was die Produkte anbelangt, welche die Kohlenwasserstoffe gleichzeitig mit der Bildung der unteren Schicht liefern, so habe ich in dieser Hinsicht nur Reaktionen mit überschüssigem Aluminiumbromid studirt. Es hat sich erwiesen, dass unter diesen Bedingungen Paraffin und die verschiedenen Fraktionen des amerikanischen Petroleumäthers, wie des kaukasischen Kerosins, ausser der unteren Schicht, gasartige Kohlenwasserstoffe liefern. Ein Studium der letzteren ergab, dass dieselben in einem Gemische von Schnee und Kochsalz nicht verflüssigt werden und im Wesentlichen aus den einfachst zusammengesetzten Grenzkohlenwasserstoffen bestehen. So wurden aus Hexan und Kerosin ( $115-120^{\circ}$ ) beim Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren mit überschüssigem Aluminiumbromid und Bromwasserstoff auf  $100^{\circ}$  bis  $110^{\circ}$  folgende Menge der Grenzkohlenwasserstoffe erhalten. Aus 3.17 g Kerosin sind 565 ccm Gas gewonnen worden, von denen nach einem Durchleiten durch Brom 550 ccm zurückerhalten wurden. Aus 1.8 g Hexan sind 310 ccm Gase aufgesammelt worden, deren Volum nach einem Durchleiten durch Brom sich auf 15 ccm verringert hat. Aus diesen Experimenten ergab sich der Schluss, die einfachsten Grenzkohlenwasserstoffe waren unfähig mit Aluminiumbromid bei Anwesen-



heit von Bromwasserstoff, selbst beim Erhitzen, zu reagiren. Ein mit Methan ausgeführter Versuch hat diese Schlussfolgerung vollkommen bestätigt. Beim Durchleiten eines Gemisches von Methan und Bromwasserstoff durch Aluminiumbromid und -chlorid bei 150° hat sich die Unfähigkeit dieser Verbindungen zu reagiren herausgestellt. Es muss hervorgehoben werden, dass die Anwesenheit gasartiger Kohlenwasserstoffe selbst auch in den Fällen, wenn der Kohlenwasserstoff hinsichtlich des Aluminiumbromids im Ueberschusse genommen war, sich stets constatiren liess. Aber zur Zeit ist es noch nicht erforscht, in welcher Weise der flüssige Kohlenwasserstoff, im Falle derselbe im Ueberschusse genommen wird, verändert wird.

In allen diesen Reaktionen erscheint als Zersetzungsfaktor der Kohlenwasserstoffe Bromwasserstoff. Hexan zerfällt hierbei z. B. in Aethylbromür und Butan. Aus Aethylbromür wird Bromwasserstoff wieder entbunden, da dasselbe mit Aluminiumbromid eine Reaktion eingeht. Der entbundene Bromwasserstoff kann von Neuem in derselben Richtung einwirken, d. h. aus dem Grenzkohlenwasserstoffe Bromäthyl bilden u. s. f. Als Resultat der Reaktion erscheint folglich das Zerfallen der Kohlenwasserstoffe in ungesättigte und Grenzkohlenwasserstoffe von einfacherer Zusammensetzung. Hr. Mendelejeff hat bereits von einigen Jahren (Revue scientifique 1877, 412) bei Gelegenheit der Interpretation der wahrscheinlichen Entstehung des das Erdöl begleitenden Methans aus den flüssigen Petroleumkohlenwasserstoffen die Voraussetzung aufgestellt, letztere würden dabei in ungesättigte Kohlenwasserstoffe und Methan zersetzt. Die in Rede stehenden Thatsachen machen die Entstehung des Methans in der Natur aus flüssigen Kohlenwasserstoffen des Petroleums sehr wahrscheinlich und beleuchten zugleich die ganze Frage über die im Erdöle verlaufenden chemischen Prozesse von einer bisher von Niemand beachteten Seite — nämlich von der Seite der Betheiligung anorganischer Verbindungen<sup>1)</sup> an diesen Processen. Das Erdöl wird ja in der Natur stets von Chlormetallen und sehr oft von Chlorwasserstoff begleitet. Die von mir unternommenen Experimente betreffs der Einwirkung des Chlorwasserstoffs und verschiedener Chlormetalle auf das Petroleum werden wohl diese Frage noch gründlicher aufklären.

<sup>1)</sup> Bei den in der Natur vor sich gehenden Veränderungen organischer Verbindungen sind überall Mineralverbindungen zugegen. Die Anwesenheit der letzteren ist in vielen Fällen constatirt worden, obwohl die chemische Rolle derselben bei solchen Processen unaufgeklärt bleibt.

**485. Oscar Jacobsen: Ueber den Verlauf der Methylierung des Benzols mittelst Methylchlorid und Aluminiumchlorid.**

[Mittheilung aus dem chemischen Univ.-Laboratorium zu Rostock.]

(Eingegangen am 22. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ortsbestimmungen für die bei der Friedel-Crafts'schen Synthese in Benzolkohlenwasserstoffe neu eintretenden Methylgruppen sind bereits von Ador und Rilliet<sup>1)</sup> ausgeführt worden. Diese fanden, dass durch solche Methylierung aus Toluol erhalten werden: Metaxylol mit etwa 5 pCt. Paraxylol, aber ohne Orthoxylol, ferner Mesitylen und Pseudocumol, aber nicht das unbekannte dritte Trimethylbenzol, endlich Durol neben einem anscheinend mit dem Isodurool identischen, flüssigen Tetramethylbenzol.

Da ich bei einer Untersuchung der durch jene Synthese aus Toluol gewonnenen Xylole zu wesentlich andern Resultaten geführt wurde, als Ador und Rilliet, so sah ich mich veranlasst, die Untersuchung auch auf die übrigen Benzolkohlenwasserstoffe in der Weise auszudehnen, dass ich diese einzeln der Behandlung mit Aluminiumchlorid und Methylchlorid unterwarf, um namentlich die Constitution der daraus entstandenen nächsthöheren Homologen zu bestimmen und so zu einem Gesamtbilde von dem Verlauf der Methylierung des Benzols zu gelangen.

Auch solche Kohlenwasserstoffe, bei welchen für den Eintritt der nächsten Methylgruppe eine Stellungsverschiedenheit nicht in Frage kommt, habe ich in den Kreis der Untersuchung gezogen, um ein Urtheil zu erhalten über die relative Leichtigkeit, mit welcher bei den verschiedenen Kohlenwasserstoffen die weitere Methylierung stattfindet.

Die von mir einzeln methylieren Kohlenwasserstoffe sind: das Toluol, die drei Xylole, die beiden bekannten Trimethylbenzole und die beiden bekannten Tetramethylbenzole.

Es versteht sich von selbst, dass alle diese Kohlenwasserstoffe, wie es die Natur meiner Aufgabe durchaus erforderte, nur im Zustande höchster Reinheit zur Anwendung kamen.

Je nach der Zugänglichkeit dieser Kohlenwasserstoffe und je nach den bei ihrer Methylierung zu entscheidenden Fragen dienten als Ausgangsmaterial sehr verschiedene Mengen derselben:

Ich verarbeitete 1200 g Toluol (in drei Operationen), 300 g Metaxylol (in zwei Operationen), fast 60 g Paraxylol, 110 g Orthoxylol, 400 g Mesitylen (in zwei Operationen), 80 g Pseudocumol, 25 g Durol und 50 g Isodurool.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 1627; XII, 329.

Die Versuchsbedingungen waren in allen Fällen dieselben, wie sie Ador und Rilliet als bei Darstellung ihres Materials von Friedel und Crafts eingehalten angeben:

Durch die mit einem Fünftel ihres Gewichts Aluminiumchlorid versetzten und auf 75—85° erhitzten Kohlenwasserstoffe wurde ein durch Schwefelsäure getrockneter Strom Methylchlorid geleitet. Die austretenden Gase hatten eine 5—6 cm hohe Schicht Quecksilber zu passiren.

Beide Schichten des Reaktionsproduktes wurden mit Eisstücken und Wasser versetzt, das ausgeschiedene Kohlenwasserstoffgemenge gewaschen und sorgfältigst, zuletzt über Natrium, fraktionirt.

In Betreff der Leichtigkeit, mit welcher bei den verschiedenen Kohlenwasserstoffen die Methylierung stattfand, kann ich kurz angeben, dass mir bei isomeren Kohlenwasserstoffen in dieser Beziehung eine wesentliche Verschiedenheit nirgends aufgefallen ist. Allenfalls schien das Mesitylen der weiteren Methylierung etwas leichter zugänglich, als das Pseudocumol.

Sehr deutlich trat aber eine solche Verschiedenheit darin hervor, dass unter gleichen Bedingungen die Methylierung bei den niederen Kohlenwasserstoffen viel langsamer und weniger energisch verlief, als bei ihren höheren Homologen. Die Methylierung scheint durchweg um so leichter zu erfolgen, je mehr Methylgruppen in dem betreffenden Kohlenwasserstoff schon vorhanden sind.

Nachdem z. B. durch 400 g Toluol binnen dreimal 12 Stunden das Methylchlorid aus 600 g Methylalkohol hindurchgeleitet worden war, konnten noch über 250 g des unveränderten Kohlenwasserstoffs wiedergewonnen werden; von 200 g Mesitylen hingegen war nach Einwirkung eines gleich langsamen Stromes Methylchlorid aus 300 g Methylalkohol keine Spur mehr unverändert geblieben.

Methylierung des Toluols. Von den entstandenen, höher methylierten Kohlenwasserstoffen wurden zwei Fraktionen eingehend untersucht, von denen die erste bei der letzten Fraktionierung vollständig zwischen 133 und 143°, die zweite zwischen 155 und 170° übergegangen war.

Die erstere Fraktion, welche die Xylole enthalten musste, wurde in schliesslich erhitzter Schwefelsäure vollständig gelöst und die verdünnte Lösung mit reinem kohlen-sauren Baryum gesättigt. Während des Eindampfens der Baryumsalzlösung schied sich in geringer Menge ein in Wasser ziemlich schwer lösliches Salz ab, von welchem die übrige Flüssigkeit noch warm getrennt und welches dann mit wenig warmem Wasser gewaschen und einmal umkrystallisirt wurde. Es konnte seinen Eigenschaften nach paraxylolschwefelsaures Baryum sein. Für eine weitere Reinigung reichte seine Menge nicht aus. Es

wurde deshalb durch Ueberhitzen mit Salzsäure der Kohlenwasserstoff daraus abgespalten und durch Schütteln mit überschüssiger, heisser Lösung von Kaliumpermanganat oxydirt. Die dadurch entstandene unlösliche Säure erwies sich als Terephtalsäure, womit die Bildung von Paraxylol constatirt war.

Die Menge dieses Paraxylols konnte nach ungefährender Schätzung kaum 2 bis 3 pCt. von der Gesamtmenge der Xylole betragen.

Die Hauptmenge des sulfonsauren Baryumsalzes krystallisirte nach Beseitigung jenes kleinen, schwerer löslichen Antheils fast bis zum letzten Tropfen der Lösung in deutlichen Blättern. Sie wurden umkrystallisirt und in Natriumsalz umgesetzt. Die Lösung des letzteren gab wieder fast bis zum letzten Tropfen eine grossblättrige Krystallmasse und nach einmaligem Umkrystallisiren dieser ausgepressten Krystallmasse die schönen, grossen, flachen Prismen des orthoxylolschwefelsauren Natriums, die ich schon nach dem äusseren Ansehen des Baryumsalzes erwarten musste.

Ogleich ich selber nach vielfacher Darstellung dieser Salze über ihre Natur nicht in Zweifel sein konnte, habe ich nicht unterlassen wollen, zur Bestätigung die Oxydationsprodukte des betreffenden Kohlenwasserstoffs zu untersuchen.

Das Natriumsalz wurde zu dem Zweck in das Amid der Sulfonsäure übergeführt, welches bei 142 — 144° schmolz und alle Eigenschaften des Orthoxylolsulfamids zeigte. Das Amid wurde durch unzureichendes Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung grösstentheils zu den früher von mir beschriebenen Sulfamintoluylsäuren<sup>1)</sup> oxydirt und deren Gemenge mit Salzsäure auf 210° erhitzt. Die dadurch abgespaltene und mit Wasserdämpfen destillirte Toluylsäure schmolz fast genau bei 100°. Sie lieferte endlich bei weiterer Oxydation mit Kaliumpermanganat, nach dem Abdestilliren eines kleinen, unveränderten Restes, völlig reine Phtalsäure, die sich durch die Bildung ihres zwischen 125 und 130° schmelzenden Anhydrids auf's Bestimmteste zu erkennen gab.

Für die Nachweisung etwa noch vorhandenen Metaxylols waren die allerletzten Mutterlaugen des orthoxylolschwefelsauren Baryums und Natriums zu benutzen, welche weniger leicht krystallisirten, dabei aber immerhin durch den blossen Augenschein erkennen liessen, dass sie vorwiegend die Derivate des Orthoxylols enthielten.

Für die Oxydation und die sichere Erkennung etwaiger Isophtalsäure reichte die Menge nicht aus. Ich stellte deshalb das Gemenge der Sulfamide daraus dar und versuchte, das in Weingeist schwerer lösliche Orthoxylolsulfamid von seinen Isomeren zu trennen. Es gelang mir aber nur, die Anwesenheit einer sehr kleinen Menge des

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 88.

$\alpha$ -Metaxyloisulfamide wahrscheinlich zu machen. Eine bestimmte Entscheidung war wegen der auf alle Fälle sehr geringen Menge des letzteren und wegen anscheinender Beimengung von etwas Toluolsulfamid nicht möglich.

Mit völliger Bestimmtheit musste sich diese Entscheidung herbeiführen lassen durch die Untersuchung der zweiten Fraktion der Kohlenwasserstoffe (155—170°), insofern, wie schon Ador und Rilliet fanden, durch weitere Methylierung des Metaxylois neben Pseudocumol auch Mesitylen gebildet wird, die Sulfamide dieser beiden Kohlenwasserstoffe sich aber leicht auf's Vollständigste von einander trennen lassen.

Jene höhere Fraktion wurde daher ebenfalls in Sulfonsäuren verwandelt und nach dem Auskrystallisiren der Hauptmenge der Pseudocumolsulfonsäure aus deren Mutterlauge das Amidgemenge hergestellt. Aus der letzten alkoholischen Mutterlauge des Pseudocumolsulfamids wurde dann eine kleine, aber für die sichere Erkennung völlig ausreichende Menge fast ganz reinen Mesitylensulfamids erhalten.

Da von den drei Xylolen nur das Metaxylole zur Bildung von Mesitylen Veranlassung geben kann, so ist hiermit auch die Entstehung dieses dritten Xylole bei der Methylierung des Toluols erwiesen.

Es entsteht also bei dieser Methylierung wesentlich Orthoxylole. Beigemengt sind diesem einige Procent Paraxylole und eine jedenfalls noch geringere Menge Metaxylole.

Die auffallende Abweichung dieses Resultats von demjenigen, welches Ador und Rilliet erhielten, konnte möglicherweise in der verschieden weit durchgeführten Methylierung des Toluols ihren Grund haben; — es war denkbar, dass das von jenen Chemikern als Hauptprodukt gefundene Metaxylole sich erst anhäufte, nachdem das von ihnen nicht gefundene Orthoxylole eine weitere Methylierung erfahren hatte, oder dass umgekehrt die Hauptmenge des Metaxylole in meinem Falle bereits solcher weiteren Methylierung verfallen war.

Ich habe weitere Versuche angestellt, um hierüber Gewissheit zu erhalten.

In dem soeben beschriebenen Versuche war von den 400 g Toluol nur die kleinere Hälfte (140—150 g) überhaupt verändert worden.

In einem zweiten Versuch wurde nun das Einleiten des Methylchlorids so lange fortgesetzt, dass weniger als ein Drittel, in einem dritten aber nur so lange, dass fast drei Viertel des Toluols durch sorgfältige Fraktionirung wiedergewonnen werden konnten.

Durch keine dieser Abänderungen wurde das Mengenverhältniss der drei Xylole in irgend auffälligem Grade verändert; immer war das wesentliche nächste Produkt Orthoxylole.

Die Methylierung des Toluols nach der Methode von Friedel und Crafts eignet sich danach sehr gut zur praktischen Gewinnung des Orthoxylols, welches von den kleinen Mengen seiner Isomeren nach dem von mir angegebenen Verfahren sehr leicht vollständig befreit werden kann. Ich würde diese Darstellungsmethode des Orthoxylols als die ergiebigste und empfehlenswertheste bezeichnen müssen, wenn ich nicht neuerdings die Erfahrung gemacht hätte, dass die im Handel vorkommenden Rohxylole mitunter noch weit reicher an Orthoxylol sind, als diejenigen, aus welchen ich das Orthoxylol zuerst abgeschieden habe. Bei zwei käuflichen Xylole verschiedener Herkunft, welche besonders für die Isolirung des Paraxylols bestimmt waren, stellte sich heraus, dass sie von diesem Kohlenwasserstoff nur geringe Spuren enthielten und zur praktischen Gewinnung desselben schlechthin unbrauchbar waren. Sie enthielten aber dafür ungewöhnlich viel Orthoxylol, dessen Menge ich auf mindestens 20 bis 25 pCt. vom reinen Xylolgemenge veranschlagen konnte.

Methylierung des Metaxylols. Das angewandte Metaxylol war aus völlig reinem  $\alpha$ -Sulfamid durch Salzsäure abgespalten. Die Ueberführung der hier erhaltenen, zwischen 158 und 168° siedenden Kohlenwasserstoffe in die Sulfonsäuren und deren Amide gestattete die vollständige Zerlegung in Pseudocumol und Mesitylen. Von dem Sulfamid eines dritten Trimethylbenzols war nicht die geringste Spur vorhanden. Es stimmt dies überein mit den Resultaten von Ador und Rilliet, die in den entsprechenden, aus Toluol direkt erhaltenen Fraktionen ebenfalls das dritte Trimethylbenzol nicht fanden.

Das Verhältniss des entstandenen Mesitylens zum Pseudocumol, welches sich relativ genau ermitteln lässt, fand ich in einem Falle fast wie 1:4, im zweiten ungefähr wie 1:4½, so dass das Pseudocumol sich immer in erheblich grösserer Menge zu bilden scheint.

Die Methylierung des Paraxylols ergab, wie vorherzusehen war, in der betreffenden Fraktion reines Pseudocumol. Sie verlief ebenso leicht, wie diejenige der andern beiden Xylole.

Die Methylierung des Orthoxylols haben schon Ador und Rilliet, wie diejenige der Trimethylbenzole, in Aussicht gestellt, ohne aber meines Wissens später über ihre Resultate berichtet zu haben.

Die von diesen Chemikern ausgesprochene Hoffnung, von dem Orthoxylol zum dritten Trimethylbenzol zu gelangen, konnte ich kaum theilen, nachdem ich aus Toluol als Hauptprodukt dieses Orthoxylol, trotzdem aber in den weiter methyilirten Antheilen nur Pseudocumol mit etwas Mesitylen erhalten hatte. Immerhin habe ich die aus reinem Orthoxylol erhaltene Trimethylbenzolfraktion aufs Genaueste untersucht, um über jene Frage bestimmten Aufschluss zu erhalten.

Es hat sich dabei ergeben, dass aus Orthoxylol ausschliesslich Pseudocumol entsteht. Die letzte Ausscheidung aus den alkoholischen Mutterlaugen des Pseudocumolsulfamids hatte zwar einen erheblich niedrigeren Schmelzpunkt als dieses, erwies sich aber bei näherer Untersuchung als ein mit etwas Pseudocumolsulfamid verunreinigtes Orthoxylolsulfamid.

**Methylierung des Mesitylens.** Das Mesitylen wird leicht ganz vollständig in seine höheren Homologen übergeführt. Das Isodurolo lässt sich von dem reichlich entstehenden Penta- und Hexamethylbenzol durch Auskrystallisiren der letzteren und Fraktioniren so leicht reinigen, dass diese Anwendung der Friedel-Crafts'schen Methode für seine praktische Gewinnung viel geeigneter ist als die der Fittig'schen Synthese.

Die Methylierung des Pseudocumols verläuft ebenfalls sehr rasch.

Die bei 180—200° übergehende Fraktion des Produktes erstarrte zum grössten Theil. Das Erste wurde nach dem Absaugen ausgepresst, der flüssige Antheil weiter fraktionirt. So wurde schliesslich als einziges wesentliches Produkt Durolo erhalten.

Von diesem Durolo konnte indess nur die kleinere Hälfte bis auf den Schmelzpunkt von nahezu 80° gebracht werden. Ob der viel niedriger schmelzende Rest nur aus Durolo mit etwas Pseudocumol bestand, war bei der geringen Menge durch weitere Fraktionierung nicht zu entscheiden. Ich stellte deshalb das Sulfamidgemenge daraus dar. Aus diesem liess sich in der That durch Krystallisation aus Alkohol zunächst etwas Pseudocumolsulfamid in den charakteristischen, dicken, bei 175° schmelzenden Prismen abscheiden. Dann folgte die Ausscheidung eines viel weniger gut in kleinen Nadeln krystallisirenden Amids, welches mit demjenigen des Durolo dem Aussehen nach übereinstimmte, aber auf keinen konstanten Schmelzpunkt gebracht werden konnte. Der Kohlenwasserstoff, welcher aus diesem Amid durch Salzsäure bei 200° abgespalten wurde, erstarrte in der Kälte, aber selbst der mehrfach zwischen Fließpapier ausgepresste Theil desselben schmolz schon zwischen 50° und 60°. Ich vermag danach nicht mit Bestimmtheit anzugeben, ob bei der Methylierung des Pseudocumols als nächstes Homologon ausschliesslich Durolo entsteht, oder ob diesem Durolo, wie ich für wahrscheinlich halte, kleine Mengen von Isodurolo oder dem dritten, noch unbekanntem Tetramethylbenzol beigemischt sind.

Durolo und Isodurolo werden beide sehr leicht zu Penta- und Hexamethylbenzol weiter methyliert. Besonders leicht sind diese beiden höchsten Methylbenzole aus dem Isodurolo, also auch aus dem Mesitylen, ganz rein zu erhalten, weil sie sich von dem bei mittlerer





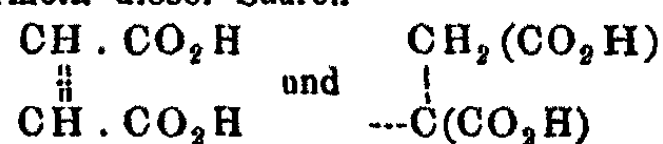
Grenze, sondern nur deren Geschwindigkeit beeinflusst und zwar ist die Geschwindigkeit der primären Säure die höchste und die der primärsecundären Säure die niedrigere. Durch die Untersuchung der Aetherifizierung einer tertiären Säure, der Terephtalsäure, werden diese Schlüsse noch bekräftigt. Wie die einbasischen tertiären Säuren, zeigt die Terephtalsäure eine so kleine Anfangsgeschwindigkeit, dass dieselbe nicht bestimmt werden konnte und erfolgt die Aetherbildung so langsam, dass nach 384 Stunden nur 25 pCt. der Säure ätherifiziert waren, also die Grenze lange nicht erreicht wurde.

Eine so weit gehende Analogie in der Aetherifizierung der ein- und mehrbasischen Säuren hat mich bewogen zu der Untersuchung derjenigen zweibasischen ungesättigten Säuren überzugehen, deren Struktur als noch nicht endgültig festgestellt betrachtet werden kann, um möglichenfalls aus den Aetherifizierungsdaten auf ihre Struktur zu schliessen.

Zunächst wurden Fumar- und Maleinsäure ätherifiziert und zwar mit folgendem Resultat:

	Anfangsgeschwindigkeit	Grenze
Fumarsäure . . . .	32.69	73.56
Maleinsäure . . . .	51.45	72.69

Bei gleicher Grenze unterscheiden sich diese Säuren durch die Geschwindigkeit der Aetherifizierung, wie z. B. die oben angeführten isomeren Pyroweinsäuren. Die Isomerie dieser Säuren ist somit in der verschiedenen Stellung des Carboxyls zu suchen, was am besten die Fittig'schen Formeln dieser Säuren



mit dem bivalenten Kohlenstoffatom in der Maleinsäure, wiedergeben.

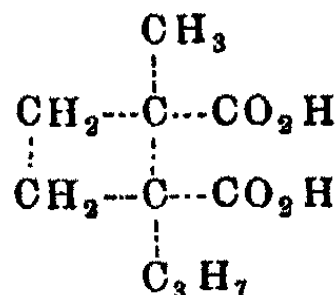
Auch die Citraconsäure und ihre Isomeren unterscheiden sich durch die Geschwindigkeit der Aetherifizierung, die folgende Wertbe zeigt:

	Anfangsgeschwindigkeit
Citraconsäure . . . .	47.42
Mesaconsäure . . . .	35.88
Itaconsäure . . . .	27.97

Die Grenzen sind bei allen drei Säuren wegen eintretender Zersetzung nicht bestimmbar. Diese Geschwindigkeiten fordern in der Citraconsäure eine Carboxylgruppe in primärer Stellung anzunehmen, was den Fittig'schen Formeln für diese Säuren nicht entspricht.

Die Camphersäure, die zunächst untersucht wurde, zeigt die Eigenschaften einer tertiären Säure. Die Anfangsgeschwindigkeit der Aetherifizierung ist nur 9.56 und schreitet die Aetherifizierung so langsam, dass nach 504 Stunden (21 Tagen) nur 69.47 pCt. ätherifiziert wurden und

die Grenze erst nach 600 Stunden erreicht wird. Wegen Nicht-homogenität des isobutylcamphersauren Systems ist die erhaltene Grenze (76.43 pCt.) nicht die wahre. Gewöhnlich wird Camphersäure als secundär-tertiäre Säure angesehen, wie gesagt, zeigt sie aber die Merkmale einer tertiären Säure. Vielleicht könnte man ihr eher die Ballo'sche Formel



geben (diese Berichte XIV, 337).

Auch für die Constitution der Hydrophthalsäure giebt deren Aetherificirung einige Andeutungen. Die Anfangsgeschwindigkeit wurde = 21.86 und die Grenze = 73.44. gefunden. Die Hydrophthalsäure ist, der Geschwindigkeit nach zu schliessen, keine tertiäre Säure mehr, wie die Phtalsäure, sondern sie ist wahrscheinlich eine secundäre Säure, was auch das rasche Eintreten des Grenzzustandes (240 Stunden) anzeigt. Bei der Reduktion der Phtalsäure haben sich somit die beiden Wasserstoffatome an die carboxylirten Kohlenstoffatome angelagert.

Petersburg,  $\frac{2.}{16.}$  November 1881.

**487. Willgerodt: Ueber die Einwirkung einatomiger Alkohole und Kaliumhydroxyd auf Paranitrochlorbenzol: Darstellung der entsprechenden Paranitrophenoläther.**

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

**I. Behandlung des Paranitrochlorbenzols mit Methylalkohol und festem Kaliumhydroxyd: Darstellung des Paranitroanisols  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{OCH}_3$ .**

Nitroanisol wurde bereits im Jahre 1850 von Cahours<sup>1)</sup> durch Nitriren des Anisols gewonnen; aber erst später erkannte Heinrich Brunck<sup>2)</sup>, dass dasselbe kein einheitliches Produkt, sondern das Gemisch zweier Anisole ist; er wusste beide durch Abkühlung auf 0° zu trennen, da bei dieser Temperatur das bei 48° schmelzende Isoprodukt (Paranitroanisol) auskrystallisirt, während das andere flüssig bleibt. — Den Beweis für die Richtigkeit seiner Arbeit führte Brunck

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 74, 299.

<sup>2)</sup> Zeitschrift für Chemie 1867, 202.

dann weiter dadurch, dass er beide Körper durch Einwirkung von Jodmethyl auf Mononitrophenolsilber (Orthoverbindung), sowie auf Isonitrophenolsilber (Paraverbindung) darstellte. Brunck giebt den Schmelzpunkt des Paranitrophenols als bei  $48^{\circ}$  liegend an.

Mir ist es jetzt nun auch gelungen, den Paranitrophenylmethyläther dadurch zu erzeugen, dass ich Paranitrochlorbenzol und Kaliumhydroxyd in molekularem Verhältnisse mit einem grossen Ueberschuss von Holzgeist in Röhren einschloss und rasch erhitze. 1 g Nitrochlorbenzol erfordert gegen 0.35 g Kaliumhydroxyd.

Für gewöhnlich wurden von mir die gegen 1 Fuss langen Glasröhren mit 2 g Paranitrochlorbenzol und 0.7 g festem, gepulverten Kalihydrat beschickt und bis zur Hälfte mit Methylalkohol angefüllt. Bei solcher Beschickung der Röhren werden die Stückchen des Kalihydrates wohl roth gefärbt, es tritt aber sonst bei gewöhnlicher Temperatur keine wahrnehmbare Reaktion auf. — Die geschlossenen Röhren werden nun sofort in den bereits geheizten Explosionsofen hineingeschoben, oder derselbe wird, wenn man dieselben kalt eingelegt hat, rasch auf  $150^{\circ}$  bis  $200^{\circ}$  erhitzt und auf dieser Temperatur während einiger Stunden belassen.

Der Röhreninhalt erscheint nach Vollendung der Reaktion und nach dem Erkalten immer krystallinisch und ist stets sehr dunkel gefärbt.

Zur Wiedergewinnung des überschüssigen Methylalkohols, sowie zur Reinigung der erhaltenen festen organischen Substanz und zum Nachweis des abgespaltenen Chlors spült man den Röhreninhalt mit Methylalkohol in einen Kolben, destillirt den Alkohol im Wasserbade ab und laugt den Rückstand mit Wasser aus. Das wässerige Filtrat ist gelb gefärbt und liefert, mit Salpetersäure angesäuert, einen geringen, gelben Niederschlag, den ich bis jetzt nicht untersucht habe; mit Silbernitrat liefert die salpetersaure Lösung eine sehr starke Fällung von Chlorsilber, so dass man aus dieser Reaktion schon ersehen kann, dass die Umsetzung des Nitrochlorbenzols im erwünschten Sinne erfolgt ist.

Die in Wasser unlösliche, krystallinische, aber noch sehr unreine organische Substanz löst man zu ihrer Reinigung in Aethylalkohol auf, filtrirt und versetzt das Filtrat bis zur starken milchigen Trübung mit Wasser; auf diese Weise gewinnt man nach einigem Stehen der Lösung gelbgefärbte, nadelförmige Krystalle, deren Schmelzpunkt variabel ist. Krystalle, aus verschiedenen Röhren gewonnen, lieferten Schmelzpunkte von  $39^{\circ}$  bis  $48^{\circ}$ ; sie repräsentiren das noch unreinigte Paranitroanisol, was durch die Verbrennung einer bei  $43^{\circ}$  schmelzenden Substanz bewiesen wurde; dieselbe lieferte nämlich 3 pCt. Kohlenstoff zu wenig. Es wurde dadurch sehr wahrscheinlich, dass dem Aether noch unzersetztes Nitrochlorbenzol anhing, wovon

es zu befreien war. — Zur Reinigung wurden die verschieden schmelzenden Massen in einen Kolben gefüllt, mit Wasser übergossen und mit Wasserdämpfen zu destilliren gesucht. Bei beginnendem Kochen des Wassers geht sofort eine weisse, krystallinische Verbindung über. Nachdem ungefähr die Hälfte der organischen Substanz überdestillirt war, wurde eine zweite Vorlage gegeben. Das Destillat der ersten Auffängeröhre wurde in Alkohol gelöst und zur Krystallisation hingestellt; es schieden sich bald sehr lange Nadeln aus, die die Form und den Schmelzpunkt ( $83^{\circ}$ ) des Nitrochlorbenzols zeigten. Die mit Wasser versetzten Mutterlaugen schieden unreines Nitroanisol vom Schmelzpunkt  $40^{\circ}$  ab.

Das in der zweiten Vorlage aufgefangene, weissgelbe Produkt wurde ebenfalls in Alkohol gelöst und zur Krystallisation hingestellt. Aus der Lösung wurden keine nadelförmigen Krystalle mehr erhalten, sondern lange, dünne, wasserhelle Prismen, deren Schmelzpunkt constant bei  $52^{\circ}$  liegt.

Dass dieser bei  $52^{\circ}$  schmelzende Körper reines Paranitroanisol ist, habe ich durch folgende Analyse bewiesen:

0.5464 g Substanz lieferten bei der Verbrennung:

$\text{CO}_2 = 1.0938 \text{ g} = \text{C } 0.2983 = \text{C pCt. } 54.6$

$\text{H}_2\text{O} = 0.2315 \text{ g} = \text{H } 0.02572 = \text{H pCt. } 4.7.$

	Gefunden	Berechnet
C	54.6	54.9 pCt.
H	4.7	4.6 -

Um einen Ueberschuss von Nitrochlorbenzol zu vermeiden, wurden bei weiteren Versuchen die Röhren mit einem kleinen Ueberschuss von Kalihydrat beschickt; es wurden auf 5 g der Nitrochlorverbindung 2 g Kaliumhydroxyd in den Explosionsofen gelegt und rasch erhitzt. Nach Oeffnung der Röhren wurde der Inhalt derselben mit heissem Aethylalkohol aufzunehmen gesucht; es ergab sich jedoch, dass sich in kleinen Mengen ein Körper gebildet hatte, der in Alkohol schwierig löslich war. Da sich das Anisol in den ersten Alkoholauszügen befinden musste, so wurden dieselben mit Wasser versetzt und die gefällte Masse mit Wasserdämpfen destillirt. Das in Alkohol gelöste Uebergangsprodukt krystallisirte wie das Paranitroanisol und zeigte sofort den Schmelzpunkt  $52^{\circ}$ . Es wurde also in der That kein verunreinigendes Nitrochlorbenzol mehr wahrgenommen; die wässrige Lösung aber war gelber als die bei früheren Versuchen; es dürfte also wohl ein Theil des Anisols verseift worden sein durch das überschüssige Kaliumhydroxyd.

Der beim Behandeln des Röhreninhaltes mit Alkohol verbleibende schwer lösliche Rückstand, sowie derjenige Körper, der sich nicht mit Wasserdämpfen destilliren liess, wurde in kochendem Eisessig gelöst.

Aus der gelben Lösung krystallisirten lange, goldgelbe Nadeln, deren Schmelzpunkt gegen  $185^{\circ}$  liegt; es ist das bereits bekannte Dichlorazobenzol.

Wenngleich die Ausbeute an Paranitroanisol nach der von mir aufgefundenen Darstellungsmethode gerade nicht als eine glänzende bezeichnet werden kann, so ist diese Methode doch immerhin aus dem Grunde sehr beachtenswerth, weil sich Paranitrochlorbenzol mit Leichtigkeit aus Benzol erhalten und auf diesen Körper verarbeiten lässt.

Da sich Paranitroanisol in den zugeschmolzenen Röhren nur mit sehr geringen Mengen von Nebenprodukten bildet, so war der Schluss wohl gerechtfertigt, dass sich dasselbe auch möglicher Weise schon durch Kochen einer Lösung von Nitrochlorbenzol in Methylalkohol, versetzt mit Kaliumhydroxyd, bilden lasse. Bei der Ausführung des Versuches wurde der mit den in Rede stehenden Substanzen beschickte Kolben in einem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Beim Kochen färbte sich die methylalkoholische Lösung sehr bald dunkel. Nach zweistündigem Erhitzen wurde der Versuch beendet, der Alkohol abdestillirt und die rückständige Masse sofort mit Wasserdämpfen zu destilliren gesucht. Die Uebergangsprodukte wurden nach und nach in verschiedenen Vorlagen aufgefangen. Die erste Fraktion bestand aus einem dunkelen Oele, aus demselben schieden sich nach ungefähr einer Woche Krystalle ab, die, aus Alkohol krystallisirt, einen Schmelzpunkt von  $83^{\circ}$  zeigten, also unzersetztes Paranitrochlorbenzol waren. Das von den Krystallen abgegossene Oel wurde nach monatelangem Stehen nicht vollständig fest; es schieden sich aber während dieser langen Zeit längere und kürzere säulenförmige Krystalle ab, die denen des Nitroanisols ähnlich waren; dieselben wurden zwischen Fliesspapier abgepresst, in Alkohol gelöst und krystallisiren gelassen. Der Schmelzpunkt der zwischen Fliesspapier getrockneten Substanz lag bei  $45^{\circ}$ . Das zuerst mit Wasserdämpfen übergehende, dunkle, stark und unangenehm nach Heu riechende Oel ist somit weiter nichts als ein Gemisch von Paranitrochlorbenzol und Paranitroanisol. Die zweite und dritte Fraktion waren fest, dieselben bestanden ebenfalls aus Gemischen der beiden Körper; der Aether war hier aber nur in ganz unbedeutenden Mengen vorhanden. — Hieraus geht hervor, dass die Umsetzung des Nitrochlorbenzols durch Kochen mit Methylalkohol in Gegenwart von Kaliumhydroxyd nur langsam vor sich geht; dass aber eine Umsetzung stattfindet, wurde weiter noch durch die Anwesenheit von Chlorkalium in der wässrigen Lösung bewiesen.

Nach Beendigung der Destillation mit Wasserdämpfen hinterblieb in dem Kolben vorzüglich an den Wänden ein braungelber Körper; derselbe wurde in Eisessig gelöst, woraus er in gelben Nadeln anschoss, deren Schmelzpunkt gegen  $156^{\circ}$  liegt; es ist somit Dichlorazoxybenzol.

Durch den letzten Versuch ist somit dargethan, dass das Nitroanisol auch schon durch Kochen der zu seiner Bildung nöthigen Substanzen in offenen Gefässen erhalten werden kann, und dass sich bei der niedrigen Temperatur, nämlich beim Siedepunkte des Methylalkohols, besonders auch Dichlorazoxybenzol bildet.

## II. Behandlung des Paranitrochlorbenzols mit Aethylalkohol und Kaliumhydroxyd: Darstellung des Paranitrophenetols und des Dichlorazobenzols.

Acht Jahre nach der Darstellung des Nitroanisols durch Cahours gewann Fritsche <sup>1)</sup> zwei Nitrophenetole dadurch, dass er Phenol nitrirte [das Nitrationsgemisch des Phenols mit Wasser der Destillation unterworfen, lieferte die mit Wasserdämpfen flüchtige Nitrophensäure (Orthonitrophenol) und die im Kolben restirende, nichtflüchtige Isositrophenensäure (Paranitrophenol)], die getrennten Nitrophenole in die Silbersalze überführte und diese mit Jodäthyl umsetzte.

Das von Fritsche erhaltene Paranitrophenetol zeigte einen Schmelzpunkt von 57—58°.

Die Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Paranitrochlorbenzol wurde bereits studirt von Heumann <sup>2)</sup>, sowie von Laubheimer und Will <sup>3)</sup>; diese Forscher stellten ihre Versuche in offenen Gefässen an und erhielten Dichlorazoxybenzol.

Ich <sup>4)</sup> begann im Jahre 1879 damit, das Paranitrochlorbenzol mit Aethylalkohol und Kaliumhydroxyd in zugeschmolzenen Röhren zu behandeln und fand damals schon, dass sich bei einer Temperatur von 100 — 130°, vorzüglich dann, wenn der Röhreninhalt verdünnt ist, neben dem bei 156° schmelzenden Dichlorazoxybenzol noch ein Körper von weit niedrigerem Schmelzpunkte bildet, derselbe ist, wie später festgestellt wurde, das Nitrophenetol.

Durch viele Versuche, die ich in diesem Jahre ausgeführt habe, hat sich gezeigt, dass die Ausbeute an Paranitrophenetol nach der gegebenen Darstellungsmethode immer eine sehr geringe ist, und dass sie sich zur Herstellung grösserer Quantitäten des Aethers durchaus nicht eignet.

Man nimmt auch hier wiederum auf 1 g Nitrochlorbenzol 0.35 g Kaliumhydroxyd, löst letzteres in wenig Wasser und Alkohol und füllt darauf die Röhre bis zur Hälfte mit 90- bis 96-procentigem Alkohol, schmilzt sie zu und legt sie sofort in den auf 100 bis 200° erhitzten Ofen. Nach einigen Stunden ist die Reaktion vollständig beendigt. Erhitzt

<sup>1)</sup> Jahresberichte 1858, 407.

<sup>2)</sup> Diese Berichte V, 910.

<sup>3)</sup> Diese Berichte VIII, 1626.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XII, 767.

man die Röhren auf 150 bis 200°, so ist der Inhalt derselben fast schwarz gefärbt und zu einer schuppigen Krystallmasse erstarrt. Verjagt man von dem erhaltenen Röhreninhalte den Alkohol und laugt den Rückstand mit heissem Wasser aus, so liefert dasselbe, mit Salpetersäure angesäuert, durch Versetzen mit Höllensteinlösung einen starken Niederschlag von Chlorsilber. — Kocht man den in Wasser unlöslichen Rückstand mit Alkohol aus, so wird der Paranitrophenyläthyläther in Lösung gebracht; aus derselben scheidet sich beim Erkalten ein schwer löslicher Körper ab; man filtrirt die Mutterlaugen, die den Aether enthalten, davon ab und fällt denselben mit Wasser aus; darauf bringt man das Nitrophenetol in einen Destillirkolben, fügt Wasser hinzu und erhitzt. Mit den Wasserdämpfen geht nun der Aether meist als schmutziggelbe Masse über, die durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol, mit Wasser versetzt, vollständig rein weiss erhalten werden kann. — Das so dargestellte und gereinigte Paranitrophenetol krystallisirt in Form der bekannten, charakteristischen, dicken, kurzen Prismen und hat einen Schmelzpunkt von 59°.

Der beim Kochen des festen Röhreninhaltes mit Alkohol hinterbleibende Rückstand, sowie auch diejenige Masse, die sich beim Erkalten des Alkohols sofort ausscheidet, besteht aus Dichlorazobenzol,  $\text{ClH}_4\text{C}_6\text{.N} \equiv \text{N.C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ ; dasselbe ist das Hauptprodukt bei der beschriebenen Reaktion. Die Entstehung des Dichlorazobenzols ist hier leicht zu erklären. Bei der im Anfange stattfindenden Erwärmung der Röhre bildet sich zunächst das Dichlorazoxybenzol, das dann bei einer Temperatur von gegen 200° weiter zu Dichlorazobenzol reducirt wird.

Löst man den fast schwarz erscheinenden, mit Alkohol ausgekochten Rückstand in kochendem Eisessig, so hinterbleibt ein geringer, schwarzer, wohl aus Kohle bestehender Rückstand; aus dem gelben Filtrat aber scheiden sich beim Erkalten sehr schöne, lange, breite, goldgelbe Nadeln von Dichlorazobenzol aus, deren Schmelzpunkt bei 185° nach meinem Normalthermometer liegt; nur ein noch nicht vollständig gereinigtes Produkt schmolz gegen 183° (uncorrig.).

Die Darstellung dieses gechlorten Azokörpers in der beschriebenen Weise ist wohl zu empfehlen, denn sie führt schnell und bequem zum Ziele.

Es sei hier indessen erwähnt, dass das Dichlorazobenzol zuerst von Heumann<sup>1)</sup> erkannt wurde; derselbe stellte es durch Erhitzen des Dichlorazoxybenzols mit alkoholischer Kalilauge in einer Retorte dar. Beim Vertreiben des Alkohols stellte sich schliesslich eine heftige Reaktion ein, es destillirte Dichlorazobenzol und Chloranilin über, es entwickelte sich Ammoniak und der Rückstand in der Retorte ver-

<sup>1)</sup> Diese Berichte V, 1093.

kohlte. — Da der Schmelzpunkt des Parachloranilins als bei 64° liegend angegeben wird (jetzt nimmt man 70—71° an), so prüfte ich das von mir als Nebenprodukt gewonnene Paranitrophenetol sehr sorgfältig auf Chlor, es konnte aber keine Spur davon aufgefunden werden; somit ist an der Bildung des Aethers nach der angegebenen Methode kein Zweifel. Parachloranilin und Ammoniak konnten von mir niemals in dem Röhreninhalte nachgewiesen werden; die Reaktion ist also in den Röhren nicht so tiefgreifend als in der Retorte.

Schliesslich will ich hier noch bemerken, dass auch schon Swertschewsky<sup>1)</sup> im Jahre 1866 Dichlorazoxybenzol mit alkoholischer Kalilauge behandelt hat; derselbe meinte damals, es bilde sich „wahrscheinlich“ Dichlorhydrazobenzol. — Hieraus geht wohl mit Sicherheit hervor, dass Swertschewsky das Dichlorazobenzol zuerst unter Händen gehabt, aber nicht zuerst erkannt hat.

Freiburg i. Br., den 27. November 1881.

488. Eug. Bamberger: Ueber die Einwirkung von kohlensaurem Guanidin auf Phenylsenföl bei Gegenwart von Wasser (zur Lehre von der Katalyse).

II. Mittheilung.

(Eingegangen am 29. November.)

Die Ausbeute bei der früher<sup>2)</sup> beschriebenen Darstellungsweise des Phenylguanilsulfocarbons wird um 15—20 pCt. erhöht, wenn man das Gemenge von Phenylsenföl und Guanidincarbonat mit absolutem Alkohol verdünnt; in diesem Fall wird — was sonst nicht geschieht — beinahe die gesammte Menge des kohlensauren Salzes zur Reaktion verbraucht.

Ist der Alkohol jedoch nicht völlig wasserfrei, so sind den beim Erkalten anschliessenden Prismen des Guanilphenylsulfocarbons silberglänzende Tafeln beigemischt, welche Eigenschaften und Zusammensetzung des zweifach phenylirten Schwefelharntoffs<sup>3)</sup> besitzen.

	Berechnet	Gefunden
C	68.42	68.10 pCt.
S	14.03	13.91 -
N	12.28	11.34 -
H	5.27	5.76 -

<sup>1)</sup> Zeitschrift für Chemie N. F. IV, 497.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIII, 1580 u. ff.

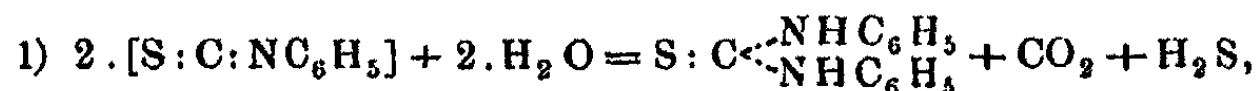
<sup>3)</sup> Ich fand übrigens den Schmelzpunkt dieses Sulfocarbanilids als auch anderer, anders dargestellter reiner Proben gleich 153°, so dass ich die Richtigkeit der Angaben 140 und 144—145° bezweifeln muss.



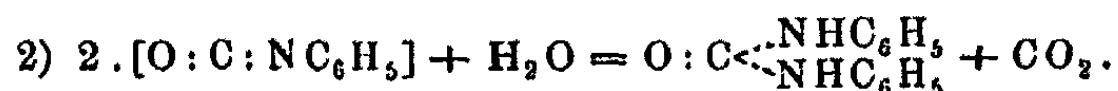
Die Bildung der Tafeln ist von Kohlensäure- und Schwefelwasserstoffentwicklung begleitet. Je reicher der Alkohol an Wasser, desto mehr herrscht Sulfocarbanilid in dem Krystallgemenge vor; sinkt der Alkoholgehalt unter 68 pCt., so entsteht nur dieses.

Dasselbe Resultat, ausschliessliche Bildung von Sulfocarbanilid, erzielt man beim Erhitzen von Phenylsenföl und Guanidincarbonat mit reinem Wasser; S ber. 14.03 pCt., gef. 14.21 pCt.

Wie man sieht, erleidet das Phenylsenföl bei Gegenwart von kohlensaurem Guanidin eine Zersetzung durch Wasser resp. wässrigen Alkohol:



ähnlich derjenigen, welche die analog constituirten Cyansäureäther durch Wasser allein erleiden:



Da das Guanidinsalz im Wesentlichen bei der Reaktion unbetheilig bleibt (s. unten) und lediglich durch seine Gegenwart zu wirken scheint, ist man versucht, ihm die Rolle einer Kontaksubstanz zuzuschreiben.

Ich habe nun zur Beantwortung der Frage: „welche Arbeit leistet das kohlensaure Guanidin bei der Wasserzersetzung des Phenylsenföls?“ Folgendes festgestellt:

I. Guanylphenylsulfoharnstoff bildet, mit Phenylsenföl und Wasser gekocht, unter gleichzeitiger Entwicklung von Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und wenig Ammoniak Diphenylsulfoharnstoff:

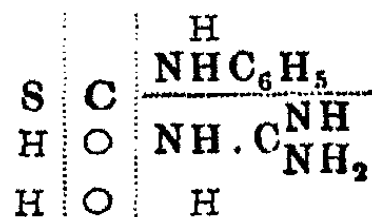
	Berechnet	Gefunden
S	14.03	14.1 pCt.
N	12.28	12.69 -

II. Dieselbe Zersetzung findet statt bei Anwendung eines geringeren als 75 procentigen Alkohols:

	Berechnet	Gefunden
S	14.03	14.25 pCt.

III. Guanylphenylsulfoharnstoff erfährt beim Kochen mit Wasser zwei nebeneinander verlaufende Spaltungen <sup>1)</sup>, welche längere Zeit als die unter I und II angeführten erfordern:

A. In Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Anilin und Guanidin,



<sup>1)</sup> Deren einzelne Produkte isolirt wurden.

Um der Zerlegung des abgespaltenen Guanidins in Kohlensäure und Ammoniak vorzubeugen, geschah die Zersetzung im Kohlensäurestrom, da kohlen-saures Guanidin dem siedenden Wasser widersteht.

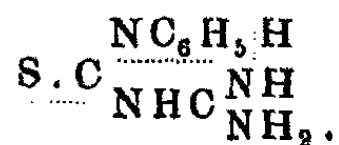
Kohlensaures Guanidin.

	Berechnet	Gefunden
CO <sub>2</sub>	24.44	24.53 pCt.

Guanidin-Chloroplatinat.

	Berechnet	Gefunden
Pt	34.3	34.63 pCt.

B. In die Componenten, aus welchen er aufgebaut ist, Guanidin und Phenylsenföl,



Würde neben dieser Spaltung nicht zugleich die unter A aufgeführte stattfinden, so — nehme ich an — würde ein Gleichgewichtszustand, ein Nebeneinanderbestehen von Guanylphenylsulfoharnstoff neben seinen Componenten, Senföl und Guanidin, eintreten, indem in der Zeiteinheit dieselbe Menge des Harnstoffs sich zerlegt, welche sich bildet. Durch Spaltung A wird jedoch zur Fixirung des der Spaltung B entstammenden Senföls Anilin geliefert; daher verläuft letztere vollständig in einem Sinne (Senföl und Guanidin) zu Ende.

Als Endprodukte der Zersetzung des Guanylphenylsulfoharnstoffs durch Wasser treten daher auf: Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Guanidin und Sulfo-carbanilid<sup>1)</sup>; in Folge partieller Guanidinzersetzung, welche auch durch Einleiten von Kohlensäure nicht ganz verhindert wird, Ammoniak<sup>2)</sup>.

IV. Von dem angewandten Guanidincarbonat bleibt der grösste Theil intakt zurück (bei 3 Th. Senföl und 2 Th. Carbonat und 68—95 pCt. Alkohol 75—80 pCt.). Eine gegebene Menge desselben verwandelte alles Phenylsenföl — wieviel man auch zusetzte<sup>3)</sup> — in Diphenylsulfoharnstoff.

V. Das aus dem Phenylsenföl erzeugte Sulfo-carbanilid betrug annähernd die durch Gleichung<sup>4)</sup> (s. oben) geforderte Menge; nicht vollständig wohl deshalb, weil sich beim Kochen etwas Senföl verflüchtigt.

<sup>1)</sup> Auch dies wurde analysirt. S ber. 14.03 pCt., gef. 14.2 pCt.

<sup>2)</sup> Bisweilen auch Rhodanwasserstoffsäure, was auf eine dritte Spaltung hindeutet.

<sup>3)</sup> Die grösste Menge, welche ich anwandte, war 47.5 g Senföl auf 8 g Carbonat und circa 400 ccm Wasser.

<sup>4)</sup> Ich habe die Bildung von Monophenylsulfoharnstoff, welche man erwarten sollte, nicht constatiren können. Das kochende, wässrige Filtrat vom Sulfo-carbanilid (welches zunächst zur Entfernung von Guanidincarbonat mit kaltem Wasser

Auf Grund der unter I—V angeführten Thatsachen deute ich die Zersetzung des Phenylsenföls durch Wasser (resp. wässrigen Alkohol) bei Gegenwart von kohlen saurem Guanidin folgendermaassen:

Durch Addition von Phenylsenföl zum Guanidin resultirt zunächst

Guanylphenylsulfoharnstoff, S:  $\text{C} \begin{array}{l} \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \text{NH}(\text{C} \begin{array}{l} \text{NH} \\ \text{NH}_2 \end{array}) \end{array}$ ; dieser, welcher ja

durch kochendes Wasser langsam die Spaltung A in  $(\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S} +)$  Anilin und Guanidin erleidet, erleidet dieselbe gleich im Augenblick seines Entstehens unter dem Einfluss des zugleich anwesenden Phenylsenföls, indem dieses die Spaltungsprodukte fixirt<sup>1)</sup>, und zwar das Anilin, um damit Sulfo-carbanilid, das Guanidin, um damit den ursprünglich vorhandenen Guanylphenylsulfoharnstoff aufzubauen; letzterer erleidet wiederum die Spaltung A unter der Einwirkung neuer Quantitäten Phenylsenföl; daher abermalige Bildung von Sulfo-carbanilid und abermalige Regeneration von Guanylphenylsulfoharnstoff; dies zwischen Abbau und Aufbau des Guanylphenylsulfoharnstoffmolecöls wechselnde Spiel wiederholt sich bis zum Verschwinden des Phenylsenföls<sup>2)</sup>. Man sieht: in Folge der stetigen Regeneration des Guanylphenylsulfoharnstoffs müsste eine gegebene Menge kohlen saures Guanidin im Stande sein, unendliche Mengen Phenylsenföl in Sulfo-carbanilid umzuwandeln; da sich aber stets ein geringer Theil des regenerirten freien Guanidins dem Senföl entzieht und sich zu Kohlensäure und Ammoniak zersetzt, so gewinnt man nicht die ganze Menge des angewandten Guanidircarbonats wieder; der bei der Reaktion zersetzte Theil ist jedoch nicht gross, weil Guanidircarbonat und Phenylsenföl in kochendem Wasser nur langsam aufeinander wirken.

ausgewaschen wurde) lieferte einen nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Aether und Wasser in weissen, zu Büscheln gruppirten Nadeln krystallisirenden Körper, welcher von ammoniakalischer Silberlösung augenblicklich entschweifelt wurde. Sein Schmelzpunkt lag jedoch mehr als  $40^\circ$  höher als der des Monophenylsulfoharnstoffs.

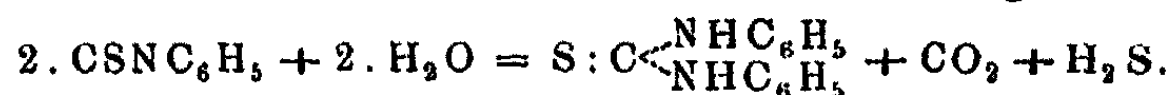
<sup>1)</sup> Ebenso wie Phenylsenföl beschleunigen auch Säuren die Zersetzung des Guanylphenylsulfoharnstoffs durch Wasser, weil auch sie die abgespaltenen Basen, Anilin und Guanidin, fixiren; kocht man ersteren mit Salz- oder Schwefelsäure, so ist nach kurzer Zeit sämmtlicher Schwefel in Form von Schwefelwasserstoff entfernt und in der Flüssigkeit Anilin- und Ammoniaksalz befindlich (letzteres, weil sich Guanidinsalze beim Kochen mit Säuren in Ammoniaksalze umwandeln). So erklärt sich die in der ersten Mittheilung angegebene Thatsache, dass die wässrigen Salzlösungen des Guanylphenylsulfoharnstoffs beim Erwärmen Schwefelwasserstoff entwickeln.

<sup>2)</sup> Der Einfluss der Spaltung B auf den Bildungsprocess des Sulfo-carbanilids ist, um unnöthige Complication zu vermeiden, unerwähnt geblieben; einfache Uebersetzung zeigt, dass derselbe die gegebenen Erklärungen nicht beeinträchtigt.

Nach dem Gesagten ist begreiflich, warum bei der Zersetzung von Phenylsenföl durch Guanidincarbonat und stark verdünnten Alkohol die Isolirung des (intermediär gebildeten) Guanylphenylsulfoharnstoffs nicht gelingt; derselbe erliegt im Entstehungszustand dem gemeinsam zersetzenden Einfluss des Wassers und des Senföls. Diese Isolirung gelingt jedoch bei Anwendung stärkeren (95—83 pCt.) Alkohols, weil — abgesehen, dass unter Umständen die Wassermenge unzureichend — die Spaltung A desto mehr Zeit erfordert, je hochgradiger der Alkohol; es wird daher bereits alles Senföl verbraucht sein, wenn noch Guanylphenylsulfoharnstoff intakt ist. Ist der Alkohol absolut, so bildet sich gar kein Diphenylsulfoharnstoff, weil zu seiner Bildung Wasser erforderlich ist.

Man erkennt: Das kohlen-saure Guanidin spielt bei der Wasserzersetzung des Phenylsenföls eine ähnliche Rolle wie die Schwefelsäure im William-son'schen Aetherprocess; die stets sich wiederholende Regeneration eines Körpers erklärt in beiden Fällen seine Fähigkeit, beliebige Quantitäten eines andern zu zersetzen.

Beiläufig sei hier einer Beobachtung gedacht, über welche ich nichts verzeichnet finde. Phenylsenföl zerlegt sich mit kochendem Wasser bei Anwesenheit von Alkalien nach der Gleichung:



Daher scheiden sich beim Kochen von Phenylsenföl mit Kalilauge (schon nach 15—20 Minuten) die silberglänzenden Blätter des Sulfo-carbanilids ab. S ber. 14.03 pCt., gef. 13.81 pCt. Die Ausbeute ist theoretisch.

Zum Schluss will ich erwähnen, dass die oben entwickelten Zersetzungs Vorgänge nicht die einzigen sind; beim Kochen von kohlen-saurem Guanidin, Phenylsenföl und Alkohol (ebenso aus Guanylphenylsulfoharnstoff, Senföl und Alkohol) entsteht ausserdem ein in grossen, glasglänzenden Prismen krystallisirender, bei etwa 34° schmelzender Körper von sauren Eigenschaften. Seiner Bildung muss man wohl das beim Erwärmen von Guanidincarbonat, Senföl und Alkohol nie fehlende Auftreten von Mercaptan zuschreiben.

Ich werde gelegentlich über diese Säure berichten.

## 489. Eug. Bamberger und Jul. Philipp: Ueber Verbindungen von Arsen und Jod.

(Eingegangen am 29. November.)

Arsentrijodid  $AsJ_3$ .

Für die Darstellung des Arsentrijodids, der einzigen, bisher bekannten Verbindung von Arsen mit Jod, sind zahlreiche Vorschriften von Meurer, Hautefeuille, Wiggers, Goepel, Nicklès u. A. gegeben worden. Die Mehrzahl derselben ist mehr oder weniger umständlich und erscheint zur Erzielung von absolut reinem Jodarsen wenig geeignet; dies mag die Ursache sein, dass die geringe Anzahl der vorliegenden Analysen an Schärfe zu wünschen übrig lässt. Wir haben nach der von Nicklès angegebenen einfachen Methode — Arsen und Jod in äquivalentem Verhältniss werden mit Schwefelkohlenstoff am Rückflusskühler bis zum Verschwinden der durch Jod erzeugten Farbe erhitzt, die Lösung wird alsdann bis zur Krystallisation verdunstet — Arsentrijodid dargestellt und dasselbe nach einmaligem Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff in reinem Zustande erhalten.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
J	83.55	83,46	83.63 pCt.

Den bekannten Eigenschaften des Arsentrijodids ist hinzuzufügen, dass es in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln (Schwefelkohlenstoff, Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform) leicht löslich, in Salzsäure dagegen schwerlöslich ist, dass es ferner an der Luft erhitzt mit Flammerscheinung zu arseniger Säure verbrennt. Die grosse Neigung des Arsentrijodids, sich durch Aufnahme von Sauerstoff und Ausscheidung von Jod in arsenige Säure zu verwandeln, welche sich schon bei längerem Aufbewahren des Präparats in der Kälte durch Entweichen kleiner Mengen Jod zu erkennen giebt, gelangt schön zur Anschauung, wenn man dasselbe in einem Kugelrohr, durch welches ein Strom getrockneten Sauerstoffgases geleitet wird, bis zum Sieden erhitzt; es erfolgt Verbrennung mit prächtig violett gefärbter Flamme, welche bis zur vollständig erfolgten Zersetzung anhält und bei gut geleiteter Operation findet man die Wandungen der Kugel mit weisser arseniger Säure bedeckt, während am hinteren Röhrenende das deplacirte Jod in schwarzen Prismen sich abgesetzt hat.

Der leichten Zersetzbarkeit des Jodarsens durch Sauerstoff (Schwefel wirkt in ganz ähnlicher Weise) steht eine immerhin bemerkenswerthe Beständigkeit desselben gegen den Einfluss anderer Reagentien gegenüber. Das roth gefärbte Arsentrijodid löst sich in Wasser zu einer farblosen Flüssigkeit und wird aus dieser Lösung,

welche unzweifelhaft Jodwasserstoff und arsenige Säure enthält, durch Verdunsten des Wassers in unveränderter Gestalt und ohne bemerkbaren Verlust an Jod wieder erhalten. Diese Unveränderlichkeit durch Wasser einerseits, sowie die Beständigkeit gegen Salzsäure und geringe Löslichkeit in letzterer andererseits ermöglichen sogar eine leichte Darstellung des Arsenijodids durch Fällung aus wässriger Lösung. Wenn man eine heisse salzsaure Lösung von arseniger Säure mit concentrirter Jodkaliumlösung versetzt, scheidet sich das Trijodid als gelbrothes Krystallpulver ab und ist, nachdem dasselbe solange mit Salzsäure von 1.12 Volum Gewicht ausgewaschen, bis das Waschwasser nach dem Verdunsten keinen Rückstand von Chlorkalium hinterlässt, chemisch rein. Aus der erkalteten Lösung krystallisirt noch ein grosser Theil in dunkler gefärbten hexagonalen Tafeln aus.

	Berechnet	Gefunden
J	83.55	83.45 pCt.
As	16.45	16.42 -

(Mittel aus 5 Versuchen; deren extreme Werthe 16.4—16.45.)

Man erhält nach dieser Methode 85 pCt. der theoretischen Menge; die fehlenden 15 pCt. kann man dem Filtrate durch Aether entziehen.

Jodarsen absorbiert bedeutende Mengen trockenen Ammoniakgases und färbt sich dabei weiss; leitet man Ammoniak durch die rothbraune Lösung des Jodids in Aether oder Benzol, so entfärbt sich diese und ein voluminöser, weisser Niederschlag fällt aus; derselbe enthält 71.87 pCt. Jod (Mittel aus 2 Versuchen); die Formel  $2AsJ_3 + 9NH_3$  verlangt 71.48 pCt.

Erhitzt man Jodarsen (oder auch ein Gemenge der Componenten) mit Alkohol auf  $150^\circ$ , so bildet sich Jodäthyl; die zugleich abgeschiedene arsenige Säure tritt dabei in silberglänzenden, weissen Täfelchen — wie es scheint, pseudomorph nach dem Trijodid — auf.

#### Arsenbijodid $AsJ_2$ .

Während durch die Arbeiten Corenwinders<sup>1)</sup> das Bijodid des Phosphors, durch diejenigen von Schneider<sup>2)</sup> das Bichlorid des Wismuths bekannt geworden, durch die von Weber<sup>3)</sup> die Existenz der entsprechenden Brom- und Jodverbindungen des Wismuths wahrscheinlich gemacht ist, fehlten bisher Untersuchungen über die analogen Verbindungen des Arsens mit Halogenen.

Wir versuchten, das Bijodid des Arsens (in ähnlicher Weise, wie Corenwinder den Zweifach-Jodphosphor erhalten hat) durch Er-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Phys. LXXVIII, 76.

<sup>2)</sup> Pogg. Ann. XCVI, 130

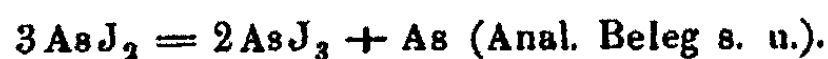
<sup>3)</sup> Pogg. Ann. CVII, 596

hitzen einer Schwefelkohlenstofflösung des Trijodids mit gepulvertem Arsen zu breiten und beobachteten in der That, wenn die Temperatur bis auf 150° gesteigert wurde, in der erkalteten Röhre neben unverändert ausgeschiedenem Trijodid eine grosse Anzahl prismatischer Krystalle, welche alle nachher zu erwähnenden Eigenschaften des Bijodids besitzen. Zur vollständigen Umwandlung des Trijodids scheint jedoch höhere Temperatur und vor Allem ein sehr lange fortgesetztes Erhitzen erforderlich zu sein; selbst bei 120stündigem Erhitzen auf 190° blieb ein ziemlich bedeutender Theil unzersetzt.

Anfallend leicht lässt sich dagegen Arsenbijodid auf trockenem Wege darstellen. Man schmilzt ein gepulvertes Gemenge von 1 Theil Arsen und 2 Theilen Jod längere Zeit (7—8 Stunden) im zugeschmolzenem Rohr bei einer Temperatur von 230° und erhitzt das erkaltete Rohr noch einmal in senkrechter Stellung auf 150°; während der letzteren Operation sammelt sich überschüssiges Arsen, welches vorher durch die ganze Masse vertheilt war, am Boden an. Es genügt schon, das obige Gemenge in einem mittelst eines Korkes locker verschlossenen Reagenzglase zusammenzuschmelzen und die Schmelze wenige Minuten in lebhaftem Sieden zu erhalten; nur ist das erhaltene Produkt, da der Sauerstoff nicht vollständig ausgeschlossen, zum kleinen Theil oxydirt, was sich bei der Analyse durch geringeren Gehalt an Jod und Arsen, deren gegenseitiges Verhältniss jedoch der Theorie entspricht, zu erkennen giebt.

Die Reaktionsmasse, von schön dunkel kirschrother Farbe, ist strablig krystallinisch; die Höhlungen sind oft von langen Nadeln durchsetzt. Die Verbindung ist ausserordentlich leicht oxydirbar; schon nach kurzem Liegen an der Luft hat sie ihre schön rothe Farbe eingebüsst. Sie ist löslich in Schwefelkohlenstoff, Alkohol, Aether, Chloroform; die Lösungen, noch leichter oxydirbar, als die trockne Masse, dunkeln an der Luft in Folge der Bildung des Trijodids; dampft man eine solche Lösung bei Luftzutritt ein, so enthält der Rückstand keine Spur des Bijodids mehr. Diese ungemein ausgeprägte Oxydationsfähigkeit mag wohl die Ursache sein, warum die Verbindung bisher übersehen ist.

Unter dem Einflusse des Wassers schwärzt sich Zweifach-Jodarsen, in der Hitze sofort, in der Kälte nach einiger Zeit; alkalische Flüssigkeiten beschleunigen die Schwärzung wesentlich. Die Verbindung zersetzt sich hierbei in Arsen, welches als schwarzes Pulver zurückbleibt und in Dreifach-Jodarsen, entsprechend der Gleichung:



Durch diese Schwärzung unterscheidet sich das Bijodid in charakteristischer Weise von dem Trijodid; das Letztere wird nach Zusatz von kaltem Wasser sofort in Folge von Abscheidung von arseniger

Säure weiss, während ersteres längere Zeit die rothe Farbe unverändert behält und alsdann allmählich geschwärzt wird, ohne dass eine Abscheidung von arseniger Säure bemerkbar ist.

Löst man gepulvertes Zweifach-Jodarsen in der Kälte in absolutem Alkohol, so scheidet sich auf Zusatz von Wasser das Arsen (?) in rothbraunen, sich schnell absetzenden Flocken aus.

Zum Zwecke der Analyse wurde ein der Mitte der erkalteten Schmelze entnommenes Stück so schnell wie möglich (ohne vorher gepulvert zu werden) abgewogen und durch Kochen mit einer Lösung von Natriumcarbonat zersetzt. Das zurückbleibende Arsen wurde auf einem gewogenen Filtrum gesammelt, die Menge desjenigen Arsens, welche als arsenige Säure in Lösung gegangen, durch Titriren mittelst Jodlösung ermittelt; das Jod wurde in einer zweiten Portion in üblicher Weise in Form von Jodsilber abgeschieden und gewogen.

	Berechnet	Gefunden
As	22.8	22.53

(Mittel aus 5 nur wenig von einander differirenden Versuchen.)

	Berechnet	Gefunden
J	77.2	76.62

(Mittel aus 5 Versuchen; die extremen Werthe sind 75.8 und 77.6.)

Die Differenzen zwischen den berechneten und gefundenen Zahlen dürfen in Anbetracht der rapiden Oxydirbarkeit der Substanz (die Mehrzahl der analysirten Präparate war durch Schmelzen im lose geschlossenen Reagenzglase dargestellt) nicht Wunder nehmen. Die durch Wasserzersetzung abgeschiedenen und auf gewogenem Filtrum gesammelten Arsenmengen betragen, im Einklang hiermit, niemals soviel, als die oben gegebene Gleichung fordert; es schwanken diese Arsenmengen von 2.8—4.63 pCt., während der Theorie 7.59 pCt. entsprechen. Auf dieses Resultat ist ohne Zweifel auch die leichte Oxydirbarkeit des ausgeschiedenen fein vertheilten Arsens beim Kochen mit alkalischen Flüssigkeiten von Einfluss gewesen; selbstverständlich wird hierdurch die Genauigkeit des Gesamtergebnisses der Arsenbestimmung nicht beeinträchtigt. Um jedoch die Richtigkeit der angeführten Gleichung auch analytisch zu begründen, haben wir in einem Falle das Arsenbijodid, welches mit besonderer Vorsicht im zugeschmolzenen Rohr dargestellt war durch kaltes Wasser zersetzt und in der That eine der theoretischen Zahl (7.59) sehr nahe liegende, 7.38 als Procentzahl des ausgeschiedenen Arsens erhalten. Beachtenswerth ist, dass das Arsen bei dieser Behandlungsweise stets etwas Jod zurückhält, welches ihm nach dem Wägen durch Auskochen mit Natriumcarbonat entzogen werden muss.

Um jeden Zweifel an der chemischen Individualität des Zweifach-Jodarsens auszuschliessen, haben wir die Schmelze in verschlossenen



Gefässen aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt und die nach dem Erkalten der Lösung anschliessenden Prismen analysirt, nachdem dieselben nach Abgiessen des Schwefelkohlenstoffs im Kohlensäure-Strom getrocknet waren. Da die aus Lösungen gewonnenen Krystalle sich noch schneller oxydiren (stumpf und hellgelb werden), als die der geschmolzenen Masse, so waren auch die hier erhaltenen analytischen Daten nur approximativ.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
As	22.8	22.57	22.19 pCt.
J <sub>2</sub>	77.2	76.56	75.85 -

Herr Dr. Arzruni hatte die Freundlichkeit, die aus Schwefelkohlenstoff erhaltenen Krystalle zu messen und theilte uns die erhaltenen Resultate mit folgenden Worten mit:

„Dünnp Prismatische, in eine Spitze auslaufende, zerbrechliche, durchsichtige Krystalle von kirschrother Farbe, welche an der Luft sich trüben und eine ziegelrothe Färbung annehmen. Im Innern sind die Krystalle hohl, wobei der Hohlraum der Länge der Prismen nach verläuft und vollkommen deren Umrisse besitzt. Demnach sind die Krystalle Röhren ohne Endflächen, da die Spitzen beim Herausnehmen aus der Lösung durchweg abbrechen. Die Messungen mussten sich auf die Bestimmung des Prismenwinkels beschränken, da die Fläche, welche beim Abbrechen der Spitze entsteht, lediglich eine Bruch- keine Spaltfläche ist. Eine Spaltbarkeit ist überhaupt nicht beobachtet worden.“

„Die Messungen, an zwei Krystallen ausgeführt, sind als approximative anzusehen wegen des schwachen Glanzes der Flächen. Es wurde dabei mit dem verkleinernden Fernrohr des Websky'schen Goniometers und der Beleuchtungslinse operirt. Zwei Messungsreihen ergaben für  $(110):(\bar{1}\bar{1}0)$   $98^{\circ} 38'$  respektive  $98^{\circ} 24'$ . In Anbetracht der Ungenauigkeit der Resultate und der  $30'$  erreichenden Schwankungen darf der Winkel wohl  $= 98^{\circ} 30'$  angenommen werden.“

„Nach A. E. Nordenskjölds Messungen<sup>1)</sup> ist die dem Arsenjodür entsprechende Phosphorverbindung asymmetrisch krystallisirt; unter den von ihm beobachteten Winkeln finden sich zwei, welche sich vielleicht mit demjenigen von  $98^{\circ} 30'$  beim Arsenbijodid beobachteten identificiren lassen würden, der eine ist  $(100).(010) = 97^{\circ} 33'$ , der andere  $(100).(00\bar{1}) = 95^{\circ} 46'$ . Es sind jedoch Werthe, wie sie auch bei einander vollkommen fernstehenden Substanzen angetroffen werden können. Eine eventuelle krystallographische Uebereinstimmung zwischen beiden Körpern würde erst dann zu prüfen sein, wenn vom Arsenbijodid Krystalle vorlägen, welche mehr als eine Zone gonio-

<sup>1)</sup> C. Rammelsberg, Krystallogr.-Physikalische Chemie, I. 97 (1881).

metrisch zu bestimmen gestatten würden. Die von vorn herein so wahrscheinliche Isomorphie der beiden analog zusammengesetzten Verbindungen muss daher als vorläufig offene Frage angesehen werden.“

Wir sind mit der Darstellung ähnlicher Verbindungen von dreiwertigen Elementen mit Halogenen beschäftigt. <sup>1)</sup>

Berlin. Anorg. Lab. d. techn. Hochschule.

#### 490. Aimé Pictet: Ueberführung der Fumarsäure in Maleinsäure.

(Eingegangen am 25. November; vorgelesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Maleinsäure geht bekanntlich mit grosser Leichtigkeit in ihr Isomeres, die Fumarsäure, über; man besass aber bis jetzt kein Mittel, die Umwandlung in entgegengesetztem Sinne zu bewirken. Es war daher sehr wünschenswerth, ein Verfahren zu finden, welches ermöglicht hätte, die Fumarsäure, welche das Hauptprodukt der trockenen Destillation der Aepfelsäure (70 pCt.) bildet, in die dabei in viel geringerer Menge (20 pCt.) entstehende Maleinsäure überzuführen. Folgende Beobachtung zeigt nun einen Weg, um dieses Ziel auf indirekte Weise zu erreichen.

Wird Fumarsäure mit viel Wasser bei 150—200° erhitzt, so verwandelt sie sich, nach der Angabe von Jungfleisch <sup>2)</sup>, in Aepfelsäure. Ich habe den Versuch wiederholt und beobachtet, dass diese Aepfelsäure, wie die natürliche Linksäpfelsäure, sich bei der trockenen Destillation in Maleinsäureanhydrid und Fumarsäure zerlegt. Man kann also auf diese Weise den ganzen Rückstand von Fumarsäure, welcher bei der Destillation der natürlichen Aepfelsäure zurückbleibt, durch wiederholte Behandlung mit Wasser und Destillation vollständig in Maleinsäure überführen.

Die Aepfelsäure aus Fumarsäure bleibt nach Eindampfen der klaren, kaum gelblichen wässerigen Lösung als ein dicker Syrup zurück, welcher im Exsiccator bald fest wird. Sie ist optisch inaktiv, an feuchter Luft nicht zerfliesslich, und krystallisirt viel leichter als die gewöhnliche Linksäpfelsäure. Sie schmilzt bei 105—108°; höher erhitzt zersetzt sie sich bei ungefähr 135°, und liefert Maleinsäureanhydrid und Wasser, welche überdestilliren, während Fumarsäure in der Retorte zurückbleibt. Die aus dem Anhydrid erhaltene Maleinsäure besitzt alle Eigenschaften der Säure aus Linksäpfelsäure. Das Verhältniss der Ausbeuten der beiden isomeren Säuren scheint das-

<sup>1)</sup> Ich beabsichtige, die Einwirkung des Arsenjodürs auf organische Verbindungen zu studiren. Bamberger.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XII, 870.

selbe zu sein wie bei der trockenen Destillation der gewöhnlichen Aepfelsäure.

Diese Eigenschaften der so gewonnenen inaktiven Aepfelsäure beweisen ihre Identität mit der, welche Pasteur<sup>1)</sup> aus inaktiver Asparaginsäure und Kekulé<sup>2)</sup> aus Monobrombernsteinsäure erhielten; sie ist dagegen von der, welche Loidl<sup>3)</sup> durch Erhitzen der Fumarsäure mit Natriumhydroxyd bei 100° darstellte, verschieden. Es ist in der That höchst wahrscheinlich, dass zwei Modifikationen der inaktiven Aepfelsäure, entsprechend der Traubensäure und der inaktiven Weinsäure, existiren müssen.

Ein Versuch, die beschriebene Säure mittelst Cinchonin in Rechts- und Linksäpfelsäure zu spalten, gab ein negatives Resultat. Durch fraktionirte Krystallisation war es nicht möglich, zwei verschiedene Körper abzuscheiden; die wässrige Lösung lieferte beim Eindampfen nur ein und dasselbe Cinchoninsalz, welches bei 135—140° schmolz, in wässriger Lösung das Drehungsvermögen

$$[\alpha]_D = +141.03 \text{ bis } 145.22 \text{ (c = 2.24 bis 3.3)}$$

besass, und nach Zersetzung durch Ammoniak inaktive Aepfelsäure regenerirte.

Genf, Universitätslaboratorium, den 21. November 1881.

#### 491. G. Lunge: Ueber die Gefrierpunkte von Schwefelsäuren verschiedener Concentration.

(Eingegangen am 2. December.)

Nach Marignac schmilzt reine Schwefelsäure,  $\text{SO}_4\text{H}_2$  (gewöhnlich als Monohydrat bezeichnet) bei  $+10.5^\circ$ ; die stärkste, durch Abdampfen oder Kochen erhaltene Säure, welche 98—99 procentiges Monohydrat enthält (solche Säure gelingt es nur sehr selten durch Abdampfen darzustellen), soll Krystalle des Monohydrats beim Abkühlen unter  $0^\circ$  abscheiden, jedoch meist weit unter diesen Punkt abgekühlt werden können, ehe irgend eine Abscheidung eintritt. Allgemein bekannt ist es, dass die gewöhnliche stärkste Schwefelsäure des Handels, von 66° Baumé, welche 95—96 pCt. Monohydrat enthält, selbst bei sehr starker Abkühlung durch eine Kältemischung nicht zum Gefrieren gebracht werden kann. Dagegen krystallisirt wiederum das sog. zweite Hydrat,  $\text{SO}_4\text{H}_2, \text{H}_2\text{O}$ , bei  $+8^\circ$  und diese Erscheinung wird oft genug in der Praxis wahrgenommen. Säuren, welche sich dieser Zusammensetzung nähern (das zweite Hydrat enthält 84.5 pCt.  $\text{SO}_4\text{H}_2$  und hat ein Volumgewicht von 1.778 = 63.2° Baumé), können im

<sup>1)</sup> Ann. Chim. Phys. [8] 34, p. 47.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 180, 24.

<sup>3)</sup> Diese Berichte IX, 925 und XI, 1244.

Winter, dem Froste ausgesetzt, die Ballons sprengen. Bekanntlich bewirken schon geringe Beimengungen fremder Körper, hier also einerseits Wasser, andererseits stärkere Säure, oft erhebliche Erniedrigungen von Gefrierpunkten, und es schien daher von Interesse, dieselben für Schwefelsäuren von verschiedener Stärke durch den Versuch festzustellen.

Die betreffenden Versuche habe ich (mit freundlicher Assistenz von Hrn. R. Schock) in einer Kältemischung aus 3 Theilen Eis und einem Theile Kochsalz angestellt, in welcher das Thermometer auf  $-20^{\circ}$  sank.

Die erste Ausscheidung von Krystallen erforderte meist längere Abkühlung; wenn sie aber einmal eingetreten war, so erfolgte sie viel leichter und stets bei derselben Temperatur, auch wenn die Krystalle vorher durch Erwärmen auf  $30^{\circ}$  vollständig geschmolzen worden waren. Als Gefrierpunkt wurde die Temperatur angesehen, bei der in mehrfach wiederholten Versuchen die ersten Krystalle auftraten. Während, mit Ausnahme des ersten Males, diese Temperatur in fast allen Fällen constant war, liess sich der Schmelzpunkt der Krystalle mehrfach nicht genau feststellen, da das Thermometer in regelmässigem Steigen blieb; wo derselbe also höher als der Gefrierpunkt ist, kann man den beobachteten Zahlen nicht dieselbe Genauigkeit beimessen.

Das Thermometer war natürlich corrigirt; die Volumgewichte wurden mittelst einer Mohr-Westphal'schen Waage bestimmt und für  $15^{\circ}$  corrigirt, letzteres nach einer Tabelle, welche auf Grund von (noch nicht veröffentlichten) Versuchen von Schaeppi berechnet worden war. Die Baumé-Grade wurden nach dem rationellen Araeometer  $\left(d = \frac{144.3}{144.3 - n}\right)$  daraus berechnet. Die Resultate waren folgende:

Spec. Gewicht bei $15^{\circ}$	Grad Baumé	Gefrierpunkt	Schmelzpunkt
1.671	58	flüssig bei $-20^{\circ}$	—
1.691	59	-	—
1.712	60.05	-	—
1.727	60.75	$-7.5^{\circ}$	$-7.5^{\circ}$
1.732	61.0	$-8.5$	$-8.5$
1.749	61.8	$-0.2$	$+4.5$
1.767	62.65	$+1.6$	$+6.5$
1.790	63.75	$+4.5$	$+8.0$
1.807	64.45	$-9.0^1)$	$-6.0$
1.822	65.15	flüssig bei $-20^{\circ}$	—
1.842	66	-	—

<sup>1)</sup> In diesen Falle schwankten die verschiedenen Beobachtungen des Gefrierpunktes stark, zwischen  $-12$  und  $-6^{\circ}$ .

Zürich, technisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

**492. Eug. Bamberger: Ueber Verbindungen aus Phenylsenfölen und Säureamiden.**

(Eingegangen am 2. December.)

Ich gebe nachfolgende kurze Notiz, weil ich in nächster Zeit voraussichtlich an der Fortsetzung der begonnenen Untersuchung verhindert sein werde; sobald dieselbe wieder aufgenommen sein wird, soll eine ausführlichere Mittheilung nachfolgen.

Wenn man Phenylsenfölen einige Stunden mit Alkohol und Säureamiden am Rückflusskühler kocht [oder auch längere Zeit (1—2 Monat) bei Zimmertemperatur stehen lässt], vereinigen sich beide zu Verbindungen, welche durch ungewöhnlich schöne Krystallformen ausgezeichnet sind. Die Krystalle gehören nach Messungen des Hrn. Arzruni dem triklinen System an.

Versuche, zunächst nur an einzelnen Repräsentanten angestellt, ergaben, dass die Verbindungen nicht die Zusammensetzung der (erwarteten) säureradikalhaltigen Sulfoharnstoffe besitzen, dass sie sich leicht in Alkalien und in Alkohol lösen und sich auf Wasserzusatz aus der Lösung des letzteren krystallinisch ausscheiden. Die Verbindungen schmelzen schon unter Wasser; durch ammoniakalische Silberlösung werden sie auch beim Kochen nicht entschwefelt.

Die bisher zur Anwendung gekommenen Amide sind diejenigen der Ameisensäure, der Essigsäure, der Dichloressigsäure, der Asparaginsäure, der Oxalsäure, der Benzoësäure; ferner Harnstoff, Sulfoharnstoff und Cyanamid.

Berlin, den 2. December 1881.

**493. Siegfried Ruhemann: Derivate des m-Phenylendiamins und o-p-Toluyldiamins.**

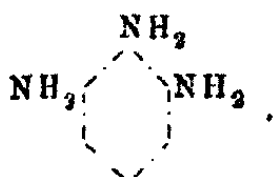
(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCLXXIII.)

(Eingegangen am 1. December.)

Von den Triaminen der aromatischen Reihe war bis jetzt mit Sicherheit nur das Triamidobenzol bekannt, welches Salkowski <sup>1)</sup> durch Destillation der Triamidobenzoësäure und ausserdem durch Reduction des  $\alpha$ -Dinitranilins vermittelt Zinn und Salzsäure erhalten hat und dem er die durch folgendes Schema angedeutete Formel zuschreibt: <sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Diese Berichte V, 218 und VI, 187.

<sup>2)</sup> Salkowski und Rudolf, diese Berichte X, 1254.

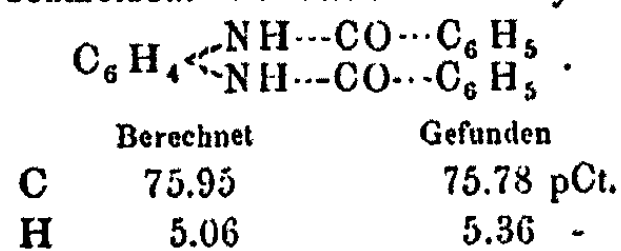


Ein Triamidoxylol will E. Lubmann <sup>1)</sup> aus dem Trinitroxylol in Form seines salzsauren Salzes —  $C_6H_7(NH_2)_3, 2HCl$  — dargestellt haben, das er jedoch nicht weiter untersuchte und aus dem er die Base in reinem Zustande nicht abzuschneiden vermochte.

Die von mir ausgehend vom *o-p*-Toluyldiamin angestellten Untersuchungen, welche zu einem Triamidotoluol führten, das ich später beschreiben werde, leiteten mich darauf hin zu versuchen, ob ich auf einem ähnlichen Wege vom *m*-Phenylendiamin nicht gleichfalls zu einem Triamin gelangen würde. Schon Barbaglia <sup>2)</sup> hatte die Reduction des Nitro-*m*-phenylendiamins unternommen, erhielt indess nicht Triamidobenzol und konnte in dem entzintten Product nur Salmiak nachweisen. Wenngleich die Beobachtung des genannten Forschers durch meine Versuche bestätigt wurde, so will ich diese doch mittheilen, da sie zu neuen Verbindungen führten.

#### Dibenzoyl-*m*-phenylendiamin.

Salzsaures Metaphenylendiamin und Benzoylchlorid wirken beim Erwärmen unter heftiger Chlorwasserstoff-Entwicklung aufeinander ein. Das Reactionsproduct ist in Alkohol schwer, in Eisessig leichter löslich und krystallisirt aus letzterem in weissen, verfilzten Nadeln, welche bei  $240^\circ$  schmelzen. Die Elementaranalyse führte zur Formel:



Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass ich diese Substanz mit Schwefel geschmolzen habe, in der Hoffnung zu einer geschwefelten Dibenzoylverbindung von der Formel



zu kommen. In der That erhielt ich auf Zusatz von Wasser zu dem Salzsäureauszug der geschmolzenen Masse einen gelben, flockigen, schwefelhaltigen Niederschlag, der indess in so geringer Menge auf-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 144, 274.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VII, 1260.

trat und sich so schwer reinigen liess, dass es mir nicht möglich war, die Natur dieses Körpers aufzuklären.

Nitrodibenzoyl-*m*-phenylendiamin.

Die Dibenzoylverbindung wird behufs Nitrirung in Eisessig gelöst und die kalte Lösung allmählig in rauchende Salpetersäure eingetragen; auf Zusatz von Wasser entsteht ein gelbbrauner Körper, der aus Eisessig umkrystallisirt, gelbe, zu Rosetten vereinigte Nadeln darstellt, welche bei 222° schmelzen und in Alkohol sich schwer lösen. Ihre Analyse lieferte folgende Zahlen:

Berechnet		Gefunden
für $\text{C}_6\text{H}_5\left\{\begin{array}{l} \text{NH}\cdots\text{CO}\cdots\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{NH}\cdots\text{CO}\cdots\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{NO}_2 \end{array}\right.$		
C	66.48	66.65 pCt.
H	4.16	4.46 -

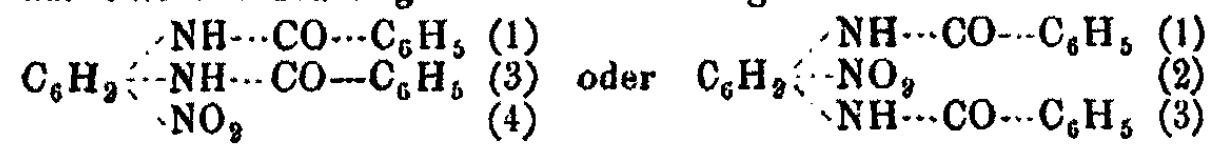
Zinn und Salzsäure entfärben die gelbe essigsäure Lösung der Nitroverbindung beim Kochen; Wasser lässt aus der farblosen Flüssigkeit einen weissen zinnfreien Niederschlag fallen, welcher leicht in Eisessig und Alkohol löslich ist und aus letzterem in weissen Nadeln krystallisirt. Die Substanz erwies sich als das salzsaure Salz einer Anhydrobase, die als Benzoylbenzenyltriamidobenzol zu bezeichnen ist.

Theorie		Versuch			
für $\text{C}_6\text{H}_5\left\{\begin{array}{l} \text{NH}\cdots\text{CO}\cdots\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{NH}\cdots\text{C}\cdots\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{N} \end{array}\right., \text{HCl}$		I	II	III	IV
C	68.67	68.24	68.30	—	— pCt.
H	4.578	4.8	4.85	—	—
N	12.017	—	—	11.992	—
Cl	10.157	—	—	—	10.00 -
O	4.578	—	—	—	—

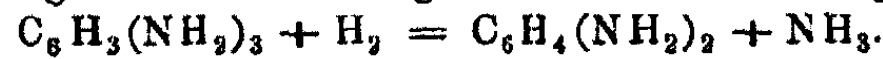
Aus dem salzsauren Salze wurde durch Kochen mit einer Lösung von kohlenstoffsaurem Natron die Base in Freiheit gesetzt, die sich in Weingeist leicht löst und aus demselben in weissen Blättchen krystallisirt, welche im Haarröhrchen bei 125° zu erweichen beginnen, indess erst bei 214° völlig geschmolzen sind. Die Verbindung enthält, wie die Untersuchung lehrte, ein Molekül Krystallwasser, welches bei 100° nur zum Theil fortgeht, wie zwei Analysen ergaben, die fast übereinstimmende Resultate lieferten. Die Analyse der lufttrockenen Base ergab folgende Werthe:

Berechnet		Gefunden
für $\text{C}_6\text{H}_5\left\{\begin{array}{l} \text{NH}\cdots\text{CO}\cdots\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{NH}\cdots\text{C}\cdots\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{N} \end{array}\right.$		
C	72.50	72.257 pCt.
H	5.14	5.86 -

Aus der Bildung dieses Körpers geht hervor, dass die Nitrogruppe in dem Nitrodibenzoyl-*m*-phenylendiamin zu einer Seitenkette in benachbarter Stellung sich befinden muss; es ist daher für dasselbe nur eine von den folgenden Formeln möglich:



Eine analoge Constitution kommt daher auch dem durch Abspaltung der Benzoylgruppen vermittelst alkoholischen Kalis aus demselben entstehenden Nitrophenylendiamin zu, welches bereits Barbaglia aus der Nitrodiacetverbindung gewonnen hatte. Die Reduktion des Nitrophenylendiamins und die weitere Behandlung des reducirten Productes (wie bei dem Nitrotoluyldiamin) lieferte jedoch nicht Triamidobenzol, die Substanz entwickelte vielmehr auf Zusatz von Kalilauge Ammoniak, woraus hervorgeht, dass mit der Reduction zugleich eine Spaltung des Moleküls erfolgt im Sinne der Gleichung:



Dieselbe Erscheinung beobachtete Hr. Prof. Hofmann, als er  $\alpha$ -Dinitranilin der Einwirkung des Eisens und der Essigsäure preisgab <sup>1)</sup>.

Es lag nun die Frage nahe, welches Diamidobenzol in dem oben erwähnten Falle auftritt; die vollständige Beantwortung derselben war mir wegen der geringen Menge Material, die mir zu Gebote stand, nicht möglich, allein der Umstand, dass die Substanz durch salpetersaures Diazobenzol nicht in Chrysoidin umgewandelt wird, spricht dafür, dass die Metaverbindung nicht vorlag.

Bevor ich zur Besprechung der Derivate des *o-p*-Toluyldiamins übergehe, will ich noch einige Versuche erwähnen, die ich ausgehend vom Metaphenylendiamin anstellte.

#### $\beta$ -Dinaphtyl-*m*-phenylendiamin.

Wie sich aus Ammoniak und  $\beta$ -Naphtol bei höherer Temperatur  $\beta$ -Naphtylamin bildet <sup>2)</sup>, so wirkt auch, wie ich gefunden habe, das  $\beta$ -Naphtol auf *m*-Phenylendiamin in der Weise ein, dass unter Abspaltung von Wasser ein Körper von der Formel  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{NH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7 \\ \diagdown \text{NH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7 \end{array}$  entsteht. Behufs Darstellung dieser Substanz wurde das *m*-Phenyl-

<sup>1)</sup> Jahresberichte 1863, 423. Anm. Wie vorher erwähnt, erhielt Salkowski durch Reduktion des  $\alpha$ -Dinitranilins mittelst Zinn und Salzsäure Triamidobenzol, in welchem nach seinen Untersuchungen die Amidogruppen in gegenseitig benachbarter Stellung sich befinden, es ist daher nicht ersichtlich, wie eine Spaltung in Paraphenylendiamin und Ammoniak erfolgen soll.

<sup>2)</sup> Badische Anilin- und Sodafabrik. Patent-Anmeld. 7107. K. Oehler, Offenbach. Patent-Anmeld. 14978.



diamin, welches ich aus seinem salzsauren Salz durch Destillation mit Kalk abschied, mit  $\beta$ -Naphthol im zugeschmolzenen Rohr auf circa 200° 5–6 Stunden erhitzt. Die intact gebliebenen Substanzen wurden mit Natronlauge und alsdann mit verdünnter Salzsäure entfernt und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Die Verbindung bildet violett gefärbte verfilzte Nadeln, schmilzt bei 126° und löst sich ausser in Weingeist in Benzol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Ihre Analyse ergab folgende Werthe:

	Theorie	Versuch
C	86.66	86.487 pCt.
H	5.56	6.23 -

#### Chrysoïdinsulfosäure.

Durch Erhitzen des salzsauren Metaphenylendiamins mit rauchender Schwefelsäure auf 170°, Neutralisation mit Witherit, Eindampfen des Filtrats vom schwefelsauren Baryum und Zusatz von Alkohol erhielt ich das Baryumsalz der Metaphenylendiaminsulfosäure in langen, durchsichtigen, an der Luft verwitternden Nadeln, welche bereits Post und Hardtung<sup>1)</sup> dargestellt hatten. Das Kaliumsalz dieser Säure bildet ähnliche Krystalle; es diente mir zur Darstellung einer Chrysoïdinsulfosäure. Die wässrige Lösung des Salzes wurde mit der nöthigen Menge Kaliumnitrit, Anilinnitrat und etwas Säure versetzt, es entstand alsbald ein rother Farbstoff in glänzenden Flittern. Die Elementaranalyse führte zur Formel:

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4\begin{matrix} \text{HSO}_3 \\ \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$$

	Berechnet	Gefunden
C	49.315	49.4 pCt.
H	4.109	4.37 -

Diese Substanz ist in Wasser und Alkohol sehr schwer löslich und krystallisirt aus letzterem in zu Büscheln vereinigten Nadeln, welche unter dem Mikroskop violetten Reflex zeigen. Sie löst sich in concentrirter Salzsäure mit rother Farbe, ihr Baryumsalz stellt gelbrothe, in heissem Wasser lösliche Nadeln dar; das Natriumsalz krystallisirt in goldglänzenden Nadeln und ist gleichfalls in Wasser löslich.

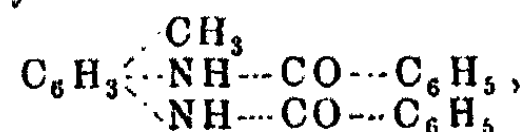
Wie aus der Bildungsweise dieses Farbstoffes hervorgeht, befindet sich die  $\text{HSO}_3$ -Gruppe in dem zum Phenylendiamin gehörigen Benzolkern, was noch durch sein Verhalten gegen reducirende Mittel bestätigt wurde. Das entzinnete Reductionsproduct wurde nämlich mit Kali versetzt und der Destillation unterworfen, in dem Destillate fanden sich reichliche Mengen Anilin, das durch die Chlorkalkreaction nachgewiesen wurde.

Eine isomere Verbindung hat Witt <sup>1)</sup> direct aus dem Chrysoidin dargestellt und gezeigt, dass in ihr die Sulfogruppe in dem Benzolkern des Anilins enthalten ist. Beide Säuren zeigen ein ähnliches Verhalten und scheinen sich nur in der Farbe und Löslichkeit ihrer Salze zu unterscheiden.

Derivate des *o-p*-Toluyldiamins.

Ausgehend von dem bei 99° schmelzenden *o-p*-Toluyldiamin stellte ich analoge Versuche an, wie vom Metaphenyldiamin und gelangte hier zum Triamidotoluol.

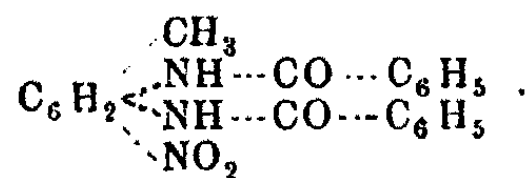
Durch Erwärmen des Diamidotoluols mit Benzoylchlorid erhielt ich das Dibenzoyltoluyldiamin von der Formel:



welches sich in Alkohol schwer, leichter in Eisessig löst und aus letzterem in weissen, bei 224° schmelzenden Täfelchen krystallisirt. Die Analyse ergab folgende Werthe:

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	76.364	76.68	76.40 pCt.
H	5.484	5.48	5.97 -

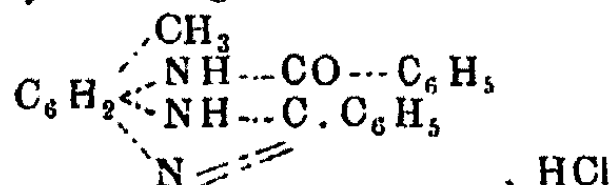
Diese Verbindung wurde in gleicher Weise nitriert, wie die entsprechende des *m*-Phenyldiamins und lieferte aus Eisessig umkrystallisirt einen in citronengelben Nadeln krystallisirenden Körper, welcher bei 245° schmilzt und die Zusammensetzung



	Theorie	Versuch	
		I.	II.
C	67.19	66.93	66.89 pCt.
H	4.53	5.41	4.85 -

Das nitrierte Product zeigt gegen reducirende Agentien dasselbe Verhalten, wie dasjenige des Diamidobenzols. Auf Zusatz von Wasser zu der reducirten essigsäuren Lösung fällt ein weisser Körper, welcher aus Salzsäure umkrystallisirt wurde.

Eine Chloranalyse bestätigte die Formel:



	Berechnet	Gefunden
Cl	9.77	9.66 pCt.

<sup>1)</sup> Witt, diese Berichte X, 664.

Das aus dem salzsauren Salz durch Kochen mit einer Lösung von kohlensaurem Natron abgeschiedene Benzoylbenzyltriamidotoluol stellt aus Alkohol umkrystallisirt weisse Nadeln dar, welche im Haarröhrchen bei 195° erweichen, bei 218° indess erst völlig geschmolzen sind. Die Base krystallisirt mit 1 Molekül Wasser, welches zum Theil schon beim Trocknen an der Luft fortgeht, weshalb der Kohlenstoff etwas zu hoch gefunden wurde.

	Theorie	Versuch
	für $C_{21}H_{17}N_3O + H_2O$	
C	73.043	73.726 pCt.
H	5.508	5.8 -

Durch Kochen von Nitrodibenzoyltoluyldiamin mit alkoholischem Kali entsteht das Nitrotoluyldiamin  $C_6H_2 \begin{matrix} \nearrow CH_3 \\ \vdots (NH_2)_2 \\ \searrow NO_2 \end{matrix}$  (Schmelzpunkt 154°), welches bereits Tiemann aus der Nitrodiacetverbindung erhalten hatte<sup>1)</sup>.

#### Triamidotoluol.

Behufs Reduction des Nitrotoluyldiamines wurde dasselbe in ein warmes Gemisch von Zinn und Salzsäure eingetragen, die von freier Säure möglichst befreite Lösung mit Wasser verdünnt und das Zinn durch Schwefelwasserstoff ausgefällt. Das Filtrat vom Schwefelzinn wurde zur Vermeidung der Oxydation durch den Sauerstoff der Luft in einer Schwefelwasserstoff-Atmosphäre concentrirt; beim Einleiten von Salzsäuregas fiel alsdann ein weisser krystallinischer Niederschlag, dessen Elementaranalysen zur Formel  $C_6H_2 \begin{matrix} \nearrow CH_3 \\ \vdots (NH_2)_3 \\ \searrow \end{matrix}, 3HCl$  führten:

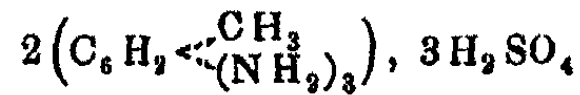
	Berechnet	Gefunden				pCt.
		I.	II.	III.	IV.	
C	34.078	34.86	34.36	—	—	
H	5.68	6.23	5.82	—	—	-
N	17.038	—	—	17.042	—	-
Cl	43.204	—	—	—	43.073	-

Das Chlor lässt sich in diesem Salze nicht durch Füllen mit Silbernitrat bestimmen, weil die Base sehr zur Oxydation geneigt ist und in Folge dessen sich zu dem Chlorsilber metallisches Silber beimgt. In trockener Luft ist das Salz ziemlich beständig, in feuchter färbt es sich bald roth, mit Platinchlorid giebt es kein Doppelsalz, sondern es entsteht unter Rothfärbung der Lösung ein brauner schleimiger Niederschlag; Silberlösung wird schon in der Kälte durch eine

<sup>1)</sup> Diese Berichte III, 219.

Lösung des salzsauren Salzes reducirt; Kaliumnitrit führt das salzsaure Triamidotoluol unter Gasentwicklung in einen braunen Farbstoff über.

Beim Erwärmen des Salzes mit verdünnter Schwefelsäure nimmt die Flüssigkeit eine intensiv blaue Farbe an, die auf Zusatz von Alkohol verschwindet; beim Erkalten scheidet sich das schwefelsaure Triamidotoluol krystallinisch ab. Eine Schwefelbestimmung ergab, dass es nach der Formel



zusammengesetzt ist.

	Berechnet	Gefunden
S	16.901	17.27 pCt.

Das Triamidotoluol ist folglich eine dreisäurige Base und unterscheidet sich daher in dieser Beziehung vom Triamidobenzol, das zweisäurig ist. Die Abscheidung des Triamins in reinem Zustande scheiterte an seiner leichten Zersetzlichkeit: ich destillirte das trockene salzsaure Salz mit Kalk und erhielt ein braunes krystallinisches Product, das jedoch nach kurzer Zeit verharzte.

In Folge der Bildung der Anhydrobase aus der Nitrodibenzoylverbindung des Toluylendiamins muss dem Triamidotoluol eine von den folgenden Formeln zukommen:




#### Monobromtoluylendiamin.

Zum Zweck der Darstellung des Monobromtoluylendiamins liess ich auf die essigsäure Lösung des Dibenzoyltoluylendiamins Brom einwirken und fällte das Reactionsproduct mit Wasser. Aus Alkohol umkrystallisirt, stellt die Verbindung weisse, bei 214° schmelzende Nadeln dar, die in Essigsäure und Schwefelkohlenstoff sich lösen. Die Analyse ergab, dass das Monobromdibenzoyltoluylendiamin vorliegt:

Berechnet für	$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{N} \text{---} \text{CO} \text{---} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{Br} \end{array}$	Gefunden	
		I.	II.
C	61.613	61.457	— pCt.
H	4.187	4.296	—
Br	19.559	—	19.286

Die Abspaltung der Benzoylgruppen gelingt weit schwieriger, als aus der Nitrodibenzoylverbindung. Beim Kochen mit alkoholischem Kali am aufsteigenden Kühler während einiger Stunden fand kaum

eine Zersetzung statt; dieselbe trat aber ein, als ich die Verbindung mit alkoholischem Kali 4—5 Stunden bei 100° digerirte. Der Röhreninhalt stellt einen Krystallbrei dar, der durch wenig Wasser sich auflöst. Der Alkohol wurde auf dem Wasserbade abgedampft und das Product mit Aether extrahirt, nach dem Verdunsten des letzteren bleibt eine gelbbraune Masse zurück, welche in Wasser schwer, in Alkohol sehr leicht löslich ist und aus letzterem in schwach gefärbten Blättchen krystallisirt, die bei 104° schmelzen. Die Analyse ergab, dass das Monobromtoluylendiamin vorliegt:

Berechnet für $C_6H_4$			Gefunden
			
Br	39.8		39.56 pCt.
N	13.93		13.86 -

Das Monobromtoluylendiamin ist eine ausgesprochene Base, es ist in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff leicht löslich.

Es sei noch erwähnt, dass Koch <sup>1)</sup> diese gebromte Base ausgehend von der Bromdiacetverbindung darzustellen versuchte. Er erhielt indess beim Behandeln der betreffenden Substanz mit Alkali zunächst Brommonacetolylendiamin und bei weiterer Einwirkung das durch diese Substanz verunreinigte Bromtoluylendiamin. Tiemann <sup>2)</sup> wiederholte diesen Versuch und fand, dass bei längerem Kochen das Monobromdiacetolylendiamins eine in Wasser ziemlich leicht lösliche Base entsteht, die er aber nicht weiter untersuchte.

#### 494. Th. Weyl und A. Goth: Ueber die Absorption von Sauerstoff durch Pyrogallol und Phloroglucin in alkalischer Lösung.

##### II. Mittheilung. <sup>3)</sup>

[Aus dem physiologischen Institut zu Erlangen.]

(Eingegangen am 24. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Der eine von uns hat früher <sup>3)</sup> in Gemeinschaft mit X. Zeitler nachgewiesen, dass die Menge von bewegtem Sauerstoff, welcher unter gewissen Verhältnissen von einer bestimmten Menge Pyrogallol in Kalilauge aus einem gemessenen Luftquantum gebunden („absorbirt“) wird, von der Alkalescenz der Lösung abhängig ist, so zwar dass 0.25 Pyrogallol in 10 ccm Kalilauge von 1.050 spec. Gew. fast allen durch-

<sup>1)</sup> Compt. rend, 68, 1568.

<sup>2)</sup> Diese Berichte III, 217.

<sup>3)</sup> I. Mittheilung vergl. Ann. Chem. Pharm. 205, 255 (1880).

geleiteten Sauerstoff banden, während eine gleiche Menge Pyrogallol in Kalilauge von niedrigerem oder höherem specifischen Gewicht weniger Sauerstoff zurückhielten.

Wir legten uns nun ferner die Frage vor, ob die Bindung des Sauerstoffs durch Pyrogallol von der Anwesenheit eines bestimmten Alkalis abhängig sei oder von der Anwesenheit eines Alkalis überhaupt.

Wir suchten weiter zu erfahren, ob bei der Einwirkung eines Alkalis auf das Pyrogallol eine Verbindung entstände, welche für die Bindung des Sauerstoffs verantwortlich zu machen sei. Die Versuchsanordnung und die Versuchsbedingungen waren die in der ersten Abhandlung über diesen Gegenstand beschriebenen.

Eine Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium wurde auf ein Mal in grösserer Menge (circa 10 L) dargestellt. Sie trat dann aus einer Flasche mit Hebevorrichtung von unten in die Büretten ein. Vor Luftzutritt schützte die Verbindung mit der Gasleitung, deren Hahn stets geöffnet blieb, und eine zwischen Reagens und Gasleitung eingeschaltete Waschflasche mit einer Lösung von Pyrogallol in sehr verdünnter Natronlauge. Das hydroschwefligsaure Natrium blieb, auf diese Weise verwahrt, 6—8 Wochen hindurch fast unverändert.

Das für die Versuche benutzte Wasserstoffgas liessen wir durch Kaliumpermanganat, dann durch eine schwach alkalische Lösung von Pyrogallol streichen.

In jedem Versuche gingen dreimal hintereinander je 250 ccm Luft durch die Pyrogallol-Lösung.

Für die Berechnung des Sauerstoffgehaltes der durchgepressten Luft nahmen wir an, dass diese mit Feuchtigkeit gesättigt sei und 20.95 Vol.-% Sauerstoff enthielte. Danach finden sich in 750 ccm feuchter Luft 157.1 ccm feuchter Sauerstoff bei gleichem Druck und gleicher Temperatur.

Ueber die Details unserer Versuche giebt die oben citirte I. Mittheilung die nöthige Auskunft. Dort findet sich auch eine Skizze des von uns benutzten Apparates.

#### *I. Ueber die Bindung des Sauerstoffs durch Pyrogallol in Natronlauge.*

Wir studirten zunächst die „absorbirende“ Kraft einer mit 10 ccm Natronlauge von wechselnder Concentration bereiteten Lösung von Pyrogallol.

Die Resultate waren folgende:

##### Versuchsreihe A.

Je 0.25 g Pyrogallol in 10 ccm Natronlauge von 1.030 spec. Gew.

## Versuch 1.

Flasche A: 5 ccm Indigo = 47.7 ccm Hydr. Na = 0.556 ccm O<sub>2</sub>.

Flasche B: 5 ccm Indigo = 64.0 ccm Hydr. Na = 0.556 ccm O<sub>2</sub>.

	Durchgeleitete Luft bei 22° u. 789.5 mm	Hydr. Na in Flasche	
		A	B
I.	250 ccm	1.5 ccm	3.4 ccm
II.	250 -	6.2 -	6.4 -
III.	250 -	7.1 -	6.7 -
	750 ccm	14.8 ccm	16.5 ccm

Entsprechend trockenem Sauerstoff von 0° und 760 mm  
141.47 ccm                      0.172 ccm      0.143 ccm

Von 141.47 ccm O<sub>2</sub> wurden also nicht absorbiert 0.172 + 0.143  
= 0.315 ccm oder 0.22 pCt.

## Versuch 2.

Flasche A: 5 ccm Indigo = 88.0 ccm Hydr. Na = 0.556 ccm O<sub>2</sub>.

Flasche B: 5 ccm Indigo = 98.4 ccm Hydr. Na = 0.556 ccm O<sub>2</sub>.

	Durchgeleitete Luft bei 21.5° u. 789.5 mm	Hydr. Na in Flasche	
		A	B
I.	250 ccm	12.0 ccm	8.9 ccm
II.	250 -	6.0 -	4.5 -
III.	250 -	5.8 -	5.1 -
	750 ccm	23.8 ccm	18.5 ccm

Entsprechend trockenem Sauerstoff von 0° und 760 mm  
141.71 ccm                      0.15 ccm      0.105 ccm

Von 141.71 ccm O<sub>2</sub> wurden also nicht absorbiert 0.15 + 0.105  
= 0.255 ccm oder 0.179 pCt.

## Versuch 3.

Flasche A: 5 ccm Indigo = 3.2 ccm Hydr. Na = 0.556 ccm O<sub>2</sub>.

Flasche B: 5 ccm Indigo = 3.7 ccm Hydr. Na = 0.556 ccm O<sub>2</sub>.

	Durchgeleitete Luft bei 24.5° u. 788 mm	Hydr. Na in Flasche	
		A	B
I.	250 ccm	0.5 ccm	0.4 ccm
II.	250 -	0.5 -	0.3 -
III.	250 -	0.4 -	0.2 -
	750 ccm	1.4 ccm	0.9 ccm

Entsprechend trockenem Sauerstoff von 0° und 760 mm  
139.62 ccm                      0.235 ccm      0.135 ccm

Von 139.62 ccm O<sub>2</sub> wurden also nicht absorbiert 0.235 + 0.135  
= 0.37 ccm oder 0.27 pCt.

## Versuchsreihe B.

Je 0.25 g Pyrogallol in 10 ccm Natronlauge von 1.060 spec. Gew.

## Versuch 4.

Flasche A: 5 ccm Indigo = 13.8 ccm Hydr. Na = 0.556 ccm O<sub>2</sub>.

Flasche B: 5 ccm Indigo = 13.8 ccm Hydr. Na = 0.556 ccm O<sub>2</sub>.

	Durchgeleitete Luft bei 18.5° u. 788 mm	Hydr. Na in Flasche	
		A	B
I.	250 ccm	3.8 ccm	1.0 ccm
II.	250 -	6.5 -	4.9 -
III.	250 -	3.7 -	3.3 -
	<u>750 ccm</u>	<u>14.0 ccm</u>	<u>9.2 ccm</u>

Entsprechend trockenem Sauerstoff von 0° und 760 mm

141.91 ccm                      0.564 ccm      0.371 ccm

Von 141.91 ccm O<sub>2</sub> wurden also nicht absorbiert 0.564 + 0.371  
= 0.935 ccm oder 0.66 pCt.

## Versuch 5.

Flasche A: 5 ccm Indigo = 3.3 ccm Hydr. Na = 0.556 ccm O<sub>2</sub>.

Flasche B: 5 ccm Indigo = 3.3 ccm Hydr. Na = 0.556 ccm O<sub>2</sub>.

	Durchgeleitete Luft bei 22.5° u. 741 mm	Hydr. Na in Flasche	
		A	B
I.	250 ccm	1.1 ccm	0.8 ccm
II.	250 -	0.8 -	0.5 -
III.	250 -	1.8 -	1.0 -
	<u>750 ccm</u>	<u>3.7 ccm</u>	<u>2.3 ccm</u>

Entsprechend trockenem Sauerstoff von 0° und 760 mm

141.52 ccm                      0.623 ccm      0.388 ccm

Von 141.52 ccm O<sub>2</sub> wurden also nicht absorbiert 0.623 + 0.388  
= 1.01 ccm oder 0.71 pCt.

## Versuch 6.

Flasche A: 5 ccm Indigo = 13.4 ccm Hydr. Na = 0.556 ccm O<sub>2</sub>.

Flasche B: 5 ccm Indigo = 12.5 ccm Hydr. Na = 0.556 ccm O<sub>2</sub>.

	Durchgeleitete Luft bei 19° u. 786.5 mm	Hydr. Na in Flasche	
		A	B
I.	250 ccm	4.3 ccm	0.9 ccm
II.	250 -	5.5 -	3.6 -
III.	250 -	3.8 -	4.8 -
	<u>750 ccm</u>	<u>13.6 ccm</u>	<u>9.3 ccm</u>

Entsprechend trockenem Sauerstoff von 0° und 760 mm

142.34 ccm                      0.564 ccm      0.414 ccm

Von 142.34 ccm O<sub>2</sub> wurden also nicht absorbiert 0.564 + 0.414  
= 0.978 ccm oder 0.685 pCt.



## Versuchsreihe C.

Je 0.25 g Pyrogallol in 10 ccm Natronlauge von 1.100 spec. Gew.

## Versuch 7.

Flasche A: 10 ccm Indigo = 12.9 ccm Hydr. Na = 1.112 ccm O<sub>2</sub>.

Flasche B: 10 ccm Indigo = 12.9 ccm Hydr. Na = 1.112 ccm O<sub>2</sub>.

	Durchgeleitete Luft bei 25.5° u. 744.5 mm	Hydr. Na in Flasche	
		A	B
I.	250 ccm	3.7 ccm	2.6 ccm
II.	250 -	1.7 -	1.0 -
III.	250 -	2.9 -	1.9 -
	<u>750 ccm</u>	<u>8.3 ccm</u>	<u>5.5 ccm</u>

Entsprechend trockenem Sauerstoff von 0° und 760 mm

140.76 ccm                      0.715 ccm      0.474 ccm

Von 140.76 ccm O<sub>2</sub> wurden also nicht absorbiert 0.715 + 0.474  
= 1.189 ccm oder 0.84 pCt.

## Versuch 8.

Flasche A: 10 ccm Indigo = 10.5 ccm Hydr. Na = 1.112 ccm O<sub>2</sub>.

Flasche B: 10 ccm Indigo = 10.5 ccm Hydr. Na = 1.112 ccm O<sub>2</sub>.

	Durchgeleitete Luft bei 19.5° u. 787 mm	Hydr. Na in Flasche	
		A	B
I.	250 ccm	3.1 ccm	0.8 ccm
II.	250 -	2.2 -	1.3 -
III.	250 -	4.1 -	1.8 -
	<u>750 ccm</u>	<u>9.4 ccm</u>	<u>3.9 ccm</u>

Entsprechend trockenem Sauerstoff von 0° und 760 mm

142.19 ccm                      0.995 ccm      0.413 ccm

Von 142.19 ccm O<sub>2</sub> wurden also nicht absorbiert 0.995 + 0.413  
= 1.408 ccm oder 0.99 pCt.

## Versuch 9.

Flasche A: 10 ccm Indigo = 10.5 ccm Hydr. Na = 1.112 ccm O<sub>2</sub>.

Flasche B: 10 ccm Indigo = 10.5 ccm Hydr. Na = 1.112 ccm O<sub>2</sub>.

	Durchgeleitete Luft bei 20.5° u. 787 mm	Hydr. Na in Flasche	
		A	B
I.	250 ccm	2.9 ccm	0.2 ccm
II.	250 -	3.0 -	0.2 -
III.	250 -	3.2 -	1.2 -
	<u>750 ccm</u>	<u>9.1 ccm</u>	<u>1.6 ccm</u>

Entsprechend trockenem Sauerstoff von 0° und 760 mm

141.71 ccm                      0.964 ccm      0.169 ccm

Von 141.71 ccm O<sub>2</sub> wurden also nicht absorbiert 0.964 + 0.169  
= 1.133 ccm oder 0.799 pCt.

## Versuchsreihe D.

Je 0.25 g Pyrogallol in 10 ccm Natronlauge von 1.315 spec. Gew.

## Versuch 10.

Flasche A: 5 ccm Indigo = 2.9 ccm Hydr. Na = 0.556 ccm O<sub>2</sub>.

Flasche B: 5 ccm Indigo = 2.9 ccm Hydr. Na = 0.556 ccm O<sub>2</sub>.

	Durchgeleitete Luft bei 17.5° u. 728.5 mm	Hydr. Na in Flasche	
		A	B
I.	250 ccm	2.2 ccm	1.1 ccm
II.	250 -	1.6 -	0.9 -
III.	250 -	2.5 -	1.9 -
	<u>750 ccm</u>	<u>6.3 ccm</u>	<u>3.9 ccm</u>

Entsprechend trockenem Sauerstoff von 0° und 760 mm

141.52 ccm                      1.208 ccm      0.748 ccm

Von 141.52 ccm O<sub>2</sub> wurden also nicht absorbiert 1.208 + 0.748  
= 1.956 ccm oder 1.38 pCt.

## Versuch 11.

Flasche A: 10 ccm Indigo = 9.3 ccm Hydr. Na = 1.112 ccm O<sub>2</sub>.

Flasche B: 10 ccm Indigo = 9.3 ccm Hydr. Na = 1.112 ccm O<sub>2</sub>.

	Durchgeleitete Luft bei 27° u. 788 mm	Hydr. Na in Flasche	
		A	B
I.	250 ccm	5.2 ccm	0.9 ccm
II.	250 -	3.9 -	2.2 -
III.	250 -	3.4 -	1.6 -
	<u>750 ccm</u>	<u>12.5 ccm</u>	<u>4.7 ccm</u>

Entsprechend trockenem Sauerstoff von 0° und 760 mm

138.83 ccm                      1.49 ccm      0.56 ccm

Von 138.83 ccm O<sub>2</sub> wurden also nicht absorbiert 1.49 + 0.56  
= 2.05 ccm oder 1.48 pCt.

## Versuch 12.

Flasche A: 10 ccm Indigo = 13.8 ccm Hydr. Na = 1.112 ccm O<sub>2</sub>.

Flasche B: 10 ccm Indigo = 13.8 ccm Hydr. Na = 1.112 ccm O<sub>2</sub>.

	Durchgeleitete Luft bei 26° u. 740 mm	Hydr. Na in Flasche	
		A	B
I.	250 ccm	6.3 ccm	3.0 ccm
II.	250 -	5.8 -	4.5 -
III.	250 -	3.5 -	2.7 -
	<u>750 ccm</u>	<u>15.6 ccm</u>	<u>10.2 ccm</u>

Entsprechend trockenem Sauerstoff von 0° und 760 mm

139.67 ccm                      1.257 ccm      0.822 ccm

Von 139.67 ccm O<sub>2</sub> wurden also nicht absorbiert 1.257 + 0.822  
= 2.079 ccm oder 1.48 pCt.

Wir stellen die Versuche noch einmal in Tabelle I zusammen.

Tabelle I.

Laufende No.	Durchgeleitete Luft in ccm	Temperatur Grad C.	Barometer mm	Gehalt der durchgeleiteten Luft an trockenem Sauerstoff von 0° u. 760 mm ccm	Nicht absorbirter, trockner Sauerstoff von 0° und 760 mm	
					in ccm	in Procenten des durchgeleiteten Sauerstoffs
Versuchsreihe A: Je 0.25 g Pyrogallol in 10 ccm NaOH von 1.030 spec. Gewicht						
1	750	22	739.5	141.47	0.315	0.22
2	750	21.5	739.5	141.71	0.255	0.179
3	750	24.5	736	139.62	0.37	0.27
Versuchsreihe B: Je 0.25 g Pyrogallol in 10 ccm NaOH von 1.060 spec. Gewicht						
4	750	18.5	733	141.91	0.935	0.66
5	750	22.5	741	141.52	1.01	0.71
6	750	19.0	736.5	142.34	0.978	0.685
Versuchsreihe C: Je 0.25 g Pyrogallol in 10 ccm NaOH von 1.100 spec. Gewicht						
7	750	25.5	744.5	140.76	1.189	0.84
8	750	19.5	737	142.19	1.408	0.99
9	750	20.5	737	141.17	1.133	0.799
Versuchsreihe D: Je 0.25 g Pyrogallol in 10 ccm NaOH von 1.315 spec. Gewicht						
10	750	17.5	728.5	141.52	1.956	1.38
11	750	27	738	138.83	2.05	1.48
12	750	26	740	139.67	2.079	1.48

} 0.223

} 0.685

} 0.876

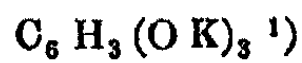
} 1.447

Wie die Tabelle zeigt, wurde am meisten Sauerstoff gebunden, wenn 0.25 g Pyrogallol in 10 ccm Natronlauge mit 1.030 spec. Gew. gelöst waren. Diese „Absorptionsgrösse“ nahm mit steigender Concentration der Natronlauge ab.

Dasselbe Resultat ergab sich auch nach unserer ersten Abhandlung für Kalilauge. Nur wurde für diese eine Concentration (spec. Gew. 1.015) aufgefunden, welche fast ebenso schlecht wirkte wie die sehr concentrirte Lauge (spec. Gew. 1.500).

Wir schliessen aus unseren Versuchen, dass sich für die Absorption des Sauerstoffs eine Lösung von 0.25 g Pyrogallol in 10 ccm Natronlauge von 1.030 spec. Gew. am meisten empfiehlt.

Es wurde nun ferner aus den mitgetheilten Daten berechnet, ob das Maximum der Absorption des Sauerstoffs eingetreten sei, wenn das Pyrogallol mit derjenigen Menge von Natron- resp. Kalilauge zusammengebracht war, welche zur eventuellen Bildung der Verbindung



gerade genügte.

Tabelle II.

Spec. Gewicht	10 ccm Natronlauge <sup>2)</sup> enthalten NaOH	NaOH <sup>3)</sup> nöthig, um die 0.25 g Pyrogallol entsprechende Menge $C_6H_3(ONa)_3$ zu bilden.	Absorbirter <sup>4)</sup> Sauerstoff. Procent. Mittelzahl
NaOH 1.030	0.232	0.238	99.8
- 1.060	0.496	0.238	99.3
- 1.100	0.77	0.238	99.1
- 1.325	3.12	0.238	98.5
KOH 1.025	0.3	0.033	98.4
- 1.050	0.6	0.033	98.8
- 1.500	4.7	0.033	96.9

Wirklich ergibt sich, wie Tabelle II zeigt, dass dies Absorptionsmaximum (99.5 pCt. des durchgeleiteten Sauerstoffs absorbirt) erreicht wurde, wenn statt 0.238 NaOH, welche aus 0.25 Pyrogallol die Ver-

<sup>1)</sup> Resp. KOH für die mit KOH angestellten Versuche. Gehalt an KOH und an NaOH durch Titiren bestimmt.

<sup>2)</sup> Resp. KOH für die mit KOH angestellten Versuche. Vergl. unsere erste Abhandlung (Ann. Chem. Pharm. 205, 253).

<sup>3)</sup> Berechnet aus Tab. I und aus den in unserer ersten Abhandlung mitgetheilten Werthen.

<sup>4)</sup> Wohl zuerst von Pelouze (nach Gmelin, Organ. Chem. V, 803) dargestellt.

bindung  $C_6H_3(ONa)_3$  bilden würden, 0.232 Natronlauge<sup>1)</sup> geboten wurden.

Unsere früher (1. Mittheilung) mit Kalium angestellten Versuche sind dieser Annahme nicht günstig. (Tabelle II.)

Um aus 0.25 g Pyrogallol die Verbindung  $C_6H_3(OK)_3$  zu bilden, wären der Rechnung nach 0.033 g KOH nöthig. Wir erhielten aber die besten Resultate, wenn auf 0.25 g Pyrogallol 0,6 g KOH (spec. Gewicht der Kalilauge = 1.050) kamen.

Wir werden also bis auf weiteres dieser Annahme nicht allzugrossen Werth beilegen dürfen, wenn wir auch kaum geneigt sein werden, das Zusammentreffen des Absorptionsmaximums mit der für die Entstehung des Pyrogallolnatrium nothwendigen Menge Natronlauge als ein zufälliges zu bezeichnen.

Am meisten widerspricht der Richtigkeit unserer Vermuthung die Angabe von Pelouze (l. c.)<sup>2)</sup>, dass sich die Natrium- und die Kaliumverbindung des Pyrogallols nur bei Luftabschluss bilden<sup>3)</sup>.

## II. Ueber die Bindung des Sauerstoffs durch Pyrogallol und Sodalösung.

### a) Die Zerlegung des secundären Natriumcarbonats durch Pyrogallol.

Wir wünschten ferner zu erfahren, in welcher Weise sich die Sauerstoffbindung gestalte, wenn das in Soda gelöste Pyrogallol mit atmosphärischer Luft zusammengebracht würde.

Schon bei den ersten Versuchen zeigte sich, dass unter diesen Verhältnissen Kohlensäure frei würde.

Daraufhin stellten wir folgendes Experiment an.

In einem Kolben befanden sich 4 g Pyrogallol, welche in 53 ccm Sodalösung von 1.110 spec. Gew. (entsprechend 3.8 g NaOH) gelöst wurden. Das Pyrogallol (von Kahlbaum bezogen) war säurefrei. Seine wässrige Lösung veränderte empfindliches Lakmuspapier nicht im geringsten.

Durch diesen Kolben wurde in langsamem Strome kohlensäurefreie Luft gesaugt, welche nach dem Durchtritt durch den mit Pyrogallol gefüllten Kolben durch ein Gefäss mit titrirtem Barytwasser strich.

Es wurde dreimal hintereinander je eine Stunde Luft durchgesaugt. Jedesmal waren 50 ccm titrirtes Barytwasser vorgelegt.

50 ccm Barytwasser entsprachen 100 ccm Oxalsäure = 0.1 Kohlensäure.

<sup>1)</sup> Der Gehalt der Natronlauge wurde durch Titration mit Normalschwefelsäure bestimmt.

<sup>2)</sup> Das Original lag uns nicht vor.

<sup>3)</sup> Stenhouse [Annalen der Chemie 45, 6 (1848)] hat diese Verbindungen überhaupt nicht in Krystallen erhalten.

Nach Verlauf einer Stunde wurde in 10 ccm Barytwasser die erzeugte Kohlensäure durch Titration mit Oxalsäure bestimmt. Als Indicator diente Rosolsäure.

Die folgenden Zahlen für die producirt Kohlensäure sind Mittelwerthe aus je drei Titrirungen.

1. Durchleitung producirt:	0.020	Kohlensäure
2. Durchleitung producirt:	0.015	Kohlensäure
3. Durchleitung producirt:	0.0155	Kohlensäure
Summe	0.0505	Kohlensäure.

Damit wurde der Versuch abgebrochen:

Wie ist diese Kohlensäureproduktion zu erklären?

Nach Gmelin (Handbuch 5, 802) würde die „Pyrogallussäure“ als (schwache) Säure die Kohlensäure von Kali und Natron abscheiden.

Diese Annahme scheint unrichtig, seitdem wir wissen, dass bei der Einwirkung von Sauerstoff auf Pyrogallol Essigsäure entsteht. Diese Säure wird das kohlen-saure Natrium zersetzen. Da aber die Entstehung der Essigsäure nur langsam erfolgen kann, wenn dem Pyrogallol der Sauerstoff nur in langsamem Strome — wie in unserem Versuche — zugeführt wird, so konnte die Spaltung des kohlen-sauren Natriums auch nur langsam vor sich gehen.

Wenn diese Erklärung richtig ist, dürfte die Verbindung  $C_6H_3(O Na)_3$  nur dann in der Lösung bestehen bleiben können, wenn auf einmal nur soviel Essigsäure entsteht, als der Hälfte des im (secundären) Natriumcarbonat enthaltenen Natriums entspricht.

Auf diese Frage denken wir zurückzukommen.

b) Die Absorption von Sauerstoff durch Pyrogallol in Sodalösung.

Die Versuchsanordnung war die oben beschriebene.

Versuchsreihe A.

Je 0.25 g Pyrogallol in 10 ccm Sodalösung von 1.030 spec. Gew.

Versuch 13.

Flasche A: 5 ccm Indigo = 4 ccm Hydr. Na = 0.556 ccm  $O_2$ .

Flasche B: 5 ccm Indigo = 4 ccm Hydr. Na = 0.556 ccm  $O_2$ .

	Durchgeleitete Luft bei 19° u. 743.5 mm	Hydr. Na in Flasche	
		A	B
I.	250 ccm	1.3 ccm	0.3 ccm
II.	250 -	2.4 -	0.8 -
III.	250 -	2.8 -	1.3 -
	750 ccm	6.5 ccm	2.4 ccm

Entsprechend trockenem Sauerstoff von 0° und 760 mm  
 143.69 ccm                      0.904 ccm      0.333 ccm  
 Von 143.69 ccm O<sub>2</sub> wurden also nicht absorbiert 0.904 + 0.333  
 = 1.237 ccm oder 0.86 pCt.

## Versuch 14.

Flasche A: 10 ccm Indigo = 25.7 ccm Hydr. Na = 1.112 ccm O<sub>2</sub>.

Flasche B: 10 ccm Indigo = 25.7 ccm Hydr. Na = 1.112 ccm O<sub>2</sub>.

	Durchgeleitete Luft bei 20.5° u. 735.5 mm	Hydr. Na in Flasche	
		A	B
I.	250 ccm	6.3 ccm	3.5 ccm
II.	250 -	5.0 -	5.5 -
III.	250 -	5.2 -	4.1 -
	<u>750 ccm</u>	<u>16.5 ccm</u>	<u>13.1 ccm</u>

Entsprechend trockenem Sauerstoff von 0° und 760 mm  
 141.42 ccm                      0.714 ccm      0.567 ccm  
 Von 141.42 ccm O<sub>2</sub> wurden also nicht absorbiert 0.714 + 0.567  
 = 1.281 ccm oder 0.906 pCt.

## Versuchsreihe B.

Je 0.25 g Pyrogallol in 10 ccm Sodalösung von 1.060 spec. Gew.

## Versuch 15.

Flasche A: 10 ccm Indigo = 17.7 ccm Hydr. Na = 1.112 ccm O<sub>2</sub>.

Flasche B: 10 ccm Indigo = 17.7 ccm Hydr. Na = 1.112 ccm O<sub>2</sub>.

	Durchgeleitete Luft bei 28.5° u. 735 mm	Hydr. Na in Flasche	
		A	B
I.	250 ccm	8.1 ccm	3.1 ccm
II.	250 -	3.6 -	3.5 -
III.	250 -	3.8 -	3.2 -
	<u>750 ccm</u>	<u>15.5 ccm</u>	<u>9.8 ccm</u>

Entsprechend trockenem Sauerstoff von 0° und 760 mm  
 137.58 ccm                      0.974 ccm      0.615 ccm  
 Von 137.58 ccm O<sub>2</sub> wurden also nicht absorbiert 0.974 + 0.615  
 = 1.589 ccm oder 1.16 pCt.

## Versuch 16.

Flasche A: 10 ccm Indigo = 19.0 ccm Hydr. Na = 1.112 ccm O<sub>2</sub>.

Flasche B: 10 ccm Indigo = 19.0 ccm Hydr. Na = 1.112 ccm O<sub>2</sub>.

	Durchgeleitete Luft bei 25.5° u. 735.5 mm	Hydr. Na in Flasche	
		A	B
I.	250 ccm	8.4 ccm	3.7 ccm
II.	250 -	3.3 -	2.7 -
III.	250 -	5.4 -	4.6 -
	<u>750 ccm</u>	<u>17.1 ccm</u>	<u>11.0 ccm</u>

Entsprechend trockenem Sauerstoff von 0° und 760 mm  
139.06 ccm                      1.00 ccm      0.644 ccm

Von 139.06 ccm O<sub>2</sub> wurden also nicht absorbiert 1.00 + 0.644  
= 1.644 ccm oder 1.18 pCt.

## Versuchsreihe C.

Je 0.25 g Pyrogallol in 10 ccm Sodalösung von 1.100  
spec. Gew.

## Versuch 17.

Flasche A: 10 ccm Indigo = 21.4 ccm Hydr. Na = 1.112 ccm O<sub>2</sub>.

Flasche B: 10 ccm Indigo = 21.4 ccm Hydr. Na = 1.112 ccm O<sub>2</sub>.

	Durchgeleitete Luft bei 21° u. 740 mm	Hydr. Na in Flasche	
		A	B
I.	250 ccm	6.3 ccm	5.0 ccm
II.	250 -	5.1 -	4.9 -
III.	250 -	5.6 -	3.7 -
	<u>750 ccm</u>	<u>17.0 ccm</u>	<u>13.6 ccm</u>

Entsprechend trockenem Sauerstoff von 0° und 760 mm  
142.05 ccm                      0.88 ccm      0.71 ccm

Von 142.05 ccm O<sub>2</sub> wurden also nicht absorbiert 0.88 + 0.71  
= 1.59 ccm oder 1.119 pCt.

## Versuch 18.

Flasche A: 10 ccm Indigo = 22.8 ccm Hydr. Na = 1.112 ccm O<sub>2</sub>.

Flasche B: 10 ccm Indigo = 22.8 ccm Hydr. Na = 1.112 ccm O<sub>2</sub>.

	Durchgeleitete Luft bei 21.5° u. 740 mm	Hydr. Na in Flasche	
		A	B
I.	250 ccm	6.0 ccm	1.9 ccm
II.	250 -	5.8 -	6.3 -
III.	250 -	6.1 -	5.7 -
	<u>750 ccm</u>	<u>17.9 ccm</u>	<u>13.9 ccm</u>

Entsprechend trockenem Sauerstoff von 0° und 760 mm  
141.81 ccm                      0.872 ccm      0.677 ccm

Von 141.81 ccm O<sub>2</sub> wurden also nicht absorbiert 0.872 + 0.677  
= 1.55 ccm oder 1.09 pCt.

## Versuchsreihe D.

Je 0.25 g Pyrogallol in 10 ccm Sodalösung von 1.160  
spec. Gew.

## Versuch 19.

Flasche A: 10 ccm Indigo = 8 ccm Hydr. Na = 1.112 ccm O<sub>2</sub>.

Flasche B: 10 ccm Indigo = 8 ccm Hydr. Na = 1.112 ccm O<sub>2</sub>.



	Durchgeleitete Luft bei 21° u. 741.6 mm	Hydr. Na in Flasche	
		A	B
I.	250 ccm	6.0 ccm	1.7 ccm
II.	250 -	2.1 -	2.4 -
III.	250 -	1.9 -	1.8 -
	<u>750 ccm</u>	<u>10.0 ccm</u>	<u>5.9 ccm</u>
Entsprechend trockenem Sauerstoff von 0° und 760 mm			
	142.34 ccm	1.39 ccm	0.82 ccm
Von 142.34 ccm O <sub>2</sub> wurden also nicht absorbiert 1.39 + 0.82 = 2.21 ccm oder 1.55 pCt.			

## Versuch 20.

Flasche A: 10 ccm Indigo = 8.5 ccm Hydr. Na = 1.112 ccm O<sub>2</sub>.Flasche B: 10 ccm Indigo = 9.5 ccm Hydr. Na = 1.112 ccm O<sub>2</sub>.

	Durchgeleitete Luft bei 25° u. 748 mm	Hydr. Na in Flasche	
		A	B
I.	250 ccm	2.9 ccm	0.6 ccm
II.	250 -	2.9 -	1.3 -
III.	250 -	5.4 -	3.6 -
	<u>750 ccm</u>	<u>11.2 ccm</u>	<u>5.5 ccm</u>
Entsprechend trockenem Sauerstoff von 0° und 760 mm			
	140.71 ccm	1.465 ccm	0.644 ccm
Von 140.71 ccm O <sub>2</sub> wurden also nicht absorbiert 1.465 + 0.644 = 2.109 ccm oder 1.498 pCt.			

## Versuch 21.

Flasche A: 10 ccm Indigo = 15.5 ccm Hydr. Na = 1.112 ccm O<sub>2</sub>.Flasche B: 10 ccm Indigo = 15.5 ccm Hydr. Na = 1.112 ccm O<sub>2</sub>.

	Durchgeleitete Luft bei 28° u. 740.6 mm	Hydr. Na in Flasche	
		A	B
I.	250 ccm	5.6 ccm	2.5 ccm
II.	250 -	5.3 -	4.0 -
III.	250 -	6.3 -	5.8 -
	<u>750 ccm</u>	<u>17.2 ccm</u>	<u>12.3 ccm</u>
Entsprechend trockenem Sauerstoff von 0° und 760 mm			
	141.18 ccm	1.234 ccm	0.882 ccm
Von 141.18 ccm O <sub>2</sub> wurden also nicht absorbiert 1.234 + 0.882 = 2.116 ccm oder 1.499 pCt.			

Das Versuchsergebniss ist in Tabelle III. zusammengestellt.

Tabelle III.

Laufende No.	Durchgeleitete Luft in ccm	Temperatur Grad C.	Barometer mm	Gehalt der durchgeleiteten Luft an trockenem Sauerstoff. Reducirter Werth ccm	Nicht absorbirter Sauerstoff		
					ccm	in Procenten des durchgeleiteten Sauerstoffs	
Versuchsreihe A: 0.25 g Pyrogallol in 10 ccm Sodalösung von 1.030 spec. Gewicht							
13	750	19	743.5	143.63	1.237	0.86	0.883
14	750	20.5	735.5	141.42	1.281	0.906	
Versuchsreihe B: 0.25 g Pyrogallol in 10 ccm Sodalösung von 1.06 spec. Gewicht							
15	750	28.5	735	137.58	1.589	1.16	1.17
16	750	25.5	735	139.06	1.644	1.18	
Versuchsreihe C: 0.25 g Pyrogallol in 10 ccm Sodalösung von 1.1 spec. Gewicht							
17	750	21	740	142.05	1.59	1.119	1.105
18	750	21.5	740	141.81	1.55	1.09	
Versuchsreihe D: 0.25 g Pyrogallol in 10 ccm Sodalösung von 1.16 spec. Gewicht							
19	750	21	741.5	142.34	2.21	1.55	1.516
20	750	25	743	140.71	2.109	1.498	
21	750	23	740.5	141.18	2.116	1.499	

Aus der Tabelle geht hervor, dass Pyrogallol den Sauerstoff in schwachen Sodalösungen besser als in starken bindet.

Die Absorptionsgrösse scheint für die von uns gewählten Versuchsbedingungen ihr Optimum zu haben, wenn 0.25 g Pyrogallol in 10 ccm Sodalösung von 1.030 spec. Gewicht gelöst wurden.

Die Sauerstoff bindende Kraft des Pyrogallols ist also bei Anwendung von NaOH, KOH und Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> eine Funktion der Alkaleszenz der Lösung.

### III. Ueber die Bindung von Sauerstoff durch Phloroglucin in Natronlauge.

Das Phloroglucin, dem Pyrogallol isomer, scheint bisher auf seine Sauerstoff bindende Kraft nicht untersucht zu sein.

Unser Präparat bezogen wir von Kahlbaum. Dasselbe war, wie mir Herr Dr. Bannow freundlichst mittheilte, nach der Methode von Barth durch Schmelzen von Resorcin mit Natronhydrat dargestellt worden.

Der Körper schmolz bei 200° und gab mit Eisenchlorid eine dunkelviolette Färbung.

Unsere Versuche sind noch nicht sehr zahlreich. Sie wurden nach der oben ausführlich beschriebenen Methode dargestellt.

Wir erhielten die in Tabelle IV. zusammengestellten Werthe.

Tabelle IV.

Lau- fende No.	Durch- geleitete Luft ccm	Tempe- ratur Grad C.	Barometer	Gehalt der durch- geleiteten Luft an trockenem Sauerstoff, reducirter Werth ccm	Nicht absorbirter Sauerstoff	
					ccm	in pCt. des durch- geleiteten Sauerstoffs

0.25 g Phloroglucin in 10 ccm Natronlauge von  
1.030 spec. Gew.

1	750	15	736	144.222	0.8524	0.59
2	750	16.5	736.5	143.574	0.943	0.656

Die Tabelle zeigt, dass Phloroglucin in gleicher Weise wie Pyrogallol Sauerstoff zu binden vermag. Doch scheint die Sauerstoff bindende Kraft des Phloroglucins schwächer als die des Pyrogallols zu sein.

Wir denken die Sauerstoff bindende Kraft des Phloroglucins demnächst eingehender zu studiren.

Erlangen, den 28. Juli 1881.

#### 495. K. Kraut: Zur Geschichte des Tropins.

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

Unter der Ueberschrift „Zerlegung des Tropins“ hat Hr. Ladenburg<sup>1)</sup> der Gesellschaft eine Mittheilung zugehen lassen, in welcher er für sich das ausschliessende Privileg in Anspruch nimmt, das Tropin zu untersuchen und demnächst synthetisch darzustellen. Da Hrn. Merling's Untersuchung dieser Base, von der einige Monate früher Nachricht gegeben wurde<sup>2)</sup>, durch mich veranlasst worden ist, so sehe ich mich gezwungen, unsere Anrechte auf Weiterführung dieser Arbeit zu vertheidigen und die Ansprüche Ladenburg's als unbegründet zurückzuweisen.

Die Untersuchungen von Fittig und Wurster<sup>3)</sup> über Atropasäure und die Weise, wie die Verfasser meiner eigenen Arbeiten gedacht hatten, gaben mir Anlass mich auf's Neue mit dieser Säure zu beschäftigen. Obgleich Hr. Merling unzweifelhaft mit viel kleineren Quantitäten als Fittig und Wurster arbeitete, „war er doch in der Lage, die Angaben dieser Gelehrten in mehr als einer Beziehung zu ergänzen und zu berichtigen“, wie aus seiner Publikation in Liebig's Annalen<sup>4)</sup> zu ersehen ist.

Da das Atropin das Ausgangsmaterial für diese Arbeit bildete, so wurde Tropin als zweites Produkt gewonnen. Und da nur die Kostspieligkeit des Materials vor 16 Jahren meiner eigenen Untersuchung des Tropins eine Grenze gesetzt hatte, so wurde dieselbe selbstverständlich wieder aufgenommen, sobald Material vorlag.

Hr. Ladenburg ist nun der Meinung, dieses hätte nicht geschehen dürfen, weil er inzwischen angefangen hat, sich mit dem Tropin zu beschäftigen. Der Verfasser der Vorträge über die Entwicklungsgeschichte der Chemie hätte indess „die Traditionen unserer

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 2128.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIV, 1829.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 195, 145.

<sup>4)</sup> Ann. Chem. Pharm. 209, 1.

Wissenschaft<sup>4</sup> genügend kennen sollen, um zu wissen, dass diese Thatsache an und für sich ihn zu einem solchen Verlangen nicht berechtigt. Darf irgend ein Chemiker beanspruchen, dass ihm die Untersuchung des Morphins oder Chinins allein überlassen werde, wenn er anzeigt, er betrachte es als seine Aufgabe, die Constitution dieses Körpers zu ermitteln? Darf er sich beklagen, wenn Andere sich diesem Ziel um einen Schritt nähern, während seine eigenen Publikationen nicht erkennen lassen, ob er das Ziel jemals erreichen wird? Die Geschichte des Atropins selbst giebt die Antwort auf diese Frage. Meine erste Mittheilung über die Zerlegung des Atropins durch Baryhydrat und durch Salzsäure vom Juli 1863<sup>1)</sup> und die ausgesprochene Absicht, die Arbeit fortzusetzen, haben Hrn. Lossen<sup>2)</sup> nicht im mindesten gehindert, im Februar 1864 seine Erfahrungen über die Zerlegung derselben Base durch Salzsäure mitzuthemen und seine Untersuchung fortzuführen, so weit es ihm beliebte. Und doch handelte es sich dabei um ein und dieselbe Reaktion auf ein und dieselbe Base angewandt.

Hr. Ladenburg hat bei seinen Untersuchungen über Tropin keinen Weg betreten, der mit Nothwendigkeit oder auch nur mit Wahrscheinlichkeit zur Kenntniss der Constitution dieser Base und zu ihrer Synthese führen musste. Er hat keine Zersetzungsprodukte des Tropins aufgefunden, aus denen sich wieder Tropin regeneriren lässt. Noch Eingangs seiner letzten Mittheilungen in den Compt. rend. und in diesen Berichten<sup>3)</sup>, die 7 Wochen oder länger nach Hrn. Merling's Publikation erschienen und zum grösseren Theil eine Reproduktion von Merling's Versuchen sind, bezeichnet er als wesentliche Punkte unserer Kenntniss des Tropins die Thatsache, dass dasselbe Methylamin abzuspalten vermag und dass es eine tertiäre Base ist. Beide Thatsachen hat nicht Hr. Ladenburg entdeckt, sie sind bereits vor 16 Jahren von mir aufgefunden worden<sup>4)</sup>. In derselben Abhandlung habe ich schon auf die Analogie des Tropins mit den Oxäthylenbasen von Wurtz hingewiesen; ein ohne Zweifel zu den Tropiinen gehöriger Körper, das Benzoyltropin, ist schon vor Ladenburg von Buchheim<sup>5)</sup> dargestellt. In allen diesen Beziehungen ist Hr. Ladenburg den Spuren seiner Vorgänger gefolgt.

Unter diesen Verhältnissen wird Hr. Ladenburg sich schon darin finden müssen, dass Hr. Merling das Tropin weiter untersucht und dabei, wie bisher, Methoden anwendet, welche benutzen zu wollen,

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 128, 280.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 131, 48.

<sup>3)</sup> Compt. rend. 93, 517. — Diese Berichte XIV, 2126.

<sup>4)</sup> Ann. Chem. Pharm. 183, 87; vergl. besonders S. 91, 92, 98.

<sup>5)</sup> N. Repert. Pharm. 25, 344; J.-B. 1876, 830.

oder benutzt zu haben, Hr. Ladenburg nicht oder erst 7 Wochen nach Merling's Publikation behauptet hat. Auch auf solche Methoden werden wir nicht zu verzichten brauchen, die von Ladenburg erfolglos angewandt sind, z. B. auf die Zerlegung durch Oxydation. In beiden Beziehungen kann ich schon heute mittheilen, dass Ladenburg's Beobachtungen unvollständig oder ungenau sind. Die Destillation des Dimethyltropinoxydhydrats ist ein sehr viel complicirter Vorgang, als Ladenburg glaubt, sie führt zur Bildung einer in Wasser unlöslichen, wahrscheinlich mit Methyltropin isomeren Base; die Oxydation des Tropins, bei der brauchbare Zersetzungsprodukte aufzufinden Ladenburg „nicht gelungen“ ist, liefert ebenfalls eine wohl charakterisirte, kohlenstoffärmere Base. Ueber beides wird Hr. Merling demnächst berichten.

Hannover, 12. November 1881.

## Referate.

### Allgemeine und Physikalische Chemie.

Zur Frage über die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen von N. Kajander (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1881 (I) 457). Weitere Versuche über die Abhängigkeit der Lösungsgeschwindigkeit der Metalle in Säuren von der Concentration der letzteren sind unter genauer Einhaltung der schon früher angegebenen Bedingungen ausgeführt worden (*diese Berichte* XIV, 2053). Die erhaltenen Resultate hat Verfasser in Tabellen und auch graphisch durch Curven veranschaulicht, indem er auf der Abscissenaxe die Grössen der Concentration und auf der Ordinate die der Lösungsgeschwindigkeiten auftrug. Letztere Grösse zeigt die bei einer Oberfläche von 1 qdm. im Laufe einer Sekunde wirklich aufgelöste Menge Magnesium an, während zur Bezeichnung der Concentration die Quotienten aus der in einem Liter der Lösung enthaltenen Gewichtsmenge der Säure durch das Molekulargewicht dieser Säure (in Grammen ausgedrückt) benutzt sind. Als Lösungsmittel des Magnesiums wurden die wässrigen Lösungen folgender Säuren angewandt: Schwefel-, Salz-, Phosphor-, Essig-, Oxal-, Wein- und Citronensäure. Aus den angeführten Resultaten ist zu-

nächst ersichtlich, dass die Abhängigkeit der Lösungsgeschwindigkeit von der Concentration ganz analog der gleichen Abhängigkeit des elektrischen Leitungsvermögens ist. Bei allmählich zunehmender Concentration der Säure wird, unter sonst gleich bleibenden Bedingungen, die Menge des sich auflösenden Magnesiums immer grösser, bis sie bei einer bestimmten Concentration ein Maximum erreicht, worauf sie dann wieder abnimmt, um für die wasserfreie Säure auf ihr Minimum zu sinken (oder gleich Null zu werden?). Dies gilt für alle untersuchten Säuren, nur mit dem Unterschiede, dass für einige Säuren die Menge des sich lösenden Magnesiums einer schnelleren Veränderung als die Concentration, bei anderen dagegen einer langsameren unterworfen ist. Das grösste Maximum erreichen die anorganischen, ein bedeutend geringeres die organischen Säuren und unter letzteren das geringste die Weinsäure. Das eben angeführte hat dieselbe Giltigkeit auch für die Veränderungen des elektrischen Leitungsvermögens. Die Analogie geht sogar noch weiter; so z. B. erreicht das elektrische Leitungsvermögen der Schwefelsäure noch ein zweites, freilich bedeutend geringeres Maximum bei einem Gehalt von 93 pCt.  $H_2SO_4$ . Ein zweites, niedrigeres Maximum der Lösungsgeschwindigkeit findet bei ungefähr derselben Concentration statt (bei 91.8 pCt. Säuregehalt). Neben der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Concentration der Säurelösung oder, was dasselbe sagen will, von der Menge der in einem bestimmten Flüssigkeitsvolum enthaltenen Säuremoleküle, üben auch die Eigenschaften dieser Säuremoleküle ihren Einfluss aus. Die Mengen des Magnesiums, welche, bei verschiedener Concentration, von einer und derselben Menge der wasserfreien Säure aufgelöst werden, müssen also nur von den, den Säuremolekülen oder der Säure, bei der entsprechenden Concentration, zukommenden Eigenschaften abhängen. Aus den beigegebenen Tabellen ist ersichtlich, dass bei allen untersuchten Säuren, mit Ausnahme der Weinsäure, die Mengen des sich während einer Sekunde in einem Molekül Säure (in Grammen ausgedrückt), bei verschiedener Concentration, auflösenden Magnesiums nur dann ihr Maximum erreichen, wenn die Säurelösungen sehr schwach sind. Mit steigender Concentration werden diese Mengen immer kleiner, bis sie auf ein Minimum sinken, worauf sie wieder bis zu einem zweiten Maximum hinaufsteigen, um dann wieder regelmässig bis zu einem zweiten Minimum, das den wasserfreien Säuren entspricht, herabzusinken. Das Vorhandensein eines zweiten Maximums lässt sich nur dadurch erklären, dass beim Auflösen des Magnesiums in solchen Säuren, wie  $HCl$ ,  $H_2SO_4$ ,  $H_3JO_4$  und  $C_2H_2O_4$ , die verhältnissmässig in grosser Menge frei werdende Wärme nicht Zeit findet, sich in der umgebenden Flüssigkeit zu vertheilen, sondern nur die unmittelbar an das Metall lagernden Schichten erwärmt, wodurch dann natürlich die Reaktionsgeschwindigkeit ver-

grössert wird, und zwar in stärkerem Maasse, als es die Zunahme der Concentration allein verursachen könnte. Dass dies in der That der Fall ist, wird nicht nur daraus ersichtlich, dass bei der geringsten Verzögerung in der Bewegung des Magnesiumplättchens die Reaktion bedeutend beschleunigt wird, sondern auch durch die Versuche mit der nicht so energisch wirkenden Citronen- und Weinsäure, deren Kurven einen viel regelmässigeren Verlauf zeigen. Ein fast vollkommenes Verschwinden dieser Unregelmässigkeiten ergaben die Versuche mit Marmor, dessen Auflösung ja bedeutend langsamer vor sich geht, als die des Magnesiums. Daher können auch die Veränderungen in den Eigenschaften der Säure, in Bezug auf ihr Lösungsvermögen, beim Marmor als Typus derjenigen Veränderungen betrachtet werden, die von der Concentration allein abhängen. Verfasser bezeichnet diese mit der Concentration sich ändernde Eigenschaft der Säure — in der Zeiteinheit verschiedene Mengen Magnesium oder Marmor zu lösen — als Energie der Säure. Die grösste Energie besitzen die Säuremoleküle, wenn die Concentration am schwächsten ist. Bei zunehmender Concentration nimmt die Energie allmählich und regelmässig ab, bis sie bei der reinen Säure gleich Null wird. Diese Energie ist ungefähr umgekehrt proportional der Menge der in einem bestimmten Volum enthaltenen Säuremoleküle. Bei Besprechung der Ursachen, durch welche die zugleich mit der Veränderung der Concentration stattfindenden Veränderungen in den Eigenschaften der Säuren erklärt werden könnten, kommt Verfasser zum Schlusse, dass ohne weitere Versuche bis jetzt keine Erklärung genügend sein kann. Jawein.

Ueber die Dampfspannung des carbaminsauren Ammoniums von Isambert (*Compt. rend.* 93, 731). Vor kurzem haben die HHrn. Engel und Moitessier das Gesetz aufgestellt, dass bei sich dissociirenden Verbindungen eine Dissociation nicht mehr eintritt, wenn die Spannkraft eines der Bestandtheile der Verbindung, im Ueberschuss angewendet, grösser ist als die Tension der Verbindung selbst. Hr. Isambert glaubt den Satz auch so fassen zu dürfen: Wenn der Gasdruck des einen Bestandtheils kleiner ist als die Maximaltension der Verbindung für die betreffende Temperatur, dann ist die Tension überhaupt gleich diesem Maximum, im anderen Falle würde der Druck des freien Gases unverändert bleiben. Diese Annahme aber hat er bei dem carbaminsauren Ammonium, dessen Tension bei verschiedenen Temperaturen für sich und bei Gegenwart freien Ammoniaks und freier Kohlensäure gemessen wurde, nicht bestätigt gefunden. Pinner.

Ueber die Dampfspannungen gemischter Flüssigkeiten von D. Konowalow, 2. Abtheilung (*Ann. Phys. Chem.* N. F. 14, 210; vgl. das Referat über die 1. Abtheilung, *diese Berichte* XIV, 2224). Bezüglich der theilweise in einander löslichen Flüssigkeiten kommt



Verfasser zu dem merkwürdigen Resultat, dass die beiden verschieden zusammengesetzten gesättigten Lösungen, welche sich beim Mischen solcher Flüssigkeiten (z. B. Wasser und Aethyläther) als gesonderte Schichten übereinander lagern, gleiche Dampfspannung haben. Dasselbe gilt auch für Mischungen von mehr als zwei Flüssigkeiten (z. B. Wasser, Methylalkohol und Schwefelkohlenstoff) oder für Mischungen, die einen festen Körper gelöst enthalten (z. B. Methylalkohol, Wasser und Pottasche), wenn die Mischung sich in zwei Schichten trennt. — Die Dampfspannung ist in solchen Fällen immer grösser als diejenige von mindestens einem der Bestandtheile. Bei der Destillation bleibt Siedepunkt und Zusammensetzung des Destillates constant, wenn nur zwei Flüssigkeiten gemischt sind, solange das Mischungsverhältniss zwischen der Zusammensetzung der beiden Schichten liegt. Diese Folgerung steht im Einklang mit den Erfahrungen von Pierre und Puchot (*Ann. chim. phys.* 4, 26).  
Horstmann.

Ueber die Bildungswärme des Wassers von A. Schuller (*Ann. Phys. Chem. N. F.* 14, 226). Bemerkungen zu der Abhandlung des Hrn. von Than (vgl. *diese Berichte* XIV, 1556) über denselben Gegenstand. (Vgl. auch Schuller und Wartha, *diese Berichte* X, 1298.)  
Horstmann.

Ueber die Vergleichung der Ergebnisse calorimetrischer Messungen von C. von Than (*Ann. Phys. Chem. N. F.* 14, 393). Verfasser hat mit dieser Arbeit die Grundlage calorimetrischer Messungen wesentlich gefestigt. Diese Messungen sind nur sehr selten direkt auf die theoretische Wärmeeinheit (welche die Gewichtseinheit Wasser von 0° auf 1° zu erwärmen vermag), sondern meist auf die spezifische Wärme des Wassers zwischen etwa 6—25°, oder auf die Schmelzwärme des Eises bezogen, und die zur Reduktion auf die theoretische Einheit nöthigen Daten sind bisher nicht mit grosser Genauigkeit bekannt. von Than hat jetzt die spezifische Wärme des chemisch reinen gegossenen Silbers zwischen 0° und 100° mit dem Eis-calorimeter möglichst genau gemessen. Dieselbe Grösse ist aber auch von Regnault mit bekannter Schärfe bestimmt worden, bezogen auf die spezifische Wärme des Wassers von etwa 15°. Man kann daher jetzt das Verhältniss dieser bei Messungen mit dem Wassercalorimeter am häufigsten gebrauchten Einheit zu der Einheit des Eis-calorimeters berechnen. von Than findet, dass 15.28725 mg Quecksilber in das Eis-calorimeter eingesaugt werden, wenn demselben eine jener gebräuchlichen Wärmeeinheiten (eine 15 gradige Wassercalorie) zugeführt wird. Diese Zahl wurde controlirt und bestätigt durch die Bestimmung der spezifischen Wärme des Blei's und des Wassers zwischen 0° und 100° mittels des Eis-calorimeters, welche Stoffe ebenfalls von Regnault genau untersucht sind. — Man ist jetzt im Stande, verschiedenartige calorimetrische

Messungen, wenn auch nicht auf die theoretische, so doch wenigstens auf eine gemeinschaftliche Einheit mit Sicherheit zu reduciren. von Than macht davon Gebrauch zur Vergleichung der Verbrennungswärme des Wasserstoffs nach verschiedenen Beobachtern. Er findet, nach allen nöthigen Reduktionen, wenn die spezifische Wärme des Wassers bei 15° als Einheit genommen und 1000 solcher Einheiten = 1 Cal., die Verbrennungswärme von 1 g Wasserstoff bei 0°:

nach Andrews 1848	= 33.888 Cal.	} bei constantem Volum
- von Than 1881	= 33.822 -	
- J. Thomsen 1873	= 34.218 -	} bei constantem Druck.
- Favre und Silbermann 1852	= 34.426 -	
- Schuller und Wartha 1877	= 34.471 -	

Die neueren Versuche Berthelot's sind nicht ausführlich genug beschrieben, um alle Reduktionen anbringen zu können. — Der Unterschied zwischen den Verbrennungswärmen bei constantem Volum und bei constantem Druck, von der Arbeit des Drucks bei der Verdichtung des Knallgases zu flüssigem Wasser herrührend, beträgt 0.408 Cal. Aus Thomsen's Versuchen würde daher die Verbrennungswärme bei constantem Volum zu 33.810 Cal. sich berechnen, was mit dem direkt gemessenen Werthe von Than's bis auf 0.04 pCt. übereinstimmt. Auch der ältere Andrews'sche Werth stimmt gut. Die beiden anderen Zahlen sind aber etwa 0.7 pCt. grösser. Than glaubt, dass diese Differenz durch fehlerhafte Versuchsanordnung bedingt sei und hat versucht, dieselbe durch eine Correction zu beseitigen, deren Berechtigung jedoch von Schuller (vergl. die oben ref. Mittheilung) bestritten wird. Das Resultat der Polemik bleibt abzuwarten.

Horstmann.

### Anorganische Chemie.

Beitrag zur Bildung und Constitution des Chlorkalkes von G. Lunge und H. Schaeppi (*Chem. Industrie* 1881, 289). Ein Theil dieser Arbeit hat bereits in *diesen Berichten* XIV, 361 Erwähnung gefunden. — Die beim Auflösen von Chlorkalk stets zurückbleibende Menge von Kalkhydrat wird nach dem Vorgange Bolley's einer mechanischen Umbüllung durch die entstehende Verbindung  $\text{CaOCl}_2$  zugeschrieben. — Zur Unterscheidung von Chlor und unterchloriger Säure wurde das Verhalten dieser Körper gegen eine mit einer bestimmten Menge Normalisäure versetzte Jodkaliumlösung benutzt.; Die Reaktionen sind: I.  $2\text{KJ} + \text{HCl} + \text{ClOH} = 2\text{KCl} + \text{J}_2 + \text{H}_2\text{O}$

II.  $2KJ + HCl + Cl_2 = 2KCl + J_2 + HCl$ . Das ausgeschiedene Jod wird mit  $\frac{1}{10}$  Normalhyposulfit titirt, Lakmus zugesetzt und die überschüssige Normalsäure alkalimetrisch bestimmt. Da bei der Einwirkung von unterchloriger Säure auf Jodkalium Kali frei, also nach Gleichung I eine entsprechende Menge Normalsäure neutralisirt wird, so lässt sich aus der Menge des ausgeschiedenen Jodes und der noch vorhandenen freien Säure berechnen, ob Chlor oder unterchlorige Säure in Reaktion getreten sei. Durch starke Mineralsäuren wird an erster Stelle aus dem Chlorkalke nur unterchlorige Säure frei gemacht (S. Schorlemmer, *diese Berichte* VI, 1509; VII, 682); auch Kohlensäure in die Lösung von Chlorkalk zur theilweisen Fällung des Kalkes eingeleitet, liess nur unterchlorige Säure, nicht Chlor frei werden. Wird unterchlorige Säure mit einem Ueberschuss von in Wasser suspendirtem, kohlensauren Kalk in einer Retorte erhitzt, so destillirt immer noch ein Teil der Säure über, während ein anderer  $Ca(OCl)_2$  bildet. Schertel.

Einwirkung des Schwefels auf sehr verdünnte Alkalisulfidlösungen von Filhol (*Compt. rend.* 93, 590). Durch Einwirkung von Schwefel auf selbst sehr verdünnte Lösungen von Natriumsulfid entsteht nur Polysulfid, nicht unterschwefligsaures Salz; trotzdem nimmt Verfasser an, dass in der verdünnten Lösung nicht  $Na_2S + H_2O$ , sondern  $NaHS$  und  $NaHO$  enthalten sei und dass bei der Einwirkung von Schwefel die Rückbildung von  $Na_2S$  eintrete. Eine verdünnte Lösung von Natriumsulfhydrat liefert beim Erhitzen mit Schwefel im geschlossnem Gefäss bei völligen Luftabschluss kein Polysulfid. Die natürlichen Schwefelwässer verhalten sich wie Schwefelnatrium. Pinner.

Ueber die Elektrolyse von Antimonchlorürlösungen und über das explosive Antimon von Franz Pfeifer (*Ann. Chem.* 209, 161—184). Um etwas mehr Klarheit über die Entstehung und die Natur des von Gore entdeckten bei der Elektrolyse concentrirterer Antimonchlorürlösungen sich bildenden, amorphen, explosiven Antimons zu gewinnen, hat Hr. Pfeifer auf Veranlassung des Hrn. v. Pebal Antimonchlorür unter mannigfachster Abänderung der Bedingungen elektrolytirt und das entstandene, explosive Antimon genau untersucht. Wie schon Gore fand auch er, dass das explosive Antimon stets Antimonchlorür enthält (4.8—7.9 pCt.) und zwar nicht etwa als Mutterlauge eingeschlossen, sondern in inniger Verbindung, indem das Antimonchlorür fast rein neben sehr geringen Quantitäten von Wasser und Salzsäure in dem Antimon enthalten ist; dass das Antimon keinen occludirten Wasserstoff besitzt, dass sein specifisches Gewicht sich vermindert mit zunehmendem Antimonchlorürgehalt und dass das aus dem elektrolytischen Aequivalent berechnete Atomgewicht des Antimons stets nahezu 121 beträgt, also in der Mitte zu liegen

scheint zwischen den von verschiedenen Chemikern gefundenen Atomgewichtszahlen 120 und 122.

Plüner.

Ueber das vermeintliche Chlortrioxyd von K. Garzarolli-Thurnlackh (*Ann. Chem.* 209, 184—203). Verfasser beschreibt ausführlich seine Versuche, durch welche er nachgewiesen hat, dass das nach verschiedenen Methoden dargestellte Chlortrioxyd lediglich ein Gemenge von Chlordioxyd mit wechselnden Mengen von Chlor und Sauerstoff ist (vgl. *diese Berichte* XIV, 28).

Plüner.

Ueber einige Salze der chlorigen Säure von K. Garzarolli-Thurnlackh und K. v. Hayn (*Ann. Chem.* 209, 203—210). Verfasser haben mittelst titrirter Unterchlorsäurelösung folgende Salze dargestellt. Das Kaliumsalz,  $\text{KClO}_2$ , aus Kalilauge und der nöthigen Menge  $\text{ClO}_2$ , Verdunstenlassen der Lösung bei 45—50° (um das chloresäure Kalium auskrystallisiren zu lassen), Versetzen der Mutterlauge mit Weingeist und Verdunsten der filtrirten Lösung gewonnen, krystallisirt in dünnen, an der Luft allmählich zerfliesslichen Nadeln. Das Silbersalz,  $\text{AgClO}_2$ , aus dem Kaliumsalz als Niederschlag dargestellt und aus kochendem Wasser umkrystallisirt, bildet gelbe oder grünlich gelbe Schuppen, die am Licht weiss werden und dann in Wasser nicht mehr vollständig löslich sind. Das Bleisalz,  $\text{Pb}(\text{ClO}_2)_2$ , scheidet sich auf Zusatz von Bleiacetat zur Lösung des Kaliumsalzes in grünlich gelben Schuppen aus, die auch in heissem Wasser sehr wenig löslich sind und am Licht allmählich sich zersetzen. Die beiden letzteren Salze entzündeten sich beim Vermischen mit Schwefel.

Plüner.

Zur Kenntniss der Halogene von H. Züblin (*Ann. Chem.* 209, 277—308). Es werden in ausführlicher Weise Versuche beschrieben, welche die Isolirung von Sauerstoff aus den Halogenen bezweckten und sämmtlich negative Resultate ergaben.

Plüner.

Ueber die Einwirkung der Halogenwasserstoffsäuren auf Alkalichromate von L. Varenne (*Compt. rend.* 93, 728). Um Aufschluss über die Constitution der halogenchromsauren Salze zu erlangen (nach Hrn. Varenne, der die Formeln unter Anwendung der alten Aequivalentgewichte schreibt, kann das chlorbichromsaure Kali z. B. aufgefasst werden als  $\text{KCl} \cdot 2\text{CrO}_3$  oder als  $\text{KO} \cdot \text{CrO}_3 \cdot \text{CrO}_2\text{Cl}$ ) wurden auch aus Kalium- und Ammoniumtrichromat solche Verbindungen darzustellen gesucht und bei Anwendung der Flusssäure ebenfalls analoge Verbindungen erhalten. Setzt man zu einer concentrirten, salpetersauren Lösung von Ammoniumtrichromat nach und nach Flusssäure, so scheidet sich in lebhaft rothen Nadeln ein Salz aus, welches Glas angreift, auf Zusatz von Wasser und Säuren sofort zu Flusssäure und Chromsäure zersetzt wird und  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{F}_4$  zu-

sammengesetzt ist. (Hr. Varenne schreibt das Salz  $\text{NH}_4\text{O} \cdot \text{CrO} \cdot 2\text{CrO}_3$  und hält es für erwiesen, dass bei den Halogenchromaten der Sauerstoff der Chromsäure und nicht der Basen durch das Halogen ausgetauscht wird.)

Pinner.

**Ueber ein Chrombromidhydrat von L. Varenne** (*Compt. rend.* 98, 727). Setzt man zu einer heissen concentrirten Lösung von Kalium- oder Ammoniumtrichromat verdünnte Bromwasserstoffsäure, so entweichen Bromdämpfe, und wenn man die Flüssigkeit bei etwa  $0^\circ$  sich selbst überlässt, so scheiden sich nach einigen Stunden schöne, gut ausgebildete, violette, reguläre Würfeloktaeder von der Zusammensetzung  $\text{Cr}_2\text{Br}_6 + 16\text{H}_2\text{O}$  aus. Die Krystalle werden bei  $110^\circ$  wasserfrei und grün; bei höherer Temperatur gehen sie an der Luft zuerst in Oxybromid, schliesslich in Oxyd über.

Pinner.

**Ueber das Cuprosocuprisulfid von A. Etard** (*Compt. rend.* 98, 725). Das von Chevreul zuerst beschriebene beim Einleiten von schwefliger Säure in eine  $65^\circ$  heisse Kupferacetatlösung als sandiges Krystallpulver sich absetzende Doppelsalz,  $\text{CuSO}_3 + \text{Cu}_2\text{SO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ , für welches Verfasser eine Constitutionsformel zu geben versucht, hat derselbe einer näheren Untersuchung unterzogen. Beim Erhitzen im geschlossenen Gefäss auf  $180^\circ$  mit Wasser, mit schwefliger Säure oder mit Natriumbisulfid spaltet sich das Salz in Schwefelsäure und metallisches Kupfer; beim Erhitzen in einem Strom von schwefliger Säure, Kohlensäure oder Kohlenoxyd auf  $180^\circ$  verliert es Wasser und schweflige Säure und geht in die Verbindung  $\text{CuSO}_3 \cdot \text{Cu}_2\text{O}$  über; im Schwefelwasserstoffstrom auf  $180^\circ$  erhitzt, liefert es  $\text{Cu}_3\text{S}_2$ ; endlich giebt es beim Erhitzen im Kohlensäurestrom bis zur Rothgluth ein Gemenge von  $\text{Cu}_2\text{O}$  und  $\text{CuO}$ .

Pinner.

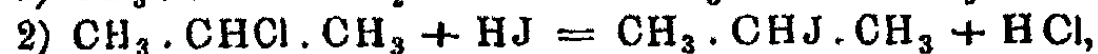
**Ueber die Einwirkung von Oxyden auf Salze von Edmund J. Mills und C. W. Meanwell** (*Chem. soc.* 1881, 533). In Fortsetzung früherer Untersuchungen (*Chem. soc.* 1879, 736; *diese Berichte* XII, 582) wurde die Einwirkung von Kieselsäure und Aluminiumoxyd auf die Sulfate von Kalium und Natrium bei heller Rothgluth studirt. Kieselsäure vermochte keine Schwefelsäure auszutreiben. Aluminiumoxyd wirkte dagegen auf Natriumsulfat zersetzend ein und zwar am energischsten, wenn eine verhältnissmässig kleine Quantität des Oxydes angewandt war. Es scheinen sich in diesem Falle mehrere Atome Natron mit 1 Atom Aluminiumoxyd zu vereinigen.

Schertel.

## Organische Chemie.

Ueber die Entstehung von Harnstoff aus Benzol, Ammoniak und Luft unter der Einwirkung von erhitztem Platin von E. F. Herroun (*Chem. societ.* 1881, I, 471). Wenn mit Hilfe eines Aspirators Luft durch Ammoniaklösung und Benzol und dann über einen zum Glühen erhitzten Platindraht geleitet wird, so bildet sich ausser Ammoniumcarbonat, -nitrit und -nitrat Harnstoff. Das Benzol kann durch Acetylen ersetzt werden. Schotten.

Ueber die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Propylenchlorojodür und auf Isopropylchlorür von R. D. Silva (*Compt. rend.* 93, 739). Nach den Beobachtungen des Verfassers entsteht beim anhaltenden Einleiten von Jodwasserstoffgas in Epichlorhydrin neben Propylchlorür auch Propyljodür. Diese Reaktion ist nur verständlich, wenn man annimmt, dass Jodwasserstoff mit Propylchlorür zu Propyljodür und Salzsäure sich umzusetzen vermöge. Eine ähnliche Beobachtung ist von Sorokin (*diese Berichte* III, 626) publicirt. Durch Erhitzen von Propylenchlorojodür mit Jodwasserstoffsäure bildet sich nämlich Isopropyljodür. Die Reaktion muss hierbei in zwei Phasen verlaufen:



d. h. es muss das Chlorojodür die angegebene Constitution besitzen, zunächst Isopropylchlorür und aus diesem erst das Jodür entstehen. Es ist Verfasser gelungen, die Richtigkeit seiner Annahme zu erweisen. In der That entsteht beim Erhitzen gleicher Moleküle Propylenchlorojodür und concentrirter Jodwasserstoffsäure Isopropylchlorür; andererseits setzt sich das Isopropylchlorür beim Erhitzen mit Jodwasserstoff zu Isopropyljodür um. Schliesslich sei erwähnt, dass nach den Versuchen des Verfassers bei der Vereinigung von Propylen mit Chlorjod lediglich das Chlorojodür  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_2\text{J}$  und nicht zugleich das Isomere  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHJ} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$  entsteht. Pinner.

Organometalle mit zweiwerthigen Kohlenwasserstoffradikalen von J. Sakurai (*Chem. societ.* 1881, I, 485). Wenn eine ätherische Lösung von Methylenjodid mit überschüssigem Quecksilber und etwas Quecksilberjodid in einer verschlossenen Flasche unter häufigem Umschütteln mehrere Tage dem Sonnenlichte ausgesetzt wird, so bilden sich das schon früher (*diese Berichte* XIII, 2088) beschriebene Monoquecksilbermethylenjodid,  $\text{J} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{HgJ}$ , und das Di-quecksilbermethylenjodid,  $\text{JHg} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{HgJ}$ . Das letztere ist in heissem Methylenjodid nur sehr wenig löslich und krystallisirt vor jenem aus. Es bildet ein in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliches, gelbes, krystallinisches Pulver, welches gegen  $230^\circ$  unter

Zersetzung schmilzt. Beim Erhitzen mit Jodkaliumlösung oder verdünnter Salzsäure liefert es Quecksilbermethyljodid,  $\text{JHgCH}_3$ . Letzteres entsteht auch bei der Behandlung des neuen Jodids mit Jodäthyl oder Bromäthyl statt eines erwarteten Propylquecksilberjodids. Jod zersetzt das Di- wie das Monoquecksilbermethyljodid glatt in Methyljodid und Quecksilberjodid. — Ausser den in Methyljodid löslichen Körpern war in geringer Menge ein vollständig unlöslicher entstanden, der sowohl nach der Analyse, als weil er bei der Behandlung mit Jod nicht Methyljodid, sondern Jodoform liefert, für den Körper  $\text{CH}(\text{HgJ})_3$  gehalten werden muss. Er würde seine Entstehung dem im Methyljodid enthaltenen Jodoform verdanken. Schotten.

Notiz über die Bildung von Amylfluorid von S. Young (*Chem. societ.* 1881, I, 489). Durch Einleiten von Fluorwasserstoff in kalt gehaltenes Amylen, Neutralisiren mit Baryhydrat und fraktionirte Destillation wurde ein helles, chloroformähnlich riechendes, zwischen  $75$  und  $80^\circ$  siedendes Liquidum erhalten, welches nach der Analyse neben Amylen 68.73 pCt. Amylfluorid enthielt. Die niedriger, wie die höher siedenden Fraktionen enthielten weniger davon. Sämmtliche Operationen wurden in Bleigefässen vorgenommen. Schotten.

Synthese von  $\alpha$ -Isoheptan von Th. Purdie (*Chem. societ.* 1881, I, 464). Das bei  $89.5^\circ$  siedende Heptan wurde auf folgende Weise dargestellt: Aus Isobutyljodid und Natriumacetessigäther wurde Isobutylacetessigäther und durch dessen Verseifung mit wässriger Kalilauge Methylisopentylketon hergestellt. Das Keton lieferte bei der Reduktion mit Natrium 72 pCt. Carbinol. Letzteres wurde durch Jodwasserstoffsäure in das Jodid und dieses durch Zink und Salzsäure in  $\alpha$ -Isoheptan übergeführt. Bei der Reduktion des Ketons entstand neben dem Carbinol das bei  $30^\circ$  schmelzende und bei  $268^\circ$  siedende Diisobutylpinakon,  $\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{O}_2$ . Schotten.

Ueber die Einwirkung von Salpetersäure auf Aldehyd von N. Ljubavin (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1881, (1) 495). Die Darstellung des Glyoxals aus Salpetersäure und Aldehyd (*diese Berichte* XIV, 1713) wird folgendermaassen ausgeführt. In enge  $\frac{1}{4}$  Liter fassende Cylinder werden 160 ccm einer Aldehydlösung (aus gleichen Theilen Aldehyd und Wasser bestehend), dann vorsichtig, durch eine bis an den Boden reichende Trichterröhre, 20 ccm Wasser, unter dasselbe 64 ccm Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.36—1.37 und endlich unter diese 2—3 ccm rother, rauchender Salpetersäure gegossen. Die Cylinder werden bei Zimmertemperatur in einem Wasserbade stehen gelassen. Wie sich beobachten lässt, beginnt sofort ein Diffundiren des Aldehyds in die wässrige Schicht, bis zu welcher sich auch ziemlich schnell die Färbung des Stickstoffdetroxyds verbreitet. An der Grenze zwischen der Säure- und der Wasserschicht entsteht die



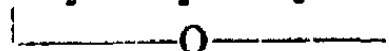
dunkelgrüne Färbung der salpetrigen Säure und erscheinen die ersten Gasbläschen, die sich später auch in den andern Theilen der Flüssigkeit bilden. Nach ungefähr 4 Stunden verschwindet die grüne Färbung und die einzelnen Schichten sind nicht mehr zu unterscheiden. Die Gasentwicklung dauert jedoch noch 5 bis 6 Tage. Wird dann der Inhalt der Cylinder eingedampft, so erhält man einen syrupartigen Rückstand, der hauptsächlich aus Glyoxal besteht. Dass der Entstehung des Glyoxals die Bildung von Paraldehyd vorangeht, wird erstens dadurch bewiesen, dass nach 4—6stündigem Stehen der Cylinder in der Aldehydschicht immer Paraldehyd nachgewiesen werden kann, und zweitens durch die bedeutendere Ausbeute an Glyoxal, wenn an Stelle des Aldehyds Paraldehyd oxydirt wird. Zur Untersuchung der aus den Cylindern entweichenden Gase wurden dieselben über Quecksilber aufgefangen. Sie erwiesen sich als bestehend aus: 19.5 pCt. Kohlensäure, Aldehyddämpfen und Wasser, 73.1 pCt. Stickstoffoxydul und 7.4 pCt. Stickstoff (die Angaben in *diesen Berichten* XIV, 1714 sind, infolge eines Fehlers im Original, nicht richtig). Der Oxydationsverlauf des Aldehyds mittels Salpetersäure ist also ziemlich verwickelt; merkwürdiger Weise geht er nur dann vor sich, wenn die Salpetersäure Stickstofftetroxyd enthält. Jawein.

**Ueber die Einwirkung von Ammoniumcyanid auf Aldehyde** von N. Ljubavin (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1881, (1) 504). Gegen die Ansicht Erlenmeyer's, dass die Bildung der Amidonitrile aus Blausäure und Aldehydammoniaken nach Art einer Aetherisation vor sich gehe, spricht der schnelle von Wärmeentwicklung begleitete Verlauf dieser Reaktionen. Nimmt man dagegen an, dass bei denselben zuerst der Aldehyd frei wird und zugleich Ammoniumcyanid entsteht, so ist es leicht möglich, dass die beiden letzteren Verbindungen sich unter Ausscheidung von Wasser zu Amidonitrilen vereinigen. Ist diese Voraussetzung richtig, so müssen die Amidonitrile durch Einwirken von Cyanammonium auf die Aldehyde erhalten werden können, was die ausgeführten Versuche auch wirklich bestätigt haben. Es wurden zu diesem Zwecke 10 g Acetaldehyd und 270 g einer 3procentigen wässrigen Lösung von Cyanammonium zusammengemischt, nach ungefähr 20 Minuten ein Ueberschuss starker Salzsäure zugefügt, das Gemisch einige Stunden lang am Rückflusskühler erwärmt, von dem beim Eindampfen sich ausscheidenden Salmiak abfiltrirt und zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde mit einem Gemisch von Alkohol und Aether behandelt, nach Entfernen des letzteren mit Bleihydroxyd gekocht, das Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt und die, nach dem Abdampfen erhaltene, krystallinische Masse durch Behandeln mit Kupferhydroxyd in das Kupfersalz übergeführt, welches aus Wasser in feinen, dunkelblauen Prismen krystallisirt. Die Bestimmung des Kupfers ergab 30.71 pCt., während



das Salz des Alanins,  $\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_6\text{NO}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$ , 30.84 pCt.  $\text{CuO}$  erfordert. Dasselbe, obige Voraussetzung bestätigende Resultat ergaben die Versuche mit Valeraldehyd, der mit der Cyanammoniumlösung einige Minuten lang geschüttelt wurde. In der hierbei entstandenen oberen Schicht schieden sich nach dem Erwärmen derselben auf dem Wasserbade und tagelangem Stehen nadelförmige Krystalle aus, die nach dem Umkrystallisiren aus Aether bei  $70^\circ$  schmolzen. Dieselben waren, aller Wahrscheinlichkeit nach, das von Strecker aus Valeraldehydammoniak und Blausäure erhaltene Alkaloïd,  $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{N}_5$ , (*Ann. Chem.* 180, 217) denn beim Kochen mit Salzsäure zerfielen sie in Leucin und Salmiak. Wurde, nach dem Zusammenschütteln des Aldehyds mit der Cyanidlösung, sogleich ein Ueberschuss starker Salzsäure zugefügt, so bildeten sich unter Erwärmung und Ausscheidung dichter Dämpfe weisse Flocken, die nach 3stündigem Kochen am Rückflusskühler wieder verschwanden, während die Flüssigkeit schon Leucin und Salmiak enthielt, deren Trennung durch Eindampfen und Abfiltriren der sich ausscheidenden Salmiakkrystalle bewirkt wurde. Das Filtrat wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand in Wasser gelöst, mit essigsauerm Kupfer gefällt, das in blauen Schüppchen erhaltene Salz durch Schwefelwasserstoff zersetzt und endlich das Leucin aus Wasser umkrystallisirt. Leucin bildet sich auch beim Einwirken von trockenem Cyanammonium auf Valeraldehyd. Werden 16 g des letzteren zu 8 g des ersteren allmählich gegossen, so erhält man eine trübe Flüssigkeit, aus der durch starke Salzsäure eine dichte, weisse Masse ausgeschieden wird, die mit Wasser verdünnt, 2 bis 3 Stunden lang gekocht und dann zur Entziehung des Leucins wie oben behandelt wurde. Aus 16 g Aldehyd erhielt man 9.7 g des Kupfersalzes mit 24.33 pCt.  $\text{CuO}$ . Der Formel  $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2)_2$  entsprechen 24.55 pCt. Jawoin.

Ueber das Reduktionsprodukt des Succinylchlorids und die normale  $\gamma$ -Oxybuttersäure von A. Saytzev (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1881, (1) 479). Bei der Reduktion des Succinylchlorids hatte Verfasser schon früher (*Ann. Chem.* 171, 258) eine Verbindung von der Zusammensetzung  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$  erhalten, die er damals für den Aldehyd der Bernsteinsäure hielt. Erst später (*diese Berichte* XIII, 1061) erkannte er, dass diese Verbindung das Anhydrid der normalen Oxybuttersäure ist:  $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}$ . Zur Dar-



stellung desselben verfuhr Verfasser ebenso wie früher, nur wurde die Trennung des Lactons von Wasser nicht durch vollständiges Abdampfen, sondern nach geringem Einengen, durch Extraction mittels Aether ausgeführt, da sich sonst mit den Wasserdämpfen auch ziemlich viel von dem Lacton verflüchtigt. Das Oxybuttersäurelacton siedet

unter 753.8 mm bei 203°. Das spezifische Gewicht ist 1.1441 bei 0° und 1.1286 bei 16°; der Ausdehnungscoefficient 0.00086. Die Ueberführung des Lactons in die normale  $\gamma$ -Oxybuttersäure geschah durch Behandeln mit Baryumhydroxyd, Zersetzen mit Schwefelsäure, Entfernen des Ueberschusses der letzteren durch kohlen saures Blei, Fällen mit Schwefelwasserstoff, Einengen der Lösung und Ausziehen mittels Aether. Die normale  $\gamma$ -Oxybuttersäure ist eine schwach saure Flüssigkeit, die durch kohlen saure Salze, mit Ausnahme der Alkalien, nicht vollständig gesättigt wird. Von den Salzen sind das Kalium-, Natrium-, Ammonium-, Baryum-, Calcium-, Zink-, Kupfer- und Silbersalz dargestellt worden.

Jawein.

Ueber das Diallyläthylcarbinol von A. Smirensky (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1881 (1) 488). Die Darstellung dieses tertiären Alkohols gelang auf demselben Wege, wie die seiner Homologen, des Diallylmethylcarbinols und der beiden Diallylpropylcarbinole (*Ann. Chem.* 185, 170; 193, 362 und 197, 70). Das Diallyläthylcarbinol ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 175—176° siedet (743.5 mm) und das spec. Gewicht 0.8776 bei 0° und 0.8637 bei 17° besitzt. Bei der Oxydation wurden Oxalsäure und das Salz einer nicht näher untersuchten Säure erhalten.

Jawein.

Ueber Isoheptylsäure aus Hexyljodür von Otto Hecht (*Ann. Chem.* 209, 338). Ausser den vom Verfasser in den *Berichten* XI, 1781 bereits mitgetheilten Oxydationsprodukten der Isoheptylsäure (Essigsäure und Buttersäure) sind jetzt Ester und Salze beschrieben. Die Ester wurden durch Stehenlassen der Säure mit dem betreffenden Alkohol und concentrirter Schwefelsäure dargestellt. Der Methyl ester,  $C_7H_{13}O_2 \cdot CH_3$ , ist eine stark riechende, bei 156—157° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0.879 bei 15°. Der Aethyl ester siedet bei 172—173°,  $D = 0.8685$  bei 15°, der Propylester siedet bei 191—192°,  $D = 0.8635$  bei 19°, der Isopropylester siedet bei ca. 177°,  $D = 0.859$  bei 19°. Das Kaliumsalz ist sehr zerfliesslich und trocknet über Schwefelsäure zu einer seifenartigen Masse ein. Es reagirt alkalisch und ist leicht in Wasser und Weingeist löslich. Ihm ähnlich ist das Natriumsalz. Das Lithiumsalz ist wasserfrei und nicht zerfliesslich. Das Baryumsalz enthält  $1\frac{1}{2}H_2O$ , welche es über Schwefelsäure fast vollständig verliert. Bei 2° lösen 100 Th. Wasser 30 Th. des trocknen Salzes. Das Strontiumsalz bildet lange Nadelbüschel, die  $2H_2O$  enthalten. 100 Th. Wasser lösen bei 2° 19.18 Th. des Salzes. Das Calciumsalz, welches aus der Lösung in zähen, krystallinischen Häuten sich abscheidet, enthält  $1\frac{1}{2}H_2O$ ; es ist in kaltem Wasser leichter löslich als in heissem, aus welchem es sich wasserfrei abscheidet. Das Silbersalz ist ein weisser Niederschlag, der aus Wasser (bei 4° lösen sich 0.23 Th. in 100 Th. Wasser) in Nadelsternen krystallisirt. Für das

Kalksalz ist die Löslichkeit bei 12 verschiedenen Temperaturgraden zwischen  $0^{\circ}$  und  $97.5^{\circ}$  bestimmt und in einer Curve anschaulich gemacht worden.

Pinner.

Ueber einen Fall des Uebergangs der Weinsteinsäure in Traubensäure (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1881 (1), 510). Bei der Anwendung der Weinsäure in der Färberei zum Zersetzen des Chlorkalks oder theilweisen Lösen der Thonerde bleibt der grösste Theil derselben als Kalksalz in den Rückständen der Aetzküpe zurück, aus welchen die Wiedergewinnung der Weinsäure nach der Methode von A. Müller (*Wagner's Jahresber.* 1871, 818) ausgeführt wird. Verfasser erhielt jedoch beim Arbeiten nach dieser Methode nur ungenügende Resultate, was seiner Ansicht nach hauptsächlich dadurch verursacht wird, dass in den meisten russischen Fabriken die Rückstände aus den Küpen nicht alle 2—3 Wochen, sondern 2—4 mal jährlich entfernt werden. Durch einfaches Abschlämmen lassen sich die Rückstände in zwei fast gleiche Theile trennen, von denen der eine, die feineren Theilchen enthaltende, nach dem Behandeln mit Essigsäure ein Produkt liefert, das fast 90 pCt  $\text{CaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$  enthält. Trotzdem erhält man beim Aufarbeiten dieses Salzes keine Weinsäure. Aus seiner Lösung in Salzsäure wird es durch Ammoniak wieder ausgefällt. Diese Eigenschaft ist nun für die Traubensäure charakteristisch. In den Küpen, in denen die Temperatur selten über  $50^{\circ}$  steigt, muss also ein Uebergang des Calciumsalzes der Weinsäure in das Salz der isomeren Traubensäure vor sich gehen.

Jawoin.

Synthesen mittels Malonsäureester von M. Conrad, C. A. Bischoff und M. Guthzeit (*Ann. Chem.* 209, 211—248). a) Ueber Nitrosomalonsäureester und dessen Derivate von M. Conrad und C. A. Bischoff (S. 211—218) ist bereits in den *Berichten* (XIII, 599) mitgetheilt. — b) Ueber Monochlormalonsäureester und Tartronsäure (S. 218—232) ist zum Theil in den *Berichten* (XIII, 600 und XIV, 617) publicirt. Nachzutragen ist, dass die Tartronsäure bei vorsichtigem Erhitzen auf  $110$ — $120^{\circ}$  sublimirt und bei  $185$ — $187^{\circ}$  unter Zersetzung schmilzt, dass ihr Natriumsalz,  $\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_5\text{Na}_2$ , leicht in Wasser, schwer in Weingeist sich löst und dass ihr Bleisalz,  $\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_5\text{Pb}$ , ein krystallinischer, ihr Silbersalz,  $\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_5\text{Ag}_2$ , ein käsiger, aus vielem heissen Wasser in Nadeln krystallisirender Niederschlag ist. Mit weingeistigem Ammoniak setzt sich der Chlormalonsäureester bei gewöhnlicher Temperatur um zu Chlormalonylamid,  $\text{CHCl}(\text{CONH}_2)_2$ , welches in farblosen Tafeln krystallisirt, in Wasser, Weingeist und Aceton in der Hitze leicht löslich ist, bei  $170^{\circ}$  schmilzt und bei  $175^{\circ}$  sich zersetzt. Durch Kochen mit Anilin wird der Chlormalonsäureester in Anilidomalonylanilid,  $\text{CH}(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CONHC}_6\text{H}_5)_2$ , übergeführt, welches

Berichte d. D. chem. Gesellschaft. Jahrg. XIV.

173

bei 162° schmelzende Prismen bildet. — c) Ueber Aethyl- und Isobutylchlormalonsäureester, Aethyl- und Isobutyltartronsäure, Aethyl- und Isobutylhydroxyessigsäure von M. Guthzeit (S. 232—241; vgl. *Berichte a. a. O.*). Die Isobutylmalonsäure,  $C_4H_9 \cdot CH(CO_2H)_2$ , ist eine in Wasser, Weingeist und Aether leicht lösliche, bei 107° schmelzende Substanz, die Isobutyltartronsäure,  $C_4H_9 \cdot C(OH) \cdot (CO_2H)_2$ , ist sehr zerfließlich, sehr leicht löslich und schmilzt bei 110—114°. — d) Ueber Benzylchlormalonsäureester, Benzyltartronsäure und Phenylmilchsäure von M. Conrad (S. 241—248) vgl. *Berichte XIII*, 2159.

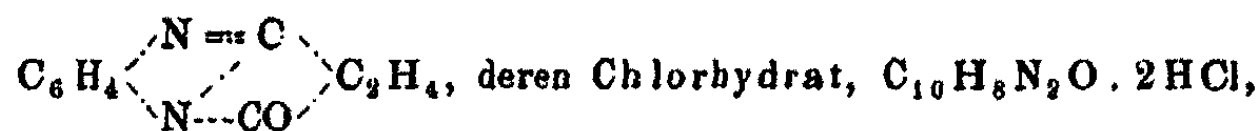
Plüner.

Ueber Anhydroverbindungen von H. Hübner (Fortsetzung) (*Ann. Chem.* 209, 339—384). Nur Folgendes ist in den in den *Berichten* von Hrn. Hübner publicirten Abhandlungen nicht enthalten. Durch Erhitzen von Orthonitranilin mit entwässerter Oxalsäure auf 120—140° erhält man eine Schmelze, der durch Alkohol und Eisessig Oxnitranilsäure,  $C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot NH \cdot C_2O_2OH + 2H_2O$ , und deren Aether entzogen werden kann, während Oxnitranilid zurückbleibt. Die Oxnitranilsäure ist sehr schwer in Alkohol löslich und bildet braunröthlich gefärbte, silberglänzende Nadeln; ihr Aethyläther ist leicht in Alkohol löslich und bildet bei 112° schmelzende Nadeln. Das Oxnitranilid,  $(C_6H_4NO_2 \cdot NH)_2C_2O_2$ , ist unlöslich in Wasser und Alkohol, kaum löslich in Eisessig, leicht löslich in Anilin, woraus es in blassgelben, oberhalb 300° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Das aus Ameisensäure und *o*-Nitranilin dargestellte Formnitranilid ist leicht in heissem Wasser, Alkohol u. s. w. löslich und krystallisirt in gelben bei 122° schmelzenden Nadeln. Bei der Reduktion mit Zinn und Eisessig giebt das Oxnitranilid das

Anhydroxanilid,  $C_6H_4 \cdot \begin{array}{c} N \\ \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad C \cdots C \quad \quad \\ \diagup \quad \diagdown \\ NH \quad \quad NH \end{array} \cdot C_6H_4$ , welches un-

löslich in Wasser, Schwefelkohlenstoff und Petroleum ist, schwer in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Aceton, ziemlich leicht in Eisessig sich löst, bei 300° noch nicht schmilzt und unzersetzt sich verflüchtigt. Das Chlorhydrat,  $C_{14}H_{10}N_4 \cdot 2HCl + 2H_2O$ , scheidet sich aus starker Salzsäure in farblosen Nadeln aus und ist durch Wasser zersetzbar. Das Platindoppelsalz bildet hellgelbe Nadeln, das Sulfat,  $C_{14}H_{10}N_4 \cdot H_2SO_4 + 2H_2O$  und das Nitrat farblose Nadeln.

Das Orthonitrosuccinanilid (*diese Berichte VIII*, 1225) giebt bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure Diamidobenzol und Bernsteinsäure, dagegen bei Ausschluss von Wasser (Reduktion mit Zinn und mit Salzsäuregas gesättigtem Eisessig) die Anhydrobase,

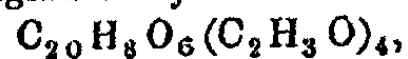


aus starker Salzsäure in farblosen Nadeln krystallisirt.

Dinitrosuccinanilid,  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_6$ , krystallisirt aus kochendem Anilin (in den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist es sehr wenig oder gar nicht löslich) in gelben bei  $260^\circ$  schmelzenden Nadeln.

Succinditoluidid,  $(\text{C}_7\text{H}_7\text{NH})_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2$ , durch Zusammenschmelzen von Bernsteinsäure mit 2 Mol. Toluidin dargestellt, schmilzt bei  $256^\circ$ . Beim Nitriren mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.5 bildet es eine nur unter Zersetzung schmelzende Tetranitroverbindung, mit etwas schwächerer Salpetersäure eine Dinitroverbindung,  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_6$ , welche bei  $217^\circ$  schmilzt. Pinner.

Ueber Gallein und Cörolein von Karl Buchka (*Ann. Chem.* 209, 249—277). Dem vom Verfasser in den *Berichten* (XIV, 1326) gegebenen Auszuge aus der vorliegenden ausführlichen Abhandlung ist Folgendes hinzuzufügen. Das Tetraacetyl-gallein bildet kleine farblose, bei  $247 - 248^\circ$  schmelzende Blättchen, das Tetrabenzoylgallein bei  $231^\circ$  schmelzende Nadeln, das Dibromgallein,  $\text{C}_{20}\text{H}_8\text{Br}_2\text{O}_7$ , goldgrün glänzende, leicht in Alkohol, Essigsäure und Aceton, schwer in Benzol und Chloroform lösliche Krystalle, das Tetraacetyldibromgallein farblose, bei  $234^\circ$  schmelzende Blättchen, das Hydrogallein,  $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_7$ , ist ziemlich schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Eisessig und Aceton löslich, in Benzol und Chloroform unlöslich. Das Gallin  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_7$  durch Eintragen von Zinkstaub in eine ammoniakalische Lösung von Gallein, Ansäuern der Lösung und Ausziehen mit Aether aus der sauren Flüssigkeit dargestellt, krystallisirt in farblosen feinen Nadelchen, die an der Luft sich schnell roth färben und leicht in Alkohol, Eisessig und Aceton, etwas schwerer in Wasser löslich sind. Seine Tetraacetylverbindung,  $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_7(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_4$ , bildet farblose, bei  $220^\circ$  schmelzende Blättchen. Das Pentacetyl-gallol,  $\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{O}_6(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_5$ , schmilzt bei  $230^\circ$ . Beim Schmelzen von Gallein mit Kali entsteht Anhydro-pyrogallolketon  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_6$ , welches schwer in Wasser, leicht in Alkalien sich löst, unter Zersetzung bei hoher Temperatur schmilzt und mit Essigsäureanhydrid eine in farblosen, bei  $237^\circ$  schmelzenden Würfeln krystallisirende Tetraacetylverbindung liefert. — Das in Wasser, Weingeist und Aether äusserst wenig lösliche Cörolein giebt mit sauren schwefligsauren Alkalien unter Reduktion leicht in Wasser lösliche Doppelverbindungen; das Triacetat,  $\text{C}_{20}\text{H}_7\text{O}_6(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_3$ , krystallisirt aus Eisessig in zarten rothen Nadeln. Das Cörolin liefert beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid ein Tetraacetat



welches gelbe bei 256° schmelzende Nadeln bildet. Ueber Zinkstaub destillirt geht das Cörolein in Phenylanthracen über. Pianer.

Ueber direkte Bildung von Phenol aus Benzol von C. T. Kingzett (*Chem. News* 44, 229). Im Anschluss an die Mittheilung von Leeds (diese Berichte XIV, a, 975), welcher durch Wasserstoffsperoxyd Benzol zu Phenol oxydirte, versuchte der Verfasser, ob in einem Gemisch von Terpentinöl, Benzol und Wasser, durch welches bei + 60° ein Luftstrom streicht, ebenfalls Gelegenheit zur Phenolbildung gegeben wäre. Er erhielt jedoch, trotzdem sich in dem Wasser die Anwesenheit von Wasserstoffsperoxyd nachweisen liess, kein Phenol. Zwar erhielt er mit Bromwasser, Ferrosulfat, Ferrichlorid, Permanganat, kaustischen Alkalien Reaktionen, welche theils für Thymol oder Pyrogallussäure, theils für Phenol sprachen; allein gerade der Niederschlag mit Bromwasser unterschied sich wesentlich von dem bei Phenol erhaltenen. Aus der Abhandlung klingt ein leiser Zweifel heraus, ob die von Leeds erhaltene Substanz wirklich Tribromphenol gewesen ist; der Versuch von Leeds selbst ist durch Kingzett aber nicht wiederholt worden. Mylius.

Ueber die Komensäure von T. Reibstein (*Journ. pr. Chem.* N. F. 24, 284). Dem schon von Ost veröffentlichten (diese Berichte XIV, 1407) ist aus der vorliegenden, ausführlichen Mittheilung Folgendes hinzuzufügen. Die Komenaminsäure ist eine Oxysäure,

$C_5H_9NO \left\{ \begin{array}{l} OH \\ CO_2H \end{array} \right.$ , deren Aethylester (Schmelzpunkt 205°) mit Basen Salze bildet. Das mit 2 Molekülen aq. in kleinen, gelben Nadeln krystallisirende Barytsalz scheidet sich aus, wenn man Chlorbaryum zu einer Lösung des Esters in wässrigem Ammoniak fügt. Die Komenaminsäure entsteht auch beim Erhitzen der Bromkomesäure mit Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 150°. Die Oxykomesäure entsteht durch Erhitzen der Bromkomesäure mit Barytwasser, Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure. Ihr Aethylester schmilzt bei 204°, dessen Diacetylderivat bei 75°. Sie bildet zweifach saure und neutrale Salze. Im geschlossenen Rohr bei 160° mit Ammoniak behandelt, geht sie in die Oxykomenaminsäure über, welche wahrscheinlich zur isomeren Amidokomesäure in derselben Beziehung steht, wie die Pyromekazonsäure zur Amidopyromekonsäure. Schotten.

Ein neues Chininderivat von E. Rennie (*Chem. societ.* 1881, I, 469). Beim Eintragen von Chinin in ein kalt gehaltenes Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure entsteht ein starrer, nicht krystallisirter Körper, dessen Analyse zu der Formel eines Dinitrochinins + 1 Molekül aq. führte. Das Wasser entweicht erst bei einer Temperatur von 120—130°. Der Körper ist leicht löslich in Säuren und Alkohol, kaum löslich in Aether und Wasser. Schotten.

Ueber ein neues Chinaalkaloïd von Arnaud (*Compt. rend.* 98, 593). In einer sehr dichten, tief braunrothen Chinarinde mit harzigem Bruch aus der Provinz Santander (Columbien) hat Verfasser neben Cinchonin ein mit dem Hydrocinchonin gleich zusammengesetztes Alkaloïd, welches er Cinchonamin nennt, aufgefunden. Die Rinde wurde mit Kalkmilch behandelt, das Gemenge bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet und dann mit kochendem, starkem Weingeist erschöpft. Das nach Verjagung des Alkohols bleibende Basengemisch wurde in überschüssiger, verdünnter Salzsäure aufgenommen und der Krystallisation überlassen, wobei das salzsaure Cinchonamin, welches in der Kälte wenig löslich ist, sich ausscheidet, während das Cinchoninsalz in Lösung bleibt. Das Cinchonamin,  $C_{19}H_{24}N_2O$ , krystallisirt aus kochender, alkoholischer Lösung in farblosen, glänzenden Prismen, ist unlöslich in Wasser, löslich bei  $27^\circ$  in 100 Theilen Aether und in 31.6 Theilen 90 procentigem Alkohol, schmilzt bei  $195^\circ$ , erstarrt zu einer amorphen, durchscheinenden Masse, reagirt in alkoholischer Lösung alkalisch und ist rechtsdrehend. (In 93 procentigem Alkohol  $[\alpha]_D = +117.9^\circ$ .) Es neutralisirt vollkommen die Säuren und bildet meist wenig lösliche Salze. In saurer Lösung zeigt es keine Fluorescenz. Aus seinen Salzen wird es durch Kali und Ammoniak gefällt.

Das Chlorhydrat,  $C_{19}H_{24}N_2O \cdot HCl + H_2O$ , ist wenig in Wasser, namentlich bei Gegenwart freier Säure löslich und krystallisirt leicht in Prismen. Das Chloroplatinat,  $(C_{19}H_{24}N_2O \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ , ist ein fast unlöslicher, hellgelber Niederschlag. Das in Wasser sehr leicht lösliche Sulfat krystallisirt nur aus Alkohol. Das Nitrat ist ein fast unlöslicher Niederschlag, ebenso sind das Jodhydrat und das Acetat wenig löslich. Die saure, schwefelsaure Lösung der Base zeigt die Rotation  $[\alpha]_D = +45.5$  bei  $16^\circ$ . Pinner.

Ueber eine neue Reihe von Basen, die sich vom Morphin ableiten von E. Grimaux (*Compt. rend.* 98, 591). Wird das durch Einwirkung von Jodmethyl auf Codeïn erhaltene Codeïn-jodmethylat mit Silberoxyd behandelt und die Lösung auf dem Wasserbad eingeeengt, so erhält man nicht das Hydrat der quartären, sondern eine feste, krystallisirbare, tertiäre Base, die Verfasser Methocodeïn,  $C_{17}H_{17}(CH_3)NO_2 \cdot OCH_3$ , nennt, isomer mit dem früher von ihm beschriebenen Codäthylin (Oxäthylmorphin),  $C_{17}H_{18}NO_2 \cdot OC_2H_5$ . Die neue Base ist wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich und scheidet sich aus schwachem Alkohol in glänzenden, bei  $118.5^\circ$  schmelzenden Nadeln aus. Aus ihren Salzen wird die Base durch Ammoniak gefällt, wodurch sie sich vom Codeïn und Codäthylin unterscheidet. Ihr Chlorhydrat ist krystallisirbar. Durch concentrirte Schwefelsäure wird sie braun gefärbt; setzt man einige Tropfen Wasser hinzu, so löst sie sich zu einer intensiv blauviolett gefärbten Flüssigkeit, die auf weiteren Wasserzusatz hellroth, schliesslich farblos wird.



Diese charakteristische Reaktion gleicht vollkommen der des Cryptopina. Dieselbe Base entsteht auch, aber in geringerer Menge beim Kochen von Codeinjodmethylat mit Kaliumhydrat. Ferner giebt das Codäthylinjodmethylat bei der Behandlung mit Silberoxyd oder Kaliumhydrat eine bei 132° schmelzende tertiäre Base, welche die charakteristische Reaktion mit Schwefelsäure ebenfalls zeigt. Das Methocodein wirkt auf den Organismus weniger heftig, wie das Codäthylin und zwar brechenregend und narcotisch.

Pinner.

Ueber die spezifische Drehung der Maltose von E. Sandvik (*Zeitschr. physiol. Chem.* 5, 427). Die spezifische Drehung einer durch mehrmaliges Auflösen in Alkohol und Wiederausfällen mit Aether gereinigten Maltose wurde in Uebereinstimmung mit den Beobachtungen von Sullivan  $(\alpha)_D = 150.04^\circ$  gefunden. Die Drehung scheint sowohl von der Concentration, als von der Temperatur der Lösung unabhängig zu sein. (Vergl. auch *diese Berichte* XIV, 541, 365.)

Schotten.

Ueber ein neues Kohlehydrat von E. Morelle (*Compt. rend.* 98, 646). Die von Garrau im Jahre 1850 aus *Bergenia sibirica* isolirte und Bergenin genannte Substanz ist von Morelle eingehender studirt worden. Er stellte dieselbe durch Erschöpfen des Stammes der Pflanze mit 80° heissem Wasser, Fällen der Gerbsäure aus der Lösung mit Bleiacetat und Verdampfen nach Entbleiung des Filtrats dar. Die neue Verbindung, die jetzt Bergenit genannt wird, krystallisirt leicht in kleinen orthorhombischen Krystallen, schmeckt bitter, dreht nach links  $([\alpha]_D = -51^\circ 36')$ , ist in Wasser und Alkohol in der Kälte wenig, leichter in der Hitze löslich, besitzt die Zusammensetzung  $C_8H_{10}O_5 + H_2O$ , das spezifische Gewicht 1.5445, schmilzt in ihrem Krystallwasser bei 130°, wird bei weiterem Erhitzen allmählich wasserfrei und wieder fest, zersetzt sich bei 230° und wird durch Säuren nicht zerlegt. Mit Eisessig 24 Stunden lang auf 100° erhitzt liefert der Bergenit ein Monoacetat,  $C_8H_9O_5 \cdot C_2H_3O$ , als weisse, amorphe, in Wasser, Weingeist und Aether sehr leicht lösliche Masse. In analoger Weise entsteht mit Baldriansäure ein Monovalerat. Chloracetyl giebt mit Bergenit bei 100° ein Triacetat  $C_8H_7O_5(C_2H_3O)_3$ , welches in rhomboëdalen Blättchen krystallisirt und beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 280° in Pentacetat  $C_8H_5O_5(C_2H_3O)_5$ , eine aus absolutem Alkohol in feinen Nadeln krystallisirende Substanz, sich umwandelt. Es ist demnach der Bergenit ein fünfatomiger Alkohol.

Pinner.



### Physiologische Chemie.

**Studien über den Harnstoffpilz** von Rud. v. Jaksch (*Zeitschr. physiol. Chem.* 5, 395—421). Mit rein gezüchtetem Harnstoffpilz angestellte Versuche ergaben, dass die für die Entwicklung des Pilzes günstigste Temperatur bei 30—33° liegt; über 40° nimmt die Entwicklungsfähigkeit mit der steigenden Temperatur ab und hört bei 60° völlig auf. Zu seiner Entwicklung bedarf der Pilz Kalium- und Magnesiumverbindungen, Phosphorsäure und Schwefelsäure, und neben freiem Sauerstoff organische Substanzen, von welchen Harnstoff und Seignettesalz sich besonders tauglich erwiesen. Als Nährflüssigkeit bewährte sich eine Lösung, welche im Liter  $\frac{1}{8}$  g Magnesiumsulfat,  $\frac{1}{2}$  g saures Kaliumphosphat, 5 g Seignettesalz und 5 g Harnstoff enthält. Das Seignettesalz in der Nährlösung kann durch die Natriumsalze von Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, Bernsteinsäure, Milchsäure, Apfelsäure, Weinsäure, Citronensäure, Benzoëssäure, durch Glycerin und lösliche Kohlehydrate ersetzt werden. Der Pilz entwickelt sich in Lösungen, welche an Stelle des Seignettesalzes und des Harnstoffs je folgende Substanzen enthalten: die Ammoniumsalze von Bernsteinsäure, Milchsäure, Aepfelsäure, Weinsäure, Citronensäure, Benzoëssäure, Glycocol, Leucin, Asparagin, Kreatin, Pepton, Hippursäure- und Asparaginsäuresalze. Unbrauchbar als Stickstoff- und Kohlenstoffquelle für die Ernährung des Pilzes erwiesen sich: die Ammoniumsalze von Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, Oxalsäure, Salicylsäure und Acetamid. Der Harnstoff allein kann durch oxaminsaures Natrium ersetzt werden; dasselbe kann dem Pilz aber nur Stickstoff zuführen und keinen Kohlenstoff, ebensowenig als die Oxalsäure selbst. Am Schluss werden die morphologischen Verhältnisse des Pilzes erörtert.

Baumann.

**Notiz über Protagon** von Henry E. Roscoe (*Royal soc.* 32, 35—36). Nach Thudichum sollte Protagon mindestens 0.76 pCt. Kalium enthalten (l. c., 6. Jan. 1881); Roscoe fand in zweimal umkrystallisirter Substanz nur 0.0236 pCt. als Verunreinigung.

Hortor.

**Zur Kenntniss der Fäulnisprodukte des Gehirns** von Florian Stöckly (*Journ. pr. Chem.* 24, 17—24). Ausser Skatol (Nencki, *diese Berichte* XIII, 2002) erhielt Verfasser Parakresol, ferner flüchtige Fettsäuren (Essigsäure bis Capronsäure) und bis 4 pro Mille Hydrozimmtsäure (Sdp. 275—280°), welche E. u. H. Salkowski (*diese Berichte* XII, 107) als Produkt der Eiweissfäulnis constatirten. Diese Säure wurde aus dem Rückstand des Aetherextracts durch Wasser ausgefällt, in Alkohol gelöst und in das Zinksalz übergeführt (vgl. Nencki, *Centralbl. med. Wissensch.* 1878, 47).

Ferner wurde bei kurz dauernder Fäulniss Bernsteinsäure erhalten. Leucin schied sich nach Ausfällung der schwach alkalischen Flüssigkeiten mit Kupfersulfat und Durchleitung von Schwefelwasserstoff aus den eingedampften Filtraten krystallinisch ab. Herter.

Ueber die Bildung von Xanthinkörpern in keimenden Pflanzen. Zur Physiologie der Xanthinkörper von G. Salomon (*Du Bois-Reymond's Arch.* 1881, 166—168, 361—362). Pflanzliche Xanthinkörper wurden zuerst von Schützenberger (*diese Berichte* VII, 192, 362) bei der Selbstgährung der Hefe beobachtet. Salomon fand dieselben in höheren Pflanzen weiter verbreitet. Keimlinge von *Lupinus luteus* lieferten 0.2 pCt. Xanthinkörper (Hypoxanthin, Xanthin, Guanin?, keine Harnsäure). Sie fehlen in ruhenden Samen, scheinen aber in der erwachsenen Pflanze noch vorhanden (nach der Untersuchung von Lupinen, sowie von *Extractum graminis* und *Millefolii*). Zur Darstellung werden Malzkeime empfohlen. — Salomon erhielt wie Kessel (*Zeitschr. physiol. Chem.* 5, Heft 4) beim Kochen mit Säure — er kochte nach Salkowski (*Pflüger's Arch.* 5, 95) den Wasserauszug der Organe mit Salpetersäure — bedeutend mehr Hypoxanthin als durch Auskochen mit Wasser; er erhielt so beim Hund aus der Leber 0.11 pCt., aus dem Muskel 0.069 pCt. Bei Digestion der Organe in Zimmertemperatur vermehrt sich das freie Hypoxanthin (Salomon, *diese Berichte* XIII, 1160); die Gesamtsumme des freien und des gebundenen Hypoxanthins bleibt dabei unverändert. Die Hypoxanthin bildende Substanz hält Kossel für Nuclein (*diese Berichte* XII, 2167; XIII, 1879; XIV, 1210); Salomon schliesst sich jetzt im allgemeinen Kossel's Anschauungen an (vgl. *diese Berichte* XI, 574, XII, 95). Herter.

Ueber die Verbrennungswärme der Eiweisskörper und der Peptone von B. Danilewsky (*Centralbl. med. Wissensch.* 1881, 465—467, 486—490). Danilewsky hat, im wesentlichen nach Stohmann (*diese Berichte* XII, 1012) unter Zusatz von chlorsaurem Kali und Braunstein verbrannt; zur Vervollständigung der Verbrennung diente ein Zusatz von Anthrachinon; durch Bimstein wurde die Dauer derselben verlängert. Er fand folgende Mittel: Pflanzenfibrin 6231 Cal., Kleber 6141, Legumin 5573, Casein 5785 (mit Correctur für Asche 5950), Blutfibrin 5709 (5830), reines Pepton nur 4997, Glutin 5493, Chondrin 4909, Harnstoff 2537. In der Spaltung der Eiweisskörper sieht Danilewsky die hauptsächlichste Quelle der Muskelkraft (vgl. über den Ursprung der Muskelkraft 1876, russisch). Herter.

Die gerinnbaren Eiweissstoffe im Blutserum und in der Lymphe des Hundes von Gaetano Salvioli (*Du Bois-Reymond's Archiv* 1881, 269—216). Tiegel gab an, dass bei Schlangen das

Blutserum nach langem Hungern kein Serumalbumin, wohl aber noch Paraglobulin enthält. Salvioli fand bei Hunden, welche 6—96 resp. 168 Stunden nach der letzten Fleischaufnahme gefastet hatten, keinen Unterschied weder im Gesamteiweissgehalt noch im Verhältniss der beiden Eiweissarten. Das Paraglobulin wurde nach Hammarsten mittelst Magnesiumsulfat ausgefällt. Als Mittel von 9 Bestimmungen giebt Salvioli für Hundebutserum:

Gesamteiweiss:	Paraglobulin:	Verhältniss beider:
5.82 pCt. (5.31—6.49)	2.05 pCt. (1.29—2.90)	0.37 pCt. (0.23—0.49)

Nach dem Verhältniss beider Werthe würde das Hundeserum demnach zwischen dem des Menschen und des Kaninchen stehen; der Gesamteiweissgehalt liegt noch unter dem von Hammarsten für Kaninchen festgestellten Werthe. — Während der Curare-Vergiftung fand Salvioli beide Stoffe in gleicher Weise etwas vermehrt. — Chylus und Lymphe enthalten beide Stoffe in geringerer Menge, aber in gleichem Verhältniss wie das Blutserum derselben Individuen.

Herter.

Ueber die Entstehungsweise von Chondrin und Glutin aus den Eiweisskörpern von A. Danilewsky (*Centralbl. med. Wissensch.* 1881, 481—486). Ein dem Chondrin nahestehender Körper „Chondronoid“ wird folgendermaassen erhalten: Eieralbumin oder Casein, in sehr geringem Alkaliüberschuss (Nachweis durch Tropaeolin, l. c. 1880, 929) gelöst, wird mit Pankreatinglycerinlösung erst bei alkalischer Reaktion bis Neutralisation nur noch schwaches Präcipitat bewirkt, dann bei schwach essigsaurer bis zu geringer Indolbildung digerirt. (Temperatur 35° während der ersten 5—6 Stunden, dann Zimmertemperatur.) Nach Aufkochen wird aus dem Filtrat durch starken Alkohol das (*diese Berichte* XIII, 2132) beschriebene Produkt und Leucin ausgefällt, dann fällt in dem eingedampften Filtrat durch Alkohol das Chondronoid als harzige Masse, welche durch mehrmaliges Fällen mit Alkohol und Dialyse gereinigt wird. Das Präparat enthält 9 pCt. Asche; die Lösung wird durch Bleiacetat gefällt, durch Essigsäure getrübt.

Ein dem Glutin ähnlicher Körper, das Glutinoid, wird erhalten, wenn Muskelsyntonin bei ganz kleinem Säureüberschuss in viel Wasser gelöst, mit viel Glycerinpepsinlösung bei 35° digerirt (noch einige Tage nach dem Verschwinden des Neutralisationspräcipitats) und nach Abstumpfen der Säure mit Soda zum Syrup eingedampft wird. Durch Zusatz von starkem Alkohol wird dann Glutinoid als flockige, durch Dialyse von Salzen zu befreiende Ausscheidung erhalten. Die Lösung desselben gelatinirt noch stärker als die des Chondronoids, besonders auf Alkoholzusatz. Beiden Körpern fehlt die Tyrosin- und Inositgruppe; die Biuret- und Millon's-Reaktion sind bei ihnen nur schwach angedeutet. Zwei Tabellen im Original

vergleichen ihre Reaktionen mit denen von Pepton, Chondrin, Glutin und Chondropepton.

Hortel.

Das Verhalten des Peptons und Tryptons gegen Blut und Lymphe von Fano (*Du Bois-Reymond's Arch.* 1881, 277—297). In dieser Arbeit, welche sich an die Schmidt-Mülheim's (*diese Berichte* XIII, 934) anschliesst, bezeichnet Fano als „Pepton“ das durch Magensaft gebildete, als „Trypton“ das durch Pankreas gebildete Pepton, welches nach Drechsel durch Ausfällung mit Ferrocyankwasserstoff, dann mit Eisenchlorid, Neutralisiren, Kochen und Fällen des Filtrats mit Alkohol gereinigt wurde. Fano bestätigt die Verhinderung der Blutgerinnung durch Injection von Pepton. Wird Hunden 0,3 g pro Kilo „Pepton“ in 3 ccm 0,4 pCt. NaCl-Lösung in die Jugularvene injicirt, und darauf Blut entzogen, so gerinnt dasselbe nicht innerhalb 24 Stunden, auch nicht auf Zusatz von Alex. Schmidt's Fibrinferment, weil der Zerfall der weissen Blutkörperchen aufgehalten zu sein scheint; durch die Centrifuge gewonnenes Blutplasma kann nach dieser Zeit gerinnen, besonders wenn Wasser zugesetzt oder Kohlensäure durchgeleitet wird. Das im Körper verbleibende Blut gerinnt spätestens in 3 Stunden seine Gerinnbarkeit wieder und büst dieselbe durch erneute Peptoninjection innerhalb 24 Stunden nicht wieder ein. Das Pepton verschwindet sehr schnell aus dem Blutplasma (Schmidt-Mülheim), nach Fano in der ersten, resp. den ersten Minuten; es geht nicht in den Harn, dessen Secretion nach der Injection mehrere Stunden still steht; es wird auch nicht in gerinnbare Eiweissstoffe verwandelt, wie vergleichende Blutanalysen ergaben, welche sich auch auf den Farbstoffgehalt erstreckten. — Nach der durch Kohlensäure eingeleiteten Gerinnung fand Fano beide Eiweissstoffe des Plasma verringert.

Die Lymphe verhielt sich in allen Fällen wie das Blut; die Gerinnung der Muskeln (Todtenstarre) war unbeeinflusst.

„Trypton“ nach Kühne unter Zusatz von 0,1 pCt. Salicylsäure und bei erhaltener saurer Reaktion vermittelt Pankreas dargestellt, verhindert die Blutgerinnung nicht, hebt sogar die Wirkung des „Pepton“ auf. Trypton, bei alkalischer Reaktion dargestellt, zeigte ein inconstantes Verhalten.

Bei Kaninchen verhindert das „Pepton“ die Blutgerinnung nicht, wohl aber Aderlassblut von Hunden, nach Peptoninjection entnommen.

Hortel.

Ueber die Löslichkeit des Syntonins von J. Sander (*Du Bois-Reymond's Arch.* 1881, 198—200). Sander verfolgte die näheren Umstände bei der von W. Kühne und von Mörner (*Pflüger's Archiv* 17, 468) beschriebenen Erscheinung, dass durch Neutralisation ausgefälltes Syntonin allmählich an Löslichkeit verliert.

Hortel.

Zur Constitution des Chitins von E. Sundwik (Vorläufige Mittheilung. *Zeitschr. physiol. Chem.* 5, 385—395). Das Chitin liefert bei der Zersetzung durch starke Salzsäure oder Schwefelsäure, wie Ledderhose gezeigt hat (*diese Berichte* IX, 1200 und XIII, 821), Glykosamin und Essigsäure neben geringen Mengen von Buttersäure. Daher erschien die Auffassung des Chitins als eines glykosidartigen Körpers gerechtfertigt, der unter Hydratation die genannten Produkte liefert. Nach dem Verfasser ist das Chitin kein glykosidartiger Körper, sondern ein reines Aminderivat eines Kohlehydrats von der allgemeinen Formel  $n(C_{12}H_{20}O_{10})$ . Gegen die Glykosidnatur des Chitins spricht zunächst seine grosse Widerstandsfähigkeit gegen Fermente, verdünnte Säuren und selbst starke Alkalien; mit den letzteren kann dasselbe bis zu  $200^{\circ}$  erhitzt werden, ohne merkbare Zersetzung zu erfahren. Bei der Zersetzung des Chitins durch Schwefelsäure entstehen mit der Dauer der Einwirkung wachsende Mengen flüchtiger Säuren, die neben Essigsäure und Buttersäure merkbare Mengen von Ameisensäure enthalten. Dieselben Säuren liefert auch Dextrose bei gleicher Behandlung, während Cellulose fast nur Ameisensäure giebt. Das Chitin giebt ferner, wie die eigentlichen Kohlehydrate, einen wohlcharakterisirten Salpetersäureäther, der beim Schlag nicht explodirt, wohl aber beim Erhitzen, getrocknet manchmal unter  $112^{\circ}$ . Unter günstigen Bedingungen erhält man bei der Zersetzung des Chitins durch Säuren annähernd soviel Glykosamin, als der völligen Umwandlung des Chitins unter Wasseraufnahme in Glykosamin entsprechen würde, jedenfalls mehr als nach der von Ledderhose aufgestellten Zersetzungsgleichung entstehen könnte. Analysen von Chitin, das bei  $132-135^{\circ}$  getrocknet war, ergaben im Mittel 46.78 pCt. Kohlenstoff und 6.41 pCt. Wasserstoff; der Kohlenstoff wurde um  $\frac{1}{4}$  bis 1 Procent höher gefunden, als von Ledderhose (l. c.), übrigens in Uebereinstimmung mit älteren Analysen von Schmidt und Lehmann. Ausser den schon bekannten Produkten treten bei der Zersetzung des Chitins durch Säuren dextrinartige Zwischenprodukte auf, die Kupferoxyd nicht oder nur wenig reduciren und beim fortgesetzten Kochen mit Säuren Glykosamin liefern.

Baumann.

Untersuchungen über das Mucin der Galle und das der Submaxillardrüse von H. A. Landwehr (*Zeitschr. phys. Chem.* V, 371). Zur Darstellung des Mucins wird frische, filtrirte Galle oder der Wasserauszug zerschnittener Submaxillardrüsen unter fortwährendem Umrühren mit einem Glasstab mit etwas Essigsäure versetzt. Das sich hierbei um den Glasstab windende Mucin wird mit diesem herausgezogen, zuerst mit essigsäurehaltigem, dann mit reinem Wasser gewaschen, in Sodalösung von 1 p. Mlle. gelöst und mit Essigsäure wieder gefällt. Frisch gefälltes Mucin ist in Wasser kaum löslich. Nach

längerem Stehen verliert es seine zähe Beschaffenheit und wird zum Theil aufgelöst. Salzwasser nimmt es leicht auf; Salze erhöhen auch seine Löslichkeit in alkalischer und saurer Lösung. Durch Stehen unter Alkohol und durch Kochen mit Wasser oder Erhitzen geht Mucin in coagulirtes Albumin über. Ferrocyankalium und schwere Metallsalze trüben die essigsäure Lösung nicht. Weder Phosphorwolframsäure, noch Jodquecksilberjodkalium fällen die essigsäure Lösung. Basisch essigsäures Blei und Ammoniak fällen das Mucin aus. Durch Kochen mit verdünnten Säuren entsteht aus dem Mucin der Galle keine reducirende Substanz, welche bei gleicher Behandlung des Mucins aus der Submaxillardrüse gebildet wird. Diese reducirende Substanz ist indessen kein Spaltungsprodukt des Mucins, sondern entsteht aus einem mit dem Mucin niedergerissenen Körper, der auch in der Parotisdrüse — welche kein Mucin enthält — vorkommt. Durch Behandeln mit Alkali oder Kalkwasser wird es in Albuminat übergeführt, das durch Essigsäure zu Syntonin wird. Das Mucin enthält Schwefel und einen höheren Stickstoffgehalt, als bisher angenommen wurde. Die Analyse von Gallenmucin, das am leichtesten rein dargestellt werden kann, ergab: 53.09 pCt. C; 7.6 pCt. H; 13.8 pCt. N; 1.1 pCt. S.

Schotten.

**Der Eisengehalt der Leber und Milz nach verschiedenen Krankheiten** von Hans Stabel (*Virchow's Arch.* 85, 26—48). Der normale Eisengehalt liegt nach Verfasser für die Leber zwischen 0.167 und 0.201 pCt., für die Milz zwischen 0.217 und 0.268 pCt. — In Fall III (*Anaemie*) fand sich in der Leber 0.614, Milz 0.091 pCt.; nur in 3 Fällen von 10 war die Leber reicher an Eisen als die Milz; in 2 Fällen sogar reicher als Blut. Fall X: Leber 0.048, Milz 0.063, Herz 0.0255, Blut 0.114 pCt.

Herter.

**Das Verhalten des Chrysarobins bei äusserlicher und innerlicher Anwendung** von L. Lewin und O. Rosenthal (*Virchow's Arch.* 85, 118—132). Bei äusserer Application wird das Chrysarobin resorbirt. Es wird zum Theil als solches, zum Theil zu Chysophansäure oxydirt (*diese Berichte* XI, 1603), durch die Nieren ausgeschieden und bewirkt Albuminurie.

Herter.

**Ueber Kohlendunst- und Leuchtgasvergiftung** von R. Biefel und Th. Poleck (*Zeitschr. f. Biologie* 16, 279—366). In ausgedehnten Versuchsreihen verglichen Verfasser die Symptome der Vergiftung mit Kohlendunst und Leuchtgas sowie mit ihren Componenten. In allen Versuchen wurde die beim Tode der Versuchsthiere (Kaninchen) bestehende Zusammensetzung der Luft im Versuchsraum festgestellt, z. B. bei Kohlendunstvergiftung fand sich im Mittel: CO<sub>2</sub> 6.75, CO 0.34, O 13.19, N 79.72 pCt.

Herter.

**Beitrag zur Lupinenkrankheit der Schafe** von G. Liebscher (*Centralbl. med. Wissensch.* 1881, 497). **Die Schmarotzerpilze der Lupinenpflanze u. s. w.** von J. Kühn (l. c.). **Untersuchungen über die Alkaloide der Lupinen** von G. Baumert (l. c.). **Acute Gelbsucht der Schafe** von Roloff (l. c. 593). Die nach Fütterung von Schafen (und Pferden) mit Lupinen auftretende Krankheit erinnert an acute gelbe Leberatrophie oder Phosphorvergiftung. Harnstoff und Hippursäure verschwinden dabei nicht aus dem Harn, Leucin und Tyrosin treten darin nicht auf (Roloff). Die krankmachende Substanz scheint nach Roloff eine organische Säure oder ein Alkaloïd zu sein, nach Liebscher ist sie ein lösliches Ferment, welches nach Kühn durch Schmarotzerpilze erzeugt wird, und von ihm als Iktrogen bezeichnet wird. Die Lupinen enthalten giftige Alkaloide, unkrystallisirbare und ein krystallisirbares, nach Liebscher  $C_{10}H_{20}NO$ , nach Baumert  $C_{21}H_{40}N_2O_2$ . Baumert erkannte dieses „Lupinin“ als eine tertiäre Aminbase und beschrieb ihre Verbindungen.

Hertor.

**Ueber den Einfluss der Entziehung des Kalks in der Nahrung und der Fütterung mit Milchsäure auf den wachsenden Organismus** von A. Baginsky (*Du Bois-Reymond's Arch.* 1881, 357 — 358). Drei junge Hunde desselben Wurfes erhielten je 33 g ausgekochtes Pferdefleisch, 17 g Speck, 100 ccm destillirtes Wasser, also eine sehr kalkarme Nahrung; Hund I ausserdem 2 g Milchsäure, II 2 g Calciumphosphat pro Tag. Die Thiere nahmen ziemlich gleichmässig an Gewicht zu, III und besonders I zeigten den rachitischen sehr ähnliche Verbildungen der Knochen, bei verminderten aber in der Zusammensetzung unveränderten Aschenbestandtheilen derselben (vgl. Voit, *diese Berichte* XIV, 1578).

Hertor.

**Ueber die Anwesenheit von Ammoniak im menschlichen Speichel** von B. H. Heyward (*Chem. News* 44, 208). Durch Erwärmen auf 30° und Auffangen des abdunstenden Ammoniaks auf mit Nessler's Reagens befeuchtetem Papier wurde menschlicher Speichel auf Ammoniak geprüft und sein Gehalt daran colorimetrisch ermittelt. Dieser betrug 0.004 bis 0.01 pCt.

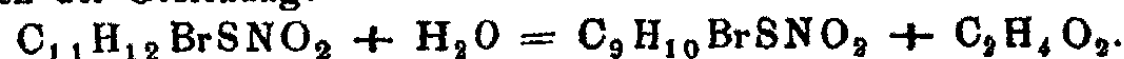
Mylus.

**Zur Kenntniss der synthetischen Prozesse im Thierkörper** von E. Baumann und C. Preusse (*Zeitschr. physiol. Chem.* 5, 309 bis 343). Die Arbeit handelt über die nach Einführung von Brombenzol auftretenden Stoffwechselprodukte (Fortsetzung zu *diese Berichte* XII, 806) und ihre Beziehungen zum Cystin. Nach Brombenzol findet sich in dem etwas dunkel gefärbten Harn eine die Polarisationsene nach links drehende, leicht zersetzliche Verbindung, aus welcher beim Erhitzen, besonders in saurer Lösung Bromphenylmercaptursäure abgespalten wird (Baumann und Preusse l. c.,



Jaffé, *diese Berichte* XII, 1092). Zur Darstellung der letzteren wird der Harn mit  $\frac{1}{10}$  Volum Bleiacetatlösung ausgefällt, das Filtrat mit  $\frac{1}{10}$  Volum concentrirter Salzsäure versetzt, nach 8—10 Tagen der abgeschiedene Niederschlag aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt und die alkoholische Lösung der Krystalle in heisses Wasser gegossen; beim Erkalten schießt die Säure in zolllangen Nadeln und Spiessen an, welche an der Luft ohne Aenderung der Zusammensetzung undurchsichtig werden. Bei Hunden wurden aus 100 g Brombenzol 20—30 g der reinen Säure erhalten; Kaninchen lieferten weniger; sie vertrugen das Brombenzol auch schlechter. Auf Grund neuer Analysen nehmen Verfasser für die Bromphenylmercaptursäure eine Formel von Jaffé  $C_{11}H_{12}BrSNO_3$  an (frühere Formel der Verfasser  $C_{11}H_{10}BrSNO_3$ ). Verfasser beschreiben die wasserlöslichen Salze  $C_{11}H_{11}BrSNO_3NH_4$ ,  $(C_{11}H_{11}BrSNO_3)_2Ba + 2H_2O$ ,  $(C_{11}H_{11}BrSNO_3)_2Mg + 9H_2O$ ; das Krystallwasser entweicht bei  $100^\circ$ .

Spaltung der Bromphenylmercaptursäure durch Säuren. Kocht man die Substanz  $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$  Stunden mit der 25—30fachen Menge verdünnter Schwefelsäure (1:4) am Rückflusskühler, giesst die noch warme Lösung in das 6fache Volum Wasser, neutralisirt beinahe mit Ammoniak und übersättigt schwach mit Ammoniumcarbonat, so erhält man als weissen krystallinischen Niederschlag eine schwache Base, nach Jaffé  $C_9H_{10}BrSNO_2$ , welche Verfasser als Bromphenylcystin erkannten. Es löst sich leicht in kaustischen Alkalien und wird durch Kohlensäure gefällt. Die ammoniakalische Lösung giebt mit Kupfersulfat einen hellblauen krystallinischen Niederschlag  $(C_9H_9BrSNO_2)_2Cu$ . Neben Bromphenylcystin entsteht Essigsäure nach der Gleichung:



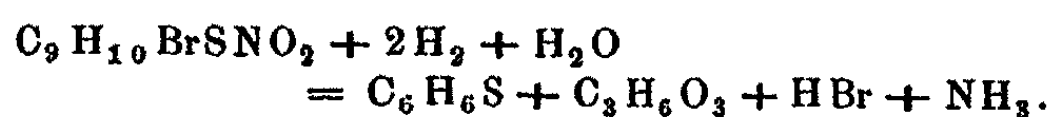
Zersetzung von Bromphenylcystin durch Alkalien. Durch Natronlauge (5—6 pCt.) wird beim Kochen ( $\frac{1}{2}$  Stunde) aller Stickstoff als Ammoniak entwickelt; zugleich bildet sich, wie Verfasser l. c. mittheilten, Parabromphenylmercaptan  $C_6H_5BrS$ , welches durch Destillation des angesäuerten Reaktionsrückstandes gewonnen werden kann (Siedepunkt  $230—231^\circ$ ). Es geht an der Luft sehr leicht in das Disulfid über, welches durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol in grossen glänzenden Tafeln und Blättchen rein erhalten wird, sich nicht mit den Wasserdämpfen verflüchtigt und bei  $93^\circ$  schmilzt ( $93.5^\circ$  nach Hübner und Alsberg, *Ann. Chem.* 156, 308).

Bromphenylmercaptan und Disulfid färben concentrirte Schwefelsäure beim Erwärmen erst kirschroth, dann blau, Bromphenylmercaptursäure und Bromphenylcystin färben erst blaugrün, dann blau; die Reaction scheint charakteristisch für die aromatischen Sulfide und



Sulphhydrate, in welchen Schwefel an den Kohlenstoff des aromatischen Kerns gebunden ist.

Aus dem Bromphenylcystin entsteht drittens Brenztraubensäure,  $\text{CH}_3 \text{--- CO --- COOH}$ . Wird der schwach mit Schwefelsäure angesäuerte Reaktionsrückstand (siehe oben) filtrirt, mit Natriumcarbonat neutralisirt, eingedampft und die vom  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  abgegossene Mutterlauge mit Schwefelsäure und Aether geschüttelt, so wird als Aetherextraktionsrückstand ein stark saurer Syrup erhalten. Er giebt mit Eisenvitriol rothe Färbung (Debus, *Ann. Chem. Pharm.* 106, 84), reducirt alkalische Kupferlösung, zersetzt sich leicht ebenso wie die daraus gewonnenen Kalk- und Barytsalze. Bei längerer Einwirkung von Alkalien bildet sich Oxalsäure. Nach 10stündigem Kochen von 45 g Bromphenylcystin mit überschüssigem Barytwasser wurden durch Einleiten von Kohlensäure, Filtriren, Eindampfen und Versetzen mit Salzsäure 0.3 g Krystalle einer Säure erhalten, welche aus viel heissem Wasser in mikroskopischen Nadeln ausfiel und, bei  $288\text{---}289^\circ$  schmelzend, bei weiterem Erhitzen unzersetzt flüchtig, nach Analyse der Säure und des Barytsalzes,  $\text{C}_9\text{H}_6\text{BaO}_4$ , sich identisch mit Finck's Uvitinsäure,  $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$ , erwies. Auch wurde nach Fittig und Boettinger (*diese Berichte* V, 956, Fällen der Brenztraubensäure mit überschüssigem Barytwasser, Lösen des Niederschlages in Essigsäure und Fällung mit Alkohol) hydruvinsaurer Baryt,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\text{Ba}$ , erhalten. Boettinger (*diese Berichte* VI, 788) erhielt ferner Essigsäure, durch Spaltung der Brenztraubensäure mittels Barytwasser; Verfasser constatirte nur Spuren einer flüchtigen Säure. Durch Natriumamalgam erhielten die Verfasser aus der Brenztraubensäure eine Säure von den Eigenschaften der Milchsäure (Wislicenus *Ann. Chem.* 126, 225 und Debus l. c. 127, 332). Bromphenylcystin, mit verdünnter Natronlauge und Natriumamalgam erwärmt bis die Ammoniakentwicklung aufhörte, lieferte bei Destillation mit Schwefelsäure Phenylmercaptan (Siedepunkt  $166^\circ$ ); der mit Soda neutralisirte, eingedampfte Reaktionsrückstand gab nach dem Ansäuern an Aether eine sicher als Gährungsmilchsäure erkannte Säure ab. Diese Spaltung des Bromphenylcystins geschieht also nach folgender Gleichung:



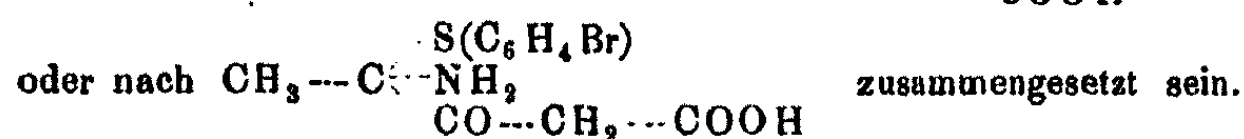
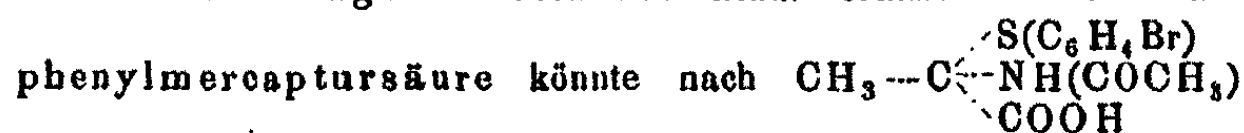
Constitution des Bromphenylcystins und des Cystins. Gegenüber Dewar und Gamgee (*Journ. anat. and physiol.* 5, 142), welche dem Cystin die Formel  $\text{C}_3\text{H}_5\text{NSO}_2$  zuschrieben, hat Hoppe Seyler (Mittheilung an die Verfasser) auf Grund neuer Analysen die Formel  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NSO}_2$  bestätigt.

		$C_8H_7NSO_3$ verlangt	$C_8H_5NSO_3$ verlangt
C	29.79—29.91	29.75	30.25 pCt.
H	5.49—5.79	5.78	4.20 -
S	26.75	26.44	26.89 -

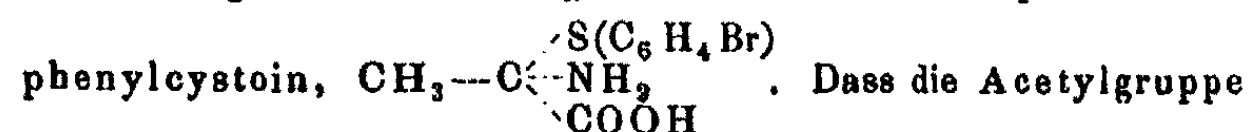
Nach obigem geben Verfasser folgende Constitutionsformeln:



Demnach müsste das Cystin beim Erhitzen mit Alkalien  $SH_2$ ,  $NH_3$  und Brenztraubensäure liefern. Ersteres beides ist bekannt, und von Hoppe Seyler neuerdings erwiesen, dass das durch Barytwasser entwickelte Ammoniak nicht substituiert ist. Daneben erhielten obige Autoren eine stickstofffreie Säure; die Säure, welche zuerst Bence Jones durch salpetrige Säure erhielt, wurde von Dewar und Gamgee für Brenztraubensäure erklärt. — Die Brom-



Sie bildet sich nicht bei kurzem Erhitzen von Bromphenylcystin mit Essigsäureanhydrid bei  $135-145^\circ$ . Das Reaktionsprodukt, mit 3 Volumen Alkohol in viel Wasser gegossen, schied eine harzige Masse ab, welche aus heissem Wasser in weissen Nadeln ausfiel, in Wasser und Salzsäure fast unlöslich, in kaltem Alkohol sowie in Alkalien sehr schwer löslich war. Die Bromphenylmercaptursäure liefert bei gleicher Behandlung denselben neuen Körper: Brom-



hierbei abgespalten wird, spricht gegen ihren Sitz in der Amidgruppe, also gegen die erste Formel. Die zweite Auffassung der Bromphenylmercaptursäure als einer Ketonensäure konnte auch nicht als richtig erwiesen werden, denn Natriumamalgam bildete nicht die entsprechende Alkoholsäure, sondern zunächst Phenylmercaptursäure (Jaffé, l. c.), bei weiterer Einwirkung Phenylmercaptan. Die mässig verdünnte Lösung der Säure, 4—5 Tage mit Natriumamalgam in Berührung, lässt beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure eine milchige Trübung fallen, welche krystallinisch wird (Tetraëder und Oktaëder) und fast ganz aus Phenylmercaptursäure ( $C_{11}H_{13}NSO_3$ ) besteht. Diese starke, einbasische Säure bildet mit Alkalien und alkalischen Erden leicht lösliche Salze (Beschreibung des Baryumsalzes mit 3 Äquivalent Wasser, sowie des Kupfer- und Silbersalzes im Original). Die

Spaltung der bromfreien Säure durch Säuren (Jaffé) geschieht noch leichter als die der bromhaltigen. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (1:8) wird Essigsäure abgespalten neben Phenylcystin,  $C_9H_{11}NSO_2$ , welches, durch Neutralisation mit  $NH_3$  gefällt durch Umkrystallisiren aus  $NH_3$  in 6seitigen Tafeln, wie das Cystin erhalten wird. Es löst sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, auch in Säuren und Alkalien und zersetzt sich bei  $160^\circ$  ohne zu schmelzen; beim Kochen mit Natronlauge bildet es Phenylmercaptan. Die Ammoniaklösung giebt mit ammoniakalischer Kupferlösung einen hellblauen, krystallinischen Niederschlag. — Bromphenylmercaptursäure entsteht nicht nach Einführung von Bromphenylcystin; wird die Säure eingeführt, so geht sie spurweise in den Harn über und bildet nicht die linksdrehende Verbindung (siehe oben), aus welcher sie durch Zersetzung erhalten wird; sie vermehrt die Aetherschwefelsäuren nicht, eben so wenig das Bromphenylmercaptan. — Nach Einführung von Brombenzol entsteht eine zweite schwefel-, brom- und stickstoffhaltige Substanz, die keinen sauren Charakter hat, in Alkohol sehr leicht, auch in Wasser leichter löslich ist als Bromphenylmercaptursäure; sie wird in langen Nadeln erhalten, wenn die alkoholische Lösung mit Wasser versetzt wird. — Schwefelhaltige, gepaarte Verbindungen, welche auch reichlich nach Chlorbenzol (Jaffé) entstehen, scheinen nach Einführung anderer organischer Substanzen nur wenig aufzutreten; nach Bromnaphthalin dreht der Harn deutlich nach links und scheidet auf Zusatz von Salzsäure kleine Mengen schwefelhaltiger Substanz ab. — Das Brombenzol wird theilweise im Körper zu Bromphenol oxydirt (Steinauer). Verfasser unterscheiden a) Parabromphenol, beim Schmelzen mit Kalihydrat neben etwas Brenzcatechin viel Hydrochinon gebend, b) wahrscheinlich Orthobromphenol; nur letzteres, welches in geringerer Menge gebildet wird, ist mit den Wasserdämpfen flüchtig. Letzteres wird zum Theil weiter zu gebromten Dihydroxybenzolen oxydirt. — Wird nach Entfernung der Bromphenylmercaptursäure der Harn eingedampft und mit Aether extrahirt, der Extractionsrückstand mit Wasser aufgenommen, mit  $Na_2SO_4$  gesättigt (Fällung der Bromphenole), filtrirt, das Filtrat mit Aether extrahirt und das Aetherextrakt mit siedendem Benzol behandelt, so fällt beim Erkalten Bromhydrochinon, mit Eisenchlorid erhitzt Chinon liefernd, Silberlösung in der Kälte reducirend (Schmelzpunkt  $134^\circ$ ); in Lösung bleibt Brombrenzcatechin, mit den Wasserdämpfen nicht flüchtig (Jaffé), welches durch Natriumamalgam unter Luftabschluss in Brenzcatechin übergeführt wird. Diese aus dem Brombenzol gebildeten Phenole bewirken Vermehrung der Aetherschwefelsäuren des Harns. — Die Brombenzole sowie das Bromphenylmercaptan rufen hartnäckige Hautausschläge hervor. Herter.

Zur Kenntnis des aktiven Sauerstoffs von E. Baumann (*Zeitschr. physiol. Chem.* 5, 244—256). Zur Unterscheidung von Ozon ( $O_3$ ) und aktivem Sauerstoff (O), im wesentlichen identisch mit Schönbein's Antozon, dienen Oxydationen, welche nur von letzterem ausgeführt werden: 1) die des Wassers zu Wasserstoffsuperoxyd, 2) die des Stickstoffs zu salpetriger und Salpetersäure. Dazu fügt Baumann 3) die des Kohlenoxyds zu Kohlensäure, welche von Ozon nicht herbeigeführt wird (Remsen und Southworth, *diese Berichte* VIII, 1415). Die Aktivierung des Sauerstoffs wurde in Baumann's Versuchen durch Palladiumwasserstoff oder Phosphor bewirkt. — Wurde durch feuchten Phosphor ozonisierte Luft mit Kohlenoxyd gemischt über metallisches Eisen geleitet, so fand bei der Oxydation des Eisens keine Kohlensäurebildung statt; es wurde also bei der Zerlegung von Ozon kein aktiver Sauerstoff frei. Damit stimmt überein, dass bei Zerlegung von  $O_3$  durch Barytwasser weder Stickstoff noch Kohlenoxyd oxydiert wird (Berthelot, *diese Berichte* X, 233, R. und S., l. c.), nicht aber, dass bei Oxydation verschiedener Körper durch  $O_3$  Wasserstoffsuperoxyd gebildet wird. — Verfasser bespricht die Bedeutung des aktiven Sauerstoffs für die physiologischen Oxydationen (vgl. Hoppe-Seyler, *diese Berichte* XII, 1551) und kritisirt die gegen die Aktivierung des Sauerstoffs in den Organismen durch nascirenden Wasserstoff von Nencki erhobenen Einwendungen (*diese Berichte* XIV, 272).

Hertor.

### Analytische Chemie.

Neue titrimetrische Bestimmung der Chromsäure in einfach chromsauren Alkalien von M. Richter (*Chemiker-Ztg.* 1881, Nr. 45). Dieselbe wird ausgeführt, indem die Lösung des neutralen Chromates mit titrirter Silbernitratlösung ausgefällt und in dem Filtrat das überschüssig zugesetzte Silber mittels Kochsalzlösung ermittelt wird.

Mylus.

Das Verhalten der Gallensäuren bei toxikologischen Untersuchungen und die chemische Natur der Ptomaine von A. Casali (*Gazz. chim.* 1881, 314—319). Nachdem festgestellt worden war, dass die Gallensäuren bei dem gewöhnlichen Wege der Aufsuchung von Alkaloiden in Leichentheilen in die Auszüge mit eingehen, welche die Alkaloide enthalten sollten, und ihr den Amidosäuren ähnlicher Charakter dadurch bestätigt worden war, dass sie sowohl mit Salpetersäure als mit unterbromigsaurem Natron Stickstoff entwickelten, wurden auch

die Ptomaine in ihrem Verhalten zu den genannten Reagentien geprüft. Hierbei stellte sich heraus, dass auch sie unter diesen Umständen Stickstoff entwickelten, was, zusammen mit ihrem sonstigen Verhalten, den Verfasser zu dem Schlusse führt, dass die sogenannten Ptomaine nicht Alkaloide von einer so festen Constitution sind wie die aus den Pflanzen darstellbaren, sondern Amidosäuren. Die Ptomaine verdienen demnach nicht die Bezeichnung Alkaloide.

Mylius.

Sur un uréomètre de M. M. de Thierry (*Compt. rend.* 93, 520). Sehr kurze Beschreibung einer Art Taschenapparat zur Bestimmung des Harnstoff aus dem Maass des durch Hypochlorit entwickelten Stickstoffs.

Mylius.

Ueber eine Bestimmung der Magnesia im Harn durch Titration von F. Kraus (*Zeitschr. physiol. Chem.* 5, 422). Verfasser bestimmt die phosphorsaure Ammoniakmagnesia mit Hilfe von Cochenilletinktur acidimetrisch nach der Methode von Stolba (*Zeitschr. anal. Chem.* 16, 100), welche darauf beruht, dass die Cochenilletinktur durch Säuren und zweifachsaure Phosphate rothgelb, durch die einfachsauren und neutralen dagegen, und zwar auch in Gegenwart von saurem Phosphat, rothviolett gefärbt wird. Für die Titration werden gemessene Mengen des filtrirten Harns mit oxalsaurem Ammon und Ammoniak gefällt und nach zwölfstündigem Stehen der Niederschlag, der aus oxalsaurem Kalk und phosphorsaurer Ammonmagnesia besteht, auf einem salzfreien Filter gesammelt und erst mit ammoniakhaltigem Wasser, dann bis zur Entfernung alles freien Ammoniaks mit verdünntem Alkohol gewaschen. Es ist nicht nöthig den Niederschlag vollständig aufs Filter zu bringen, da er in demselben Gefäss, in welchem die Fällung vorgenommen wurde, auch wieder gelöst und titrirt werden kann. Man bringt ihn sammt dem Filter in das Gefäss, schwemmt ihn mit wenig heissem Wasser auf, setzt Cochenilletinktur zu und lässt Zehntelnormal-Schwefelsäure zufließen, bis die Lösung rothgelb erscheint. Diese Färbung wird mit gleichwerthiger Natronlösung bis zur Wiederkehr der Violettfärbung zurücktitrirt. Ein ccm  $\frac{1}{10}$  normale Schwefelsäure entspricht 0.00355 g  $P_2O_5$  oder 0.0020 g MgO. Die Resultate fallen etwas höher aus, als bei der gewichtsanalytischen Bestimmung.

Schotten.

Beiträge zur Geschichte der Mineralwässer von Yorkshire von T. E. Thorpe (*Chem. soc.* 1881, 1, 497). Von den vier in der vorliegenden Mittheilung besprochenen Quellen zeichnet sich die „alte Schwefelquelle“ in Harrogate durch ihren Gehalt an 0.0533 pMe. freiem Schwefelwasserstoff, 0.0737 pMe. Schwefelnatrium und 12.7 pMe. Kochsalz aus. Die „Montpellier-Schwefelquelle“ enthielt zur Zeit der Untersuchung in tausend Gramm Wasser 76.097 ccm freien Schwefelwasserstoff, bei 7.5° und 760 mm Druck gemessen. Die „Eisenchlorür-

174\*

quelle“ enthielt 12.2 pMe. Chlornatrium und 0.1975 pMe. Ferrochlorid. Letzteres ist wahrscheinlich durch Umsetzung von Eisensulfat mit dem in sämtlichen untersuchten Quellen gefundenen Bariumchlorid entstanden. Die „Bostonquelle“ enthielt 7.5 pMe. Chlornatrium und 0.0086 pMe. Ferrocyanat. Sämtliche Quellen enthalten Magnesia.

Schotten.

Ueber den Einfluss, welchen das Wachsthum von Pflanzen auf die Menge der festen Bestandtheile ausübt, die einem Boden durch das Regenwasser entzogen werden von E. W. Prevost (*Chem. soc.* 1881, 1, 475). In einer Anzahl von Tabellen sind Analysen des Wassers zusammengestellt, welches aus einem, seiner Zusammensetzung nach bekannten, unbebauten Boden abfließt und demselben Boden, wenn er mit Klee resp. Weizen, Kohl, Bohnen, Rüben bepflanzt ist; ferner Aschenanalysen dieser Pflanzen. Die Beobachtungen sind noch zu unvollständig um andere Schlüsse zuzulassen, als die, dass aus einem bebauten Boden weniger feste Bestandtheile durch das Wasser fortgeführt werden, als aus einem unbebauten; aus einem tiefen weniger, als aus einem seichten bebauten Boden.

Schotten.

Fraktionirte Destillation mit einem Aufsatzrohre von gleichförmiger Temperatur von Frederick Brown (*Chem. soc.* 1881, 517). — In Verfolg seiner früheren Arbeiten (*diese Berichte* XII, 1217; XIII, 581; XIV, 1701) fand der Verfasser durch Destillation der Gemische von Schwefelkohlenstoff mit Vierfachchlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff mit Benzol in einem Apparate mit aufgesetztem Schlangenrohre, welches durch einen umgebenden Behälter mit Flüssigkeit auf einer beliebigen Temperatur constant erhalten werden konnte, dass bei diesen Destillationen die Zusammensetzung des Destillates gleichförmig bleibt, und identisch ist mit der Zusammensetzung des Dampfes, welcher aus einer Mischung aufsteigt, die bei der Temperatur siedet, welche das Aufsatzrohr besitzt. Die Richtigkeit wurde auch für Mischungen von Alkohol und Wasser bestätigt gefunden. Es gelang aus mehreren Mischungen den nieder siedenden Bestandtheil in einer Destillation so gut wie rein zu erhalten, wenn der Aufsatz auf der Siedetemperatur dieses Bestandtheiles gehalten wurde; eine Mischung von Alkohol und Wasser gibt jedoch bei 78° C. Temperatur des Aufsatzes, ein Destillat von nur 90.7 pCt. Alkohol.

Schertel.

Ueber eine neue Methode gewisse chemische Affinitäten zu messen, von Alfred Tribe (*Philos. Magazine* 12, 299; *Chem. News* 44, 185). — Die Ausbreitung des Niederschlages auf einer rektangulären Metallplatte, welche als Kathode in einen Elektrolyt derartig eingeführt wird, dass sie der Anode eine Kante zuwendet, wird zur Demonstration der chemischen Affinität zwischen den Bestandtheilen des Elektrolyten benutzt. Auf solch einer Kathode nehmen die Niederschläge von der

Kante nach der Mitte zu ab; die Fläche, auf welcher der Niederschlag sich absetzt, nimmt zu mit der Kraft, welche zur Ueberwindung der Affinitäten nöthig ist. Bei der Elektrolyse von Chlor- Brom- und Jodzink war der Niederschlag aus dem Chloride am meisten, der aus dem Jodide am wenigsten ausgebreitet. Schertel.

Zur Bestimmung der Eiweissstoffe und der nicht eiweissartigen Stickstoffverbindungen in den Pflanzen von O. Kellner (*Die landwirthsch. Versuchsstationen* 27, 101). Verfasser widerlegt die Einwände, welche Schulze (Agrikultur-Chemiker-Versammlung, Karlsruhe 1879) gegen die von ihm publicirte Methode zur Bestimmung obiger Verbindungen (*Landwirthsch. Jahrb.* 1879, 1. Suppl.) vorgebracht hat. Proskauer.

Maassanalytische Bestimmung des Kali im Weine von R. Kayser (*Repert. der analyt. Chem.* 1881, 258). Man löst in 100 ccm Wein (gefärbte Weine werden durch Kohle entfärbt) 0.7 g krystallisirte Soda und 2.0 g Weinsäure, fügt dann 150 ccm Weingeist von 92—94 Vol pCt. hinzu und lässt 24 Stunden stehen; nach dieser Zeit hat sich der gesammte Kaligehalt mit Ausnahme einer sehr geringen Menge, die gelöst bleibt, als Weinstein abgeschieden. Man bringt letzteren auf ein kleines Filter, wäscht ihn mit so viel 50procentigem Weingeist aus, dass das Filtrat 260.0 ccm beträgt, und löst ihn darauf in warmem Wasser auf. Als Lösungsgefäss benutzt man dasselbe Becherglas, in welchem die Weinsteinabscheidung stattgefunden hatte, da fast stets ein Theil des Weinstein an den Gefässwandungen haften bleibt und mechanisch nicht zu entfernen ist. — Die erhaltene Weinsteinlösung bringt man auf ein Volum von 200 ccm, wovon man je 50 ccm mit  $\frac{1}{10}$  Natron titrirt. — Bei den Bestimmungen, welche Kayser als analytische Belege für die Anwendbarkeit seiner Methode ausgeführt hat, zeigte es sich, dass durchschnittlich 0.004 g Kali im Filtrate in Lösung geblieben waren; diese Menge muss daher zum erlangten Resultate noch hinzugefügt werden. Bestimmungen des Kalis im Weine als Kaliumplatinchlorid und nach vorstehender Methode gaben sehr gut übereinstimmende Resultate. Proskauer.

Beiträge zur Most- und Weinanalyse von R. Ulbricht.  
V. Die Bestimmung des Zuckers. (*Landw. Versuchsstationen* 27, Heft 1 und 2, 77). Verfasser prüft in seiner Abhandlung die zur Bestimmung der im Moste und Weine vorkommenden Zuckerarten vorgeschlagenen Methoden und sucht selbst ein Verfahren zu finden, um in gallisirten und ähnlich behandelten Weinen neben den ursprünglichen Zuckern auch etwa unverändert gebliebenen Rohrzucker oder unvergohrene Dextrine nachweisen und bestimmen zu können. Zugleich richtet er sein Augenmerk auch auf solche Bestandtheile reiner Moste und Weine, welche zwar reducirend wirken, sich aber anders verhalten, als die Zuckerarten, sowie auf jene Kohlehydrate, wie



Gummi, die unter dem Einflusse von Säuren reducirenden Zucker liefern.

Nachdem Verfasser die für die Zuckerbestimmungen nöthigen Apparate und Lösungen, sowie die Versuchskautelen und Anordnungen detaillirt hat, geht derselbe zur Beantwortung einzelner Fragen über, welche hier angeführt werden mögen:

1. Welchen Einfluss übt die Temperatur und der Verdünnungsgrad auf die Haltbarkeit Fehling'scher Lösungen verschiedener Zusammensetzung aus?
2. Begünstigt das Reiben der Innenwände der Gläser, in welchen das Erhitzen der Fehling'schen Lösung vorgenommen wird, die Reduktion des Kupferoxydes oder nicht?
3. Welchen Einfluss üben die sonstigen Bestandtheile der Moste und Weine, auf das Resultat der Zuckerbestimmungen mittelst Fehling'scher, Knapp'scher und Sachsse'scher Lösung aus?
4. Bei welcher Temperatur und innerhalb welcher Zeit verläuft der Reduktionsprozess in der Fehling'schen, Knapp'schen, Sachsse'schen Lösung vollständig?
5. Welchen Einfluss hat das Mischungsverhältniss der Fehling'schen Lösung auf das Reduktionsverhältniss zwischen Glycose und Kupferoxyd?
6. Welchen Einfluss auf das Resultat der Dextrosebestimmung aus der Menge gebildeten Kupferoxyduls übt der Umstand aus, dass hierbei ein Ueberschuss von Kupferoxyd angewendet werden muss?

Die Resultate, welche Verfasser dabei erlangt hat, lassen sich in der Kürze eines Referats ebenso wenig wiedergeben, als die Methode mit ihren Einzelheiten, welche derselbe schliesslich für die Bestimmung der im Weine und Moste vorhandenen reducirenden Zuckerarten vorschlägt.

Proskauer.

Ueber das specifische Gewicht, das Reduktionsvermögen und das optische Verhalten der wässrigen Traubenzuckerlösungen von F. Salomon (*Repertor. analyt. Chem.* 1881, 309). Verfasser führte unter Zugrundelegung der Untersuchungen von Tollens (*diese Berichte* 1876, 1531) zehn Bestimmungen der specifischen Gewichte 10 procentiger (10 g in 100 ccm) reiner Dextroselösungen aus und berechnete aus dem Resultate (specifisches Gewicht bei 17.5° C. = 1.0381 als Mittel) sowie aus den von Tollens entnommenen Zahlen folgende Tabelle zur Ermittlung der Gramme wasserfreier Dextrose in 100 ccm wässriger Lösung aus dem specifischen Gewichte bei 17.5° C. (Wasser von 17.5° C. = 1).



Gramme Dex- trose	Spec. Gewicht	Gramme Dextrose	Spec. Gewicht	Gramme Dextrose	Spec. Gewicht	Gramme Dextrose	Spec. Gewicht
1	1.00375	16	1.0610	31	1.1170	46	1.1716
2	1.0075	17	1.0649	32	1.1205	47	1.1753
3	1.0115	18	1.0687	33	1.1240	48	1.1790
4	1.0153	19	1.0725	34	1.1275	49	1.1825
5	1.0192	20	1.0762	35	1.1310	50	1.1863
6	1.0230	21	1.0800	36	1.1348	51	1.1900
7	1.0267	22	1.0838	37	1.1383	52	1.1935
8	1.0305	23	1.0876	38	1.1420	53	1.1968
9	1.0342	24	1.0910	39	1.1456	54	1.2005
10	1.0381	25	1.0946	40	1.1494	55	1.2040
11	1.0420	26	1.0985	41	1.1530	56	1.2075
12	1.0457	27	1.1020	42	1.1568	57	1.2110
13	1.0495	28	1.1058	43	1.1605	58	1.2148
14	1.0533	29	1.1095	44	1.1643	59	1.2183
15	1.0571	30	1.1130	45	1.1680	60	1.2218

Im weiteren Verfolg seiner Untersuchungen über die Zuckerbestimmungsmethoden (vergl. *diese Berichte* XIV, 3815) entscheidet sich Verfasser für die Methode von Allihn (*Journ. f. prakt. Chemie* 22, 52), welcher alle durch Soxhlet (*diese Berichte* 1880, S. 826) aufgedeckten Fehler der alten Fehling'schen Vorschrift vermeidet. Absolut genau ist dies Verfahren, wenn die Lösungen nahe an 1 pCt. Zucker enthalten; sind dieselben sehr verdünnt, so tritt zuweilen, namentlich bei verzögertem Sieden, eine Vergrößerung des Reduktionswerthes ein, das gefällte Kupfer ist mehr als die berechnete Menge. Ist die Dextrose mit anderen Körpern vermischt (Dextrinen) so tritt auch dann, selbst wenn die Beimengungen für sich nicht reducierend wirken, bei längerem Erhitzen sehr leicht eine Vergrößerung des Reduktionsvermögens ein. Man hat dann nicht allein die Kochdauer möglichst einzuschränken, sondern es ist durch Vorversuche annähernd der Gehalt an reducierendem Zucker festzustellen und darauf so zu verdünnen, dass ungefähr 1 g Dextrose in 100 ccm Lösung enthalten ist.

Verfasser hat ferner das spezifische Rotationsvermögen des Traubenzuckers in dem Soleil-Ventzke-Scheibler'schen Apparate geprüft und bei  $17.5^{\circ}$  in etwa zehncprocentiger Lösung  $[\alpha]_D = 58.68^{\circ}$ ,  $[\alpha]_D = 52.7^{\circ}$  gefunden.

Proskauer

Ueber die Zersetzbarkeit des Nicotins von Skalweit (*Repert. d. analyt. Chemie* 1881, S. 303). Bei Behandlung des Tabaks mit Wasserdämpfen behufs Nachfermentation in dem für diesen Zweck von Wenderoth angegebenen Apparate findet eine Abnahme des Nicotingehaltes statt, welche durch eine Zersetzung des Alkaloids hervorgerufen wird. Verfasser fand, dass als Endprodukte dieser Zersetzung unter anderen Kohlensäure und Ammoniak sich nachweisen lassen. Durch weitere Versuche zur Entscheidung der Fragen, in wie weit und unter welchen Umständen die Ammoniakbildung stattfindet, deren Beantwortung für die Analyse nicotinhaliger Körper wichtig sein musste, kommt Verfasser zu dem Resultate, dass die grösste Menge Ammoniak sich aus Nicotin bildet, wenn dasselbe durch Wasserdampf übergetrieben wird. Bei geeigneter Concentration der alkalischen Nicotininlösungen und wenn der Nicotingehalt nicht sehr hoch ist, kann durch einfache Destillation bis zur Trockne fast genau die theoretische Ausbeute erhalten werden; die geringen Mengen Ammoniak, die sich hierbei im Destillate vorfinden, lassen sich leicht feststellen. Unzersetzt kann das Alkaloid im Wasserstoffstrome destillirt werden.

Proskauer.

Darstellung von Schwefelwasserstoff durch Einwirken von Oleonaphta auf Schwefel von A. Lidow (*J. d. russ. chem. Gesellsch.* 1881, [1] 514). In einem  $\frac{1}{4}$  Liter fassenden Kolben mit Ableitungsröhr wird Schwefel geschmolzen und dann mittelst eines Kapillarrohres, welches bis zur Mitte der Kolbenhöhe reicht und unter einem stumpfen Winkel aufgebogen ist, allmählich das Oleonaphta zugegossen, jedoch so, dass während einer Minute nicht mehr als 3 bis 5 Tropfen heraustreten. Die Entwicklung des Schwefelwasserstoffes geht schnell und regelmässig vor sich, ohne dass dabei ein Auftreiben des Schwefels stattfindet, das ja bei der Anwendung von Paraffin so lästig wird. —

Jawoin.

#### 496. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

Wilhelm Wolters in Kalk bei Köln. Verfahren zur Darstellung eines säurebeständigen Ueberzuges in eisernen zur Destillation von Schwefelsäure bestimmten Gefässen. (D. P. 15639 vom 11. November 1880.) Durch Erhitzen eines Gemenges von pyroschwefelsauren Alkalien mit concentrirter Schwefelsäure in eisernen Gefässen erhalten diese angeblich einen Ueberzug von Schwefeleisen, der bei den Destillationstemperaturen der Schwefelsäure säurebeständig ist, wenn in den Gefässen das saure schwefel-

saure Natrium bei der Destillation verbleibt. Anhydrid wird wegen des Wassergehaltes der Säure nicht gebildet.

Ernst Solvay in Brüssel. Verfahren zur Calcinirung des bei der Ammoniaksodafabrikation gewonnenen Natriumbicarbonats. (D. P. 16131 vom 10. Mai 1881.) Das in der Ammoniakfabrikation erhaltene Natriumbicarbonat schliesst noch ein gewisses Quantum Wasser ein, welches dasselbe geneigt macht, nach seiner Einführung in die Calcinationsapparate in einen breiartigen Zustand überzugehen und sehr nachtheilige Ansätze in den besagten Apparaten zu bilden. Dies wird durch Zusatz von einem gewissen Quantum calcinirter Soda vermieden.

Ernst Solvay in Brüssel. Methode zur Nutzbarmachung natürlicher basischer Phosphate durch Anwendung derselben bei der Fabrikation von Soda und Pottasche mittelst des Ammoniakprocesses. (D. P. 16229 vom 15. April 1881 ab.) Diese Erfindung bezweckt, natürliche Phosphate, welche kohlen-sauren Kalk beigemengt enthalten, bei der Fabrikation von Ammoniaksoda zu verwenden, um einerseits durch deren Gehalt an nicht mit Phosphorsäure verbundenem Kalk das Chlorammonium zu zersetzen und andererseits Kalkphosphate mit sehr geringem Kalküberschuss als Rückstand zu erzeugen. Das rohe Phosphat wird zu Pulver zerkleinert und geschlämmt, um die leichteren Theile des kohlen-sauren Kalks zu entfernen. Nach dem Brennen des Pulvers wird dasselbe zur Regeneration des Ammoniaks aus dem Chlorammonium verwendet. Das dabei entstandene Chlorcalcium lässt sich leicht von dem unlöslichen dreibasischen Kalkphosphat abwaschen. Zum Brennen des rohen pulverisirten Phosphates werden zwei Verfahrungsweisen angegeben. Nach der ersteren wird das Material in einem passenden Apparat durch irgend eine als Bindemittel dienliche Substanz, wie z. B. Thon, Magnesia oder selbst Theer, zu einem Teig zusammenknetet und in Klumpen geformt, welche man alsdann in einem Kalkofen brennt. Die zweite Verfahrungsart besteht darin, ein pulverförmiges Brennmaterial mit dem gepulverten Phosphat zu vermischen und darauf die Masse in einem Kiesrösten zu brennen. In beiden Fällen kann man die erzeugte Kohlensäure auffangen, um sie bei der Sodafabrikation zu verwerthen. Um beim Zersetzen des Chlorammoniums Kalk einen Ueberschuss des Phosphatkalkes und damit die Bildung eines so kalkreichen Phosphats zu vermeiden, muss das Phosphat durch eine Chlorammoniumlösung von zunehmender Stärke hindurchgehen oder aber die Lösung durch ein Phosphat hindurchfliessen, dessen Kalküberschuss in der Richtung des Flüssigkeitsstromes immer bedeutender wird. Dies geschieht in einem auch sonst im Solvay-Verfahren gebrauchten Colonnenapparat, der von oben

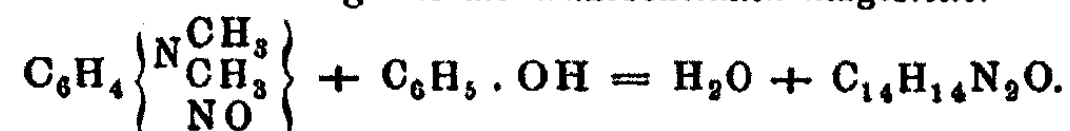
bis unten mit einer Anzahl Platten versehen ist, auf denen das Phosphat ausgebreitet wird, und innerhalb dessen das letztere allmählig nach unten gelangt, während die Flüssigkeit unten eintritt und bei ihrem Aufsteigen die Colonne ohne Unterbrechung ausfüllt. Durch die ganze Colonne erstreckt sich ein Rührwerk, welches das Phosphat allmählig von einer Platte zur anderen befördert, so dass es schliesslich, von seinem Kalkgehalt beinahe gänzlich befreit, unten ankommt.

Horace Köchlin in Lörrach und Dr. Otto N. Witt in Mühlhausen. Darstellung blauer und violetter Farbstoffe. (D. P. 15915 vom 19. März 1881 ab.) Die Farbstoffe können nach zwei verschiedenen Methoden erhalten werden. I. Die Nitrosoderivate tertiärer aromatischer Amine oder Phenole, sowie die sogenannten Chlorchinonimide bilden, wenn man sie lange Zeit mit alkalischen oder ammoniakalischen Lösungen von Phenolen in Berührung lässt, bei gewöhnlicher Temperatur Farbstoffe. Die Bildung derselben kann sofort bewirkt werden, wenn man die Reaktion durch Zusatz von Reductionsmitteln, wie Zinkstaub, Zinnoxidul oder Traubenzucker, einleitet. II. Dieselben Farbstoffe entstehen, wenn schwach alkalische, neutrale oder schwach (am besten essig-) saure Mischungen von Phenolen mit Paramidokörpern von Phenolen, primären, secundären und tertiären aromatischen Aminen, mit Oxydationsmitteln behandelt werden. Als Oxydationsmittel können entweder der Luftsauerstoff oder Chromate, Ferricyanüre, Permanganate, Hypochlorite oder ähnlich wirkende Körper in Anwendung kommen.

Ein blauer Farbstoff aus Amidodimethylanilin und Phenol oder  $\alpha$ -Naphthol wird folgendermaassen erhalten: 10 kg salzsaures Nitrosodimethylanilin werden in 1000 L Wasser gelöst und durch 10 kg Zinkstaub unter Erwärmen auf 45 bis 50° C. zu Paramidodimethylanilin reducirt. Die Flüssigkeit wird mit folgender Lösung gemischt: 12 kg  $\alpha$ -Naphthol, 12 kg Natronlauge, spec. Gewicht 1.29, 10 kg Kaliumbichromat, 200 L Wasser. Nach der Mischung fügt man Essigsäure hinzu. Der Farbstoff entsteht sofort und wird vollständig gefällt, sobald die vorher alkalische Flüssigkeit schwach sauer geworden ist. Das mit  $\alpha$ -Naphthol erhaltene Produkt ist rein blau, während das aus Phenol entstehende etwas grünlichiger ist. Resorcin und  $\beta$ -Naphthol erzeugen violette und graublau Nüancen.

Anstatt diese Farbstoffe auf die beschriebene Weise darzustellen, kann man auch dieselben auf der Faser selbst bilden, ein Verfahren, welches namentlich im Cattundruck gewisse Vortheile bietet. Folgende Methoden werden empfohlen. I. Der zu bedruckende Stoff wird mit einer Lösung von Naphtholnatrium imprägnirt und nach dem Trocknen mit einer verdickten Lösung von Nitrosodimethylanilinchlorhydrat, welcher ein erst in Gegenwart von Alkalien wirkendes Reduktions-

mittel (wie Zinnoxidul, Traubenzucker) zugesetzt ist, bedruckt. Die Farbe erscheint nach dem Dämpfen und ist licht- und seifenächt. II. Der Stoff wird mit der Lösung eines Reduktionsmittels (Traubenzucker) geklotzt und mit einer verdickten Lösung von Nitrosodimethylanilin und  $\alpha$ -Naphtholnatrium bedruckt. Die Farbe erscheint nach dem Dämpfen. III. Der gebleichte Cattun wird ohne vorherige Präparation mit einer verdickten Lösung von Amidodimethylanilin und  $\alpha$ -Naphtholnatrium bedruckt, gedämpft und alsdann durch eine Lösung von Kaliumbichromat gezogen und gewaschen. Die volle Entwicklung der Farbe findet im Chromatbade statt. Die Farbstoffe besitzen eine grosse Beständigkeit; das Naphtholblau widersteht dem Licht und den Atmosphärrilien besser als Indigo; sie haben eine schwach basische Natur gegen Säuren und lösen sich in schwachen Säuren auf, schon nach kurzer Zeit beginnt eine Zersetzung, die sich um so rascher vollendet, je höher die Temperatur ist und deren Resultat ein Gemisch bräunlicher Substanzen ist. Als Bildungsformel des Phenolblaus wird folgende als wahrscheinlich hingestellt:



H. Brackebusch in Berlin. Neuerung in der Herstellung von Buchdruckfarben. (D. P. 16227 vom 11. März 1881.) Statt des gebräuchlichen Leinölfirnisses wird eine Auflösung von 40 bis 45 Theilen Colophonium in 25 Theilen Paraffinöl zur Herstellung von Buchdruckfarben verwendet.

L. Wollheim in Wien. Verfahren zur Gewinnung von reinen Aetzkalkalien mittelst Elektrolyse. (D. P. 16126 vom 13. April 1881.) Der Zersetzungstrog ist durch ein Diaphragma in zwei Kammern getheilt. In die eine kommt die negative, in die andere die positive Elektrode. Schon bei Beginn der Arbeit wird in jene eine Lösung des zu erzeugenden Aetzkalkalis gebracht; in diese fliesst eine Lösung des zu zersetzenden Salzes, z. B. Carnallit. Da der elektrische Strom, so lange er eine gewisse Stärke nicht überschreitet, aus einem Salzgemenge nur den elektropositivsten Grundstoff nach der Kathodenseite überführt, so wird hier die Aetzkalkilösung angereichert, und diese fliesst continuirlich ab, ohne mit Salzlösung verunreinigt zu sein.

August Hegener in Köln. Neuerungen in der Fraktionierung bei der Destillation von Steinkohlen. (D. P. 14889 vom 17. October 1880 ab.) Die Erfindung bezweckt, durch Fraktionierung der Destillation aus demselben Material Leuchtgas und Heizgas, das sich am Anfang und Ende der Destillation hauptsächlich entwickelt, getrennt zu produciren und den Schwefelkohlenstoff aus

dem Leuchtgase möglichst fern zu halten. Zu dem Zwecke erhalten die Retortenöfen zwei getrennte Vorlagen; die Eintauchröhren beider sind mit Ventilen versehen. Die Vorlage *A* nimmt denjenigen Theil des Gases auf, welcher als Leuchtgas benutzt werden soll, die Vorlage *B* denjenigen, welcher als Heizgas Verwendung findet. Der Theer kann in gemeinsamen oder getrennten Bassins aufgefangen werden, da auch seine Eigenschaften durchaus verschieden in den verschiedenen Destillationsperioden sind.

C. Fr. Liebscher und F. G. H. Broche in Dresden. Verfahren, der böhmischen Braunkohle ihren Wassergehalt zu entziehen. (D. P. 15096 vom 16. November 1880 ab.) Das Verfahren beruht auf der Eigenschaft der Kohlenlösch, Wärme zu entwickeln, wenn dieselbe in grossen Haufen aufgespeichert liegt. Die in der zur Selbsterhitzung gekommenen Kohlenlösch enthaltenen Kohlenstücke sind nach 20—25 Tagen, bevor eine Entzündung eintritt, nicht nur vollständig wasserfrei geworden, sondern es findet auch eine gewisse Entwicklung von Theer und Oelen statt, wodurch die Dichtigkeit des Produkts nach dem Erkalten erhöht wird.

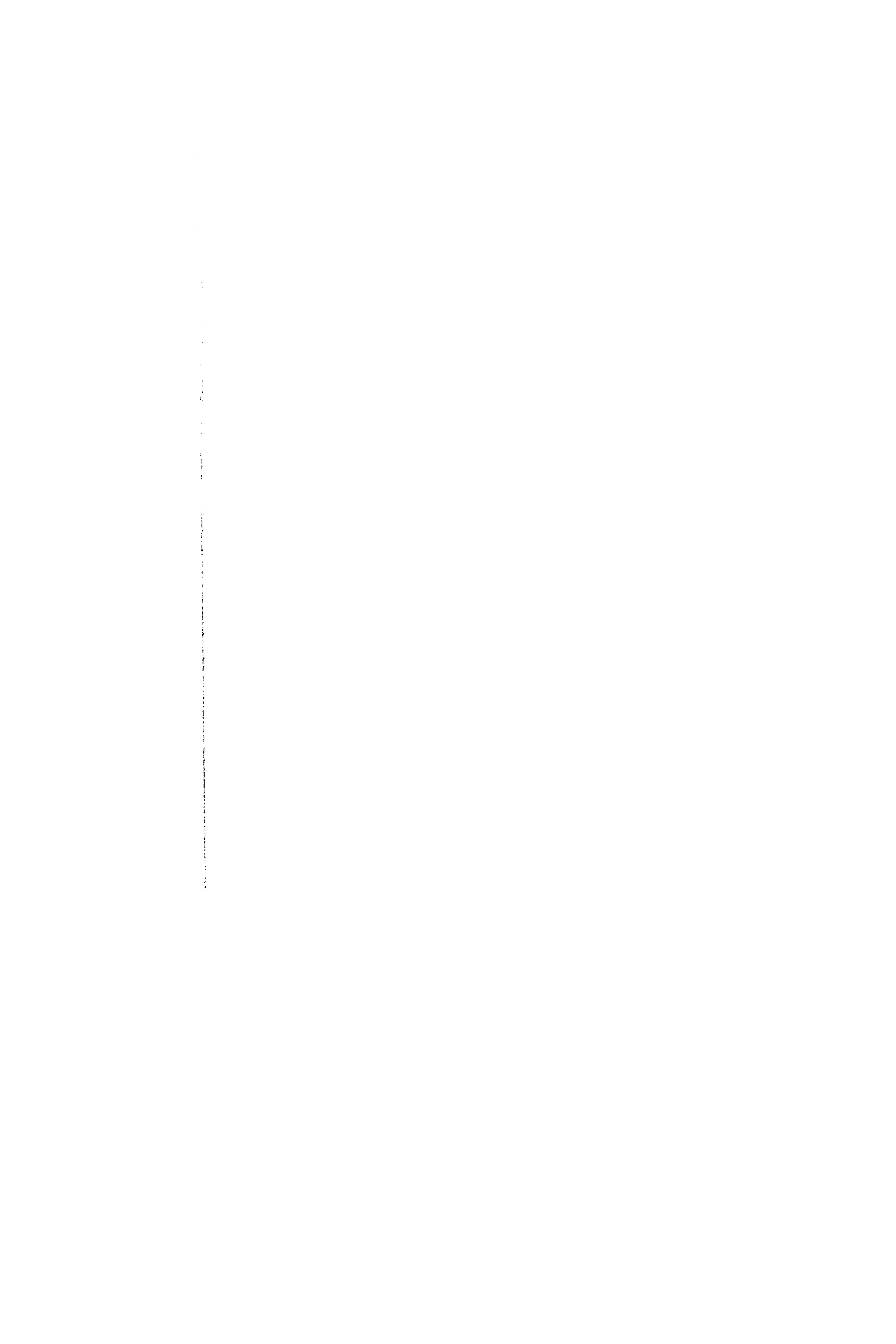
Ernst Fiedler in Beuthen. Neuerungen in der Herstellung von Briquettes aus Staubkohle. (D. P. 16017 vom 21. Mai 1881 ab.) Die Staubkohlen, sowie sie von der Halde kommen, werden mit Theer, unter Zusatz von Kreide und Schwefel- oder Salzsäure, innig gemischt und beliebig geformt. Bei erdigen Kohlen wird noch Soda oder Kochsalz zugesetzt. Soda und Kreide bewirken infolge der Zersetzung durch die Säure ein lockeres Gefüge der Briquettes, welches bei der Verbrennung dem Sauerstoff den Zutritt erleichtert.

C. A. Burghardt in Manchester. Behandlung thierischer und Pflanzenfette zur Fabrikation von Seife. (Engl. P. 5191 vom 11. December 1880.) Die rohen Fettstoffe werden in einer Retorte mittelst Hochdruckdampfes auf 130—180° erhitzt. Wenn Dämpfe anfangen sich zu bilden, so wird ein Strom kalter oder warmer Luft auf die Oberfläche des Fettstoffs geblasen. Die destillirten Fettsäuren werden unter Wasser aufgefangen oder zum Zweck der Seifenfabrikation direkt in kaustische Lauge geleitet.

H. R. Paul Hoseman in Berlin. Verfahren zum Appretiren von Geweben und Gespinnsten jeder Art mit alkalisch bereiteten Lösungen von Seide, Wolle oder Federn. (D. P. 16110 vom 15. November 1880.) Seiden- oder Wollfasern oder auch Federflaum werden in Aetznatron gelöst. In die Lösung werden die Gewebe gebracht. Dann folgt ein Bad von Schwefelsäure, hierauf Spülen. Die so behandelten Stoffe können gebleicht und gefärbt werden.

Josef Resenscheck in München. Verfahren zur Bereitung einer waschächtigen Kalkanstrichfarbe. (D. P. 16094 vom 20. October 1880.) Das Pulver von 3 Theilen Kiesel, 3 Theilen Marmorbruch und Sandstein, 2 Theilen gebrannter Porcellanerde und 2 Theilen gelöschtem Kalk liefert eine Anstrichmasse, der beliebige mit Kalk verwendbare Farbstoffe zugesetzt werden können, und welche durch wiederholtes Begiessen steinhart wird, ohne an Porosität zu verlieren.

Nächste Sitzung: Montag, 12. December 1881 im Saale der Bauakademie am Schinkelplatz.





## Sitzung vom 12. December 1881.

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

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende beklagt, dass ihm die traurige Pflicht obliege, der Gesellschaft einen schmerzlichen Verlust anzuzeigen.

Prof. Wilh. Weith, seit einer Reihe von Jahren eines der thätigsten Mitglieder unserer Gesellschaft, ist am 29. November in der Blüthe der Jahre der Wissenschaft und seinen Freunden entrissen worden. Derjenige, der Ihnen diese Trauerkunde meldet, hat nicht Gelegenheit gehabt, die persönliche Bekanntschaft des Verewigten zu machen, er ist daher auch nicht in der Lage, Ihnen mehr als einige ganz dürftige Angaben über seinen Lebens- und Bildungsgang mitzutheilen. Aber schon hält eine befreundete Hand die Feder, welche berufen ist, das Lebensbild des Geschiedenen zu zeichnen.

Prof. Weith war am 9. Mai 1846 in Homburg vor der Höh' geboren. Er studirte in Heidelberg und Zürich. An der letztgenannten Universität habilitirte er sich gegen Ende der sechziger Jahre, wurde 1871 zum ausserordentlichen und 1874 zum ordentlichen Professor ernannt. Gleichzeitig bekleidete er eine Professur an dem eidgenössischen Polytechnicum in Zürich. In diesen Stellungen hat Weith die Reihe schöner Arbeiten ausgeführt, durch welche ihn die Mitglieder unserer Gesellschaft, der er fast von ihrer Bildung an angehört hat, als unermüdlichen und erfolgreichen Forscher auf dem Felde der organischen Chemie kennen und schätzen gelernt haben. Es kann am heutigen Abend meine Aufgabe nicht sein, eine Skizze der umfassenden Lebensarbeit des so früh Dahingeeschiedenen auch nur zu versuchen. Gleichwohl möchte ich nicht unterlassen, wenigstens an einige seiner wichtigsten Forschungen zu erinnern.

Es waren zunächst mehrfache Beobachtungen über Cyankörper, namentlich eingehende Versuche mit den Nitroprussidverbindungen, durch welche sich der junge Forscher bei den Chemikern einführte.

Diesem folgte bald eine erfolgreiche Bearbeitung zahlreicher Glieder der aromatischen Reihe. Unter den Reactionen, die Weith mit Vorliebe studirte, muss die Umwandlung der Isonitrile in Senföle und die Rückbildung der ersteren aus letzteren genannt werden, sowie die Ueberführung der Isonitrile in die normalen Nitrile und die auf diese Weise vermittelte Möglichkeit des Aufsteigens von den aromatischen Monaminen zu den zugehörigen Säuren, ein Uebergang, welcher zur Lösung mannichfacher, damals schwebender Fragen der Atomstellung erwünschte Beiträge geliefert hat. Von den Senfölen zu den Harnstoffen und Guanidinen ist nur ein Schritt, und so finden wir Weith auch bald mit umfassenden Untersuchungen über diese Körpergruppen beschäftigt. Die Entschwefelung des Diphenylsulfoharnstoffs bei Abwesenheit des Wassers, die Erkenntniss, dass der Bildung des Oxyharnstoffs die einer cyanamidartigen Verbindung, des Carbodiphenylimids, vorausgeht, die Darstellung eines Tetraphenylguanidins aus Diphenylamin und Chloreyan, und endlich die scharfsinnige Aufklärung der Constitution des Carbotriphenyltriamins durch die elegante Synthese dieses Körpers aus Anilin und Paranitrobenzoesäure sind einige wenige der zahlreichen Ergebnisse, zu denen diese Untersuchungen geführt haben. Weiter mag hier, wenn auch nur vorübergehend, der Umwandlung der Orthotoluylsäure und des Anthrachinons in Phtalsäure gedacht werden; endlich seiner Abhandlung über die Constitution der Guanamine, welche zur Klarlegung dieser Körpergruppe wesentlich beigetragen hat. Ebenso umfangreich und wichtig aber als die Forschungen, welche wir Weith allein verdanken, sind die Arbeiten, welche er gemeinschaftlich mit seinem Freunde und Collegen Victor Merz ausgeführt hat. Unter diesen sind die umfassenden Versuche über die Entschwefelung der Sulfoharnstoffe, welche unsere Kenntniss der Gruppe der Guanidine so sehr erweitert haben, über Darstellung und Trennung der Naphtalinsulfosäuren, über die Einwirkung des Schwefels auf Anilin und seine Homologen, welche zur Entdeckung der geschwefelten, aromatischen Amine geführt haben, über zahlreiche Abkömmlinge des Diphenylamins, über die Bildung des Triphenylamins, über die erschöpfende Bromirung der Kohlenwasserstoffe in erster Linie zu nennen. Wie sehr den Freunden aber auch der didaktische Ausbau unserer Wissenschaft am Herzen lag, haben sie durch die Beschreibung zahlreicher, interessanter Vorlesungsversuche bethätigt; es dürfte kaum ein Dozent sein, der seinen Zuhörern den Borsäureflammenversuch nicht in der einfachen und eleganten Anordnung zeigte, welche wir Weith und Merz verdanken.

Zu den letzten Aufgaben, welche sich der Verstorbene, gleichfalls in Gemeinschaft mit dem überlebenden Freunde, stellte, gehörte die Einführung der Phenylgruppe und analoger Gruppen bei Gegenwart von Metallchloriden einerseits in Phenole, andererseits in Amine.

So gelang endlich die langangestrebte Umwandlung des Ammoniaks in Anilin. Die zahlreichen interessanten Verbindungen, welche auf diese Weise gebildet werden, sind noch frisch in der Erinnerung der Mitglieder der Gesellschaft. Ist doch die letzte Abhandlung über diesen Gegenstand noch erst vor wenigen Wochen in unserer Mitte zur Verlesung gelangt.

Eine so unermüdlige, vielseitige Thätigkeit schien, neben bewundernswürdiger geistiger Regsamkeit, auch eine glücklich angelegte Körperconstitution zu bezeugen. Gleichwohl war Prof. Weith schon seit einigen Jahren von einem Brustleiden heimgesucht, dessen Entwicklung seine Freunde in banger Sorge hielt. Mehr als einmal hatte sich der Leidende vor den Stürmen des Winters nach dem Süden geflüchtet. Aber er war stets im Frühjahr so weit gekräftigt zurückgekehrt, dass er sich von Neuem seinen Lieblingstudien hinzugeben vermochte. Diesmal wollte er den Winter in Corsica zubringen. Aber schon bald nach der Landung ereilte ihn seine Stunde. Er starb am 29. November in Ajaccio. Mit ihm sind grosse Hoffnungen zu Grabe gegangen!

Friede seiner Asche, Ehre seinem Andenken!

Die Mitglieder der Gesellschaft erheben sich von ihren Sitzen.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Hans Kreiss, Zürich;	
Paul Näf, Rüslikon bei Zürich;	
Oscar Bielschowski,	} Berlin;
L. v. Lesser,	
R. Löwenthal,	
Bernhard Dessau,	
Alfred Hagen,	
Fritz Eltzbacher,	
Anton Schnell,	
Henrich Bull, Basel;	
Franklin C. Robinson, Brunswick, Maine.	

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

A. E. Menke,	} Cambridge, Mass. U. S. A. (durch C. Ch. R. Sanger,
Ch. R. Sanger,	
F. A. Aschmann, Sharon, Mercer Co. Pennsylvanien (durch V. Meyer und Edw. Keller);	

- A. Behrmann, Berlin, Louisenplatz 1 (durch S. Gabriel und P. Meyer);  
 P. Neymann, Berlin, Georgenstr. 35 (durch S. Gabriel und J. Eisenberg);  
 Dr. E. Parcus, München, Arcisstr. 1 (durch E. Drechsel und H. Moeller);  
 Dr. G. Liebscher, Halle a./S. (durch G. Baumert und E. Schmidt);  
 Carl Müller, Braunschweig, Polytechnikum (durch L. Schulze und Fr. Salomon);  
 Heinrich Albert, Chem. Fabrik, Biebrich (durch W. Kalle und J. Wolff);  
 Dr. G. Prausnitz, Görlitz (durch Th. Schuchardt und F. Tiemann);  
 Th. Bissinger, } Erlangen (durch J. Volhard und A.  
 H. Weigmann, } Hilger);  
 E. Farnkopf, Riverside, Cincinnati O. (durch N. Delbrück und A. Schrohe);  
 E. Fürst, Prag, Chemische Fabrik von W. Brosche und Eisenberg (durch L. J. Eisenberg und F. Tiemann);  
 Dr. H. Pressler, Halle a./S. (durch E. Schmidt und G. Baumert);  
 F. Pfeifer, Graz (durch L. v. Pebal und A. W. Hofmann).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

85. Naturen, Et illustreret Maanedsskrift etc. 1881. No. 11. (Vom Redacteur.)  
 884. Kerl, Bruno. Metallurgische Probirkunst. 2. Aufl. Leipzig 1882. (Verf.)  
 885. Jünemann, Friedr. Die Fabrikation des Alauns der schwefelsauren und essigsauren Thonerde des Bleiweisses und des Bleizuckers. Wien, Pest, Leipzig 1882. (Verf.)  
 884. Korschelt, O. Japanischer Ackerboden, ein natürlicher Cement. Yokohama 1881. Sep.-Abdr. (Verf.)  
 1235. Pictet, Aimé. Recherches sur les éthers tartriques. Dissertation. Genève 1881. (Verf.)  
 1236. Classen, Alexander. Quantitative Analyse auf electrolytischem Wege. Aachen 1882. (Verf.)

Der Schriftführer:

A. Pinner.

Der Vorsitzende:

A. W. Hofmann.

## Mittheilungen.

### 497. A. W. Hofmann: Ueber die Einwirkung des Broms in alkalischer Lösung auf Amide.

(Aus dem Berliner Univ.-Laborat. CCCCLXXIV; vorgetragen vom Verf. in der Sitzung am 28. November.)

[Erste Mittheilung.]

Die Weiterführung von Versuchen über das Verhalten des Piperidins zum Brom, welche ich der Gesellschaft vor einigen Jahren mitgetheilt habe<sup>1)</sup>, ist Veranlassung gewesen, die Wirkung dieses Elementes auf die genannte Base und ähnliche Verbindungen auch in alkalischer Lösung zu erforschen. Sowohl aus dem Piperidin als auch aus dem Coniin werden unter diesen Bedingungen bromhaltige Derivate gewonnen, aus denen sich die ursprünglichen Substanzen mit Leichtigkeit zurückbilden lassen. Das Studium der auf diese Weise erzeugten Körper, welches noch nicht vollendet ist, lud ein, auch die Säureamide in den Kreis der Untersuchung zu ziehen.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung, welche bereits zu einem ersten Abschlusse gelangt ist, sind in Folgendem niedergelegt.

#### Einwirkung des Broms auf das Acetamid.

Trockenes Acetamid löst sich in Brom auf, ohne dass eine bemerkliche Wirkung einträte. Die Lösung kann tagelang stehen, ohne sich zu verändern. Eine Veränderung tritt aber alsbald ein, wenn man diese Lösung mit einem verdünnten Alkali versetzt. Der Versuch gelingt in erwünschter Weise, wenn man mit nicht allzu grossen Quantitäten arbeitet, also etwa 100 g Acetamid auf einmal in Anwendung bringt. 10 Gewichtstheile Acetamid (2 Mol.) werden in 13.5 Gewichtstheilen Brom (1 Mol.) gelöst. Zu der in kaltem Wasser stehenden Lösung wird dann in kleinen Portionen eine verdünnte Natron- oder Kalilösung (von etwa 10 pCt. Alkaligehalt) gesetzt, bis sie eine gelbe Farbe angenommen hat. Erwärmt man jetzt die Flüssigkeit gelinde auf dem Wasserbade, so beginnt sie sich schon nach wenigen Augenblicken zu röthen. Man fährt dann fort Alkali hinzuzufügen, bis die wieder gelb gewordene Lösung sich beim Stehen nicht mehr röthet. Wenn sich die Flüssigkeit auf Alkalizusatz vollständig entfärbt, so ist die Reaction zu Ende. Ueberlässt man nunmehr die Lösung sich selbst, —

<sup>1)</sup> Hofmann, diese Berichte XII, 984.

oder verdampft man sie, wenn die Alkalilösung ziemlich verdünnt war, auf dem Wasserbade — so schießen grosse, farblose, prismatische Krystalle an, mit denen sich die Flüssigkeit schliesslich vollkommen erfüllt.

Durch Absaugen der Mutterlauge und Umkrystallisiren aus siedendem Wasser erhält man den neuen Körper alsbald im Zustand der Reinheit. Bei gut geleiteter Operation werden bis zu 80 pCt. des angewendeten Acetamids an der neuen Verbindung gewonnen. Durch Verdampfen der Mutterlauge erhält man nur noch kleine Mengen der neuen Substanz; das anschliessende Salz besteht zum grossen Theile aus Bromnatrium.

Die so erhaltenen Krystalle sind in kaltem Wasser mässig, in heissem reichlich löslich; in Alkohol und in Aether, zumal in letzterem, lösen sie sich weniger leicht. Die Lösung ist gegen Pflanzenfarben neutral. Silber- und Platinsalze bringen in derselben keine Niederschläge hervor. Die Krystalle schmelzen glatt bei 180°. Aber schon wenige Grade über den Schmelzpunkt erhitzt, zersetzen sie sich unter Entwicklung eines stechend riechenden, die Augen zu Thränen reizenden Dampfes.

Die Analyse zeigt, dass der neue Körper aus dem Acetamid einfach durch Entfernung eines Atoms Wasserstoff entstanden ist. Der ganze Habitus der Verbindung zeigt aber, dass zwei Acetamidfragmente zusammengetreten sind, wodurch ein Körper von der Zusammensetzung



entstanden ist.

	Theorie		Versuch		
C <sub>4</sub>	48	41.38	41.43	41.17	—
H <sub>8</sub>	8	6.89	7.30	6.73	—
N <sub>2</sub>	28	24.14	—	—	23.49
O <sub>2</sub>	32	27.59	—	—	—
	116	100.00.			

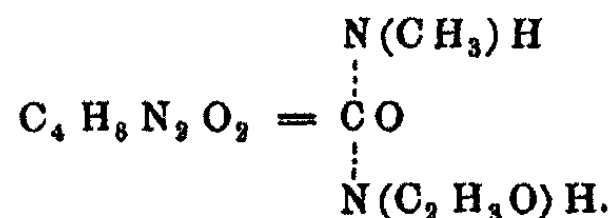
Die Bildung der neuen Substanz liesse sich durch Wechselwirkung zwischen 2 Mol. Acetamid und 1 Mol. unterbromigsauren Natriums erklären:



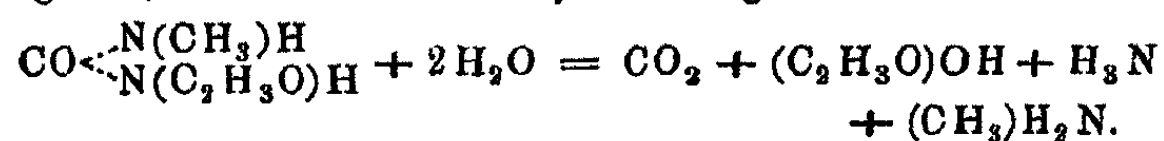
Der Process verläuft aber nicht ganz so einfach. Die schönen Krystalle sind das Endproduct der Reaction, dem die Bildung anderer Substanzen, weniger greifbar als diese, vorangeht. Eine heftig riechende Materie, welche sich in einem gewissen Stadium des Processes tropfbar flüssig ausscheidet, ist offenbar ein solches ephemeres Zwischenproduct. Auch entwickelt sich, zumal wenn die Flüssigkeit zu warm wird, eine nicht unerhebliche Menge von Gas. Die ver-

schiedenen Phasen des Processes erheischen ein genaueres Studium; erst mit Klarlegung der Zwischenproducte wird ein besserer Einblick in das Wesen der neuen Reaction gewonnen werden.

*Methylacetylharnstoff.* Die Rohformel, zu welcher die Analyse geführt hat, lässt sich in mannichfacher Weise interpretiren. Zieht man aber das gleich näher zu schildernde Verhalten der neuen Verbindung in Betracht, so kommt man zu dem unzweifelhaften Schlusse, dass hier ein zusammengesetzter Harnstoff vorliegt, dem in seinem einen Amidflügel eine Methylgruppe, in seinem anderen eine Acetylgruppe eingefügt ist:



*Verhalten gegen Wasser.* Eine wässrige Lösung der neuen Substanz lässt sich ohne die geringste Veränderung im Sieden erhalten; wird aber die Lösung unter Druck auf 150° erhitzt, so findet man, dass sich der Körper mit den Elementen des Wassers zu Kohlensäure, Essigsäure, Ammoniak und Methylamin umgesetzt hat:



*Verhalten in der Wärme.* Erhitzt man eine kleine Menge des Körpers über seinen Schmelzpunkt, so entwickelt sich alsbald der stechende Geruch des Methylcyanats. Diese einfache Reaction ist in der That, wie ich auch schon anderen Ortes erwähnt habe, ein sehr bequemes Mittel, um einen Harnstoff mit grosser Wahrscheinlichkeit zu signalisiren. Je nach der Zusammensetzung des Harnstoffs erhält man verschiedene Cyanate; sie haben aber stets den unverkennbaren, stechenden Geruch.

Macht man den Versuch mit einer grösseren Quantität des neuen Harnstoffs, so entwickelt sich das Methylcyanat in so erheblicher Menge, dass man es in Ammoniak einleiten und den gebildeten Methylharnstoff durch Beobachtung seiner Eigenschaften mit Leichtigkeit identificiren kann.

Aber schon nach kurzer Frist erlabmt die Entwicklung von Methylcyanat, und es beginnt eine regelmässige Entbindung von Kohlensäure sowie von Ammoniak, welchem in einem weiteren Stadium der Reaction Methylamin beigemischt ist, während sich ein weisses, krystallinisches Sublimat in dem Halse der Retorte ansetzt und eine farblose Flüssigkeit in der Vorlage ansammelt. Schliesslich bleibt in dem Destillirgefässe eine bräunlich gefärbte, amorphe, unschmelzbare,

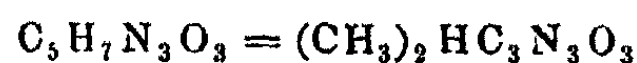
nicht mehr unzerstört flüchtige Materie zurück, welche ungefähr den zehnten Theil des destillirten Harnstoffs ausmacht.

Schon die cursorische Untersuchung der Destillationsproducte zeigt, dass man hier einem sehr complexen Prozesse gegenübersteht.

Was zunächst das weisse, krystallinische Sublimat in dem Halse der Retorte anlangt, so konnten kohlen-saures Ammoniak und Methylamin mit Leichtigkeit durch kaltes Wasser aus demselben entfernt werden. Der in kaltem Wasser unlösliche Rückstand ist eine eigenthümliche Säure, welcher kleine Mengen eines neutralen Körpers beigemischt sind. Erstere erwies sich als

*Dimethylcyanursäure*, während letzterer die Eigenschaften des bekannten, von Wurtz entdeckten Trimethylcyanurats zeigt. Die Scheidung beider Verbindungen wurde durch Behandlung mit verdünntem Alkali zu bewerkstelligen gesucht, was indessen nicht so leicht gelang, als man auf den ersten Blick hätte erwarten sollen. Bei dieser Behandlung blieb allerdings die grössere Menge des Trimethylcyanurats ungelöst zurück und konnte durch Umkrystallisiren aus Wasser unschwer gereinigt werden. Das Trimethylcyanurat ist aber keineswegs vollkommen unlöslich in Alkalien, und die mit Säuren aus der alkalischen Lösung ausgefällte Dimethylcyanursäure enthielt daher stets eine kleine Menge des Trimethyläthers beigemischt, welche sogar das aus der ammoniakalischen Lösung der Säure dargestellte Silbersalz verunreinigte. Aus dem schwer löslichen, gut krystallisirten Silbersalze durch Salpetersäure abgeschieden, wurde die neue Säure in farblosen, aus heissem Wasser krystallisirbaren Nadeln erhalten, welche den constanten Schmelzpunkt  $222^{\circ}$  zeigten, beim Erwärmen Methylecyanat abspalteten und unter dem Einflusse der Alkalien Methylamin und Ammoniak lieferten.

Die bei der Analyse der Säure erhaltenen Zahlen deuten unzweifelhaft auf die Dimethylcyanursäure, welche bisher nicht dargestellt worden war. Der Formel



entsprechen folgende Werthe:

	Theorie		Versuch	
C <sub>5</sub>	60	38.22	38.63	—
H <sub>7</sub>	7	4.46	4.91	—
N <sub>3</sub>	42	26.75	—	26.23
O <sub>3</sub>	48	30.57	—	—
	157	100.00.		

Der kleine Ueberschuss von Kohlenstoff und Wasserstoff, sowie der Stickstoffverlust, welche der Versuch ergeben hat, muss wohl einer geringen Beimengung des tertiären Aethers (Kohlenstoff 42.10, Wasserstoff 5.26 und Stickstoff 24.56) zugeschrieben werden.



Die Salze der Dimethylcyanursäure sind wenig beständig. Dies gilt zumal für ein schön krystallisirtes Kupfersalz von violetter Farbe, welches auf Zusatz von Kupfersulfat zu einer ammoniakalischen Lösung der Säure fällt. Beim Kochen mit Wasser verwandelt sich dasselbe unter Abspaltung von Säure in ein krystallinisches Pulver von spangrüner Farbe. Ganz ähnliche Erscheinungen sind von Habich und Limpricht<sup>1)</sup> bei der Untersuchung des Kupfersalzes der Diäthylcyanursäure beobachtet worden.

Die Bildung von Methylcyanat, Trimethylcyanurat und Dimethylcyanursäure bei der Einwirkung der Wärme auf den Methylacetylharnstoff erklärt sich einfach, wenn man annimmt, dass gleichzeitig Acetamid und Methylacetamid unter den Zersetzungsproducten auftreten:



Das Trimethylcyanurat würde sich durch Polymerisirung des Methylcyanats, die Dimethylcyanursäure durch Association von Methylcyanat mit der in der Gleichung figurirenden Cyansäure erzeugen.

Es blieb noch übrig durch den Versuch zu erhärten, dass sich bei der Einwirkung der Wärme auf den Methylacetylharnstoff in der That sowohl Acetamid als Methylacetamid in erheblicher Menge bildet. Wird das oben erwähnte farblose Destillat des Harnstoffs einer erneuten Destillation unterworfen, so geht nur sehr wenig unter 200° über; der Siedepunkt steigt dann langsam bis 220°. Die letzten Antheile des Destillates erstarren krystallinisch und können durch Beobachtung der Eigenschaften, zumal durch Bestimmung des Schmelzpunkts (82—83°)<sup>2)</sup> und durch die neue Bromreaction, unschwer als Acetamid erkannt werden.

Die zwischen 200° und 210° siedende Flüssigkeit lieferte bei der Behandlung mit Salzsäure oder Alkali alsbald Essigsäure, Methylamin und Ammoniak; es konnte nicht bezweifelt werden, dass sie das gesuchte

*Methylacetamid* enthielt, aber das Auftreten von Ammoniak liess gleichzeitig erkennen, dass dem Destillate, wie dies nicht anders zu erwarten stand, noch Acetamid beigemischt war. Durch geduldiges Fractioniren wurde aus dieser Flüssigkeit schliesslich ein Körper erhalten, welcher bei niedriger Temperatur erstarrte, bei 26° wieder

<sup>1)</sup> Habich und Limpricht, Ann. Chem. Pharm. CIX, 101.

<sup>2)</sup> Der Schmelzpunkt des Acetamids wird meist zu 78—79° angegeben. Gelegentlich der vorliegenden Untersuchung ist der Schmelzpunkt des Acetamids wiederholt genommen und stets zu 82—83° gefunden worden. Der Erstarrungspunkt liegt ungefähr bei 50°.

schmolz und leidlich constant bei 207° siedete. Aber derselbe enthielt auch jetzt noch Acetamid, wie der bei der Lösung in Salzsäure auftretende Salmiak unzweifelhaft bewies. Die Trennung von Acetamid und Methylacetamid dürfte in der That, wenn man nicht mit sehr grossen Mengen arbeitet, nur schwer gelingen.

Bei der Analyse konnten daher auch nur Annäherungsergebnisse erwartet werden. Der Formel



entsprechen folgende Werthe:

	Theorie	Versuch	
Kohlenstoff	49.31	47.60	47.49
Wasserstoff	9.59	9.44	9.41.

Das Acetamid enthält 40.67 pCt. Kohlenstoff und 8.47 pCt. Wasserstoff.

Angesichts dieser erheblichen Abweichungen der analytischen von den theoretischen Zahlen erschien es wünschenswerth, den bei der Destillation des Harnstoffs erhaltenen Körper noch durch weitere Versuche als Methylacetamid zu charakterisiren. Zu dem Ende ist das Methylacetamid durch Behandlung von Essigäther mit einer concentrirten wässerigen Methylaminlösung in geschlossenem Rohre bei 150° dargestellt worden. Man erhielt auf diese Weise vollkommen reines Methylacetamid, welches in lungen, farblosen Nadeln krystallisirte, bei 28° schmolz und bei 206° constant siedete, also mit dem aus dem Methylacetylharnstoff erhaltenen nahezu übereinstimmte.

Zum Ueberfluss ist noch eine Verbrennung gemacht worden, welche in der That die theoretischen Werthe des Methylacetamid ergeben hat; es wurden erhalten:

	Theorie	Versuch
Kohlenstoff	49.31	49.11
Wasserstoff	9.59	9.63

Die übrigen bei der Destillation des Methylacetylharnstoffs auftretenden Producte — Kohlensäure, Ammoniak und Methylamin — gehören offenbar einer anderen Phase der Reaction an, in welcher auch der in der Retorte bleibende amorphe Rückstand gebildet wird. Diese zweite Phase, an welcher schon wegen der Entwicklung von Kohlensäure zum wenigsten 2 Mol. des Harnstoffs betheiligt sein müssen, wird sich erst überblicken lassen, wenn es gelungen sein wird, die Zusammensetzung des amorphen Rückstandes, welcher an die Mellonverbindungen erinnert, zu ermitteln.

*Verhalten des Methylacetylharnstoffs zu Essigsäureanhydrid.* Der Harnstoff löst sich beim Erwärmen in überschüssigem Acetanhydrid zu einer klaren Flüssigkeit. Wird diese zum Sieden erhitzt, so entwickeln sich bemerkliche Mengen von Methylcyanat, dem sich bald

Ströme von Kohlensäure zugesellen. Unterwirft man die Flüssigkeit, nachdem sie etwa 10 Stunden lang am Rückflusskühler im Sieden erhalten worden ist, der Destillation, so steigt, nach Entfernung des überschüssigen Anhydrids, der Siedepunkt bald auf 180° und dann langsam bis auf 220°. Wird das zwischen den genannten Temperaturgrenzen übergehende Destillat fractionirt, so gelangt man schliesslich, nicht ohne Mühe, zu einer ziemlich constant bei 192° siedenden Flüssigkeit, welche mit Wasser mischbar ist und bei der Behandlung mit Salzsäure Methylamin und Essigsäure liefert, ein Verhalten, welches einerseits dem Methylacetamid, andererseits dem Methylacetamid angehört. Da das Methylacetamid, dessen Eigenschaften die soeben beschriebene Reaction kennen gelehrt hatte, ausgeschlossen war, so durfte die bei 192° siedende Flüssigkeit als *Methylacetamid* angesprochen werden. Die Analyse hat diese Auffassung bestätigt. Die Formel

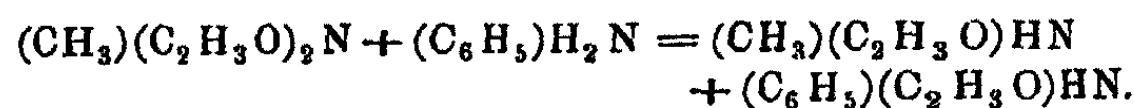


verlangt:

	Theorie		Versuch	
C <sub>5</sub>	60	52.17	51.71	—
H <sub>9</sub>	9	7.83	8.57	—
N	14	12.17	—	13.95
O <sub>2</sub>	32	27.83	—	—
	115	100.00.		

Die kleine Differenz zwischen den gefundenen und berechneten Zahlen dürfte der Gegenwart einer geringen Menge von Methylacetamid (Kohlenstoff 49.31, Wasserstoff 9.59, Stickstoff 17.81) zuzuschreiben sein.

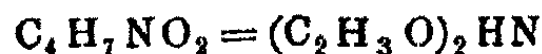
Mit Anilin behandelt, liefert das Methylacetamid Methylacetamid und Acetanilid



Das Methylacetamid, welches durch Beobachtung des Siedepunktes identificirt wurde, erleidet durch die Einwirkung des Anilins keinerlei Zersetzung.

Die nach der Abscheidung des Methylacetamids über 210° übergehenden Destillate erstarren schon bei mittlerer Temperatur zu einer faserigen Krystallmasse. Nach dem Abpressen mit Alkali behandelt, lieferte diese Ammoniak und Essigsäure. Bei der Analyse wurde sie als

*Diacetamid* erkannt. Der Formel



entspricht:

	Theorie		Versuch	
C <sub>4</sub>	48	47.53	47.76	—
H <sub>7</sub>	7	6.93	7.23	—
N	14	13.86	—	13.63
O <sub>9</sub>	32	31.68	—	—
	101	100.00		

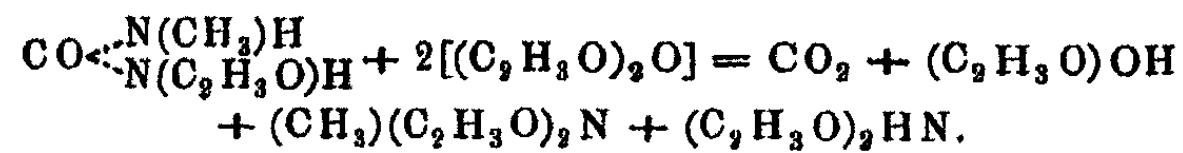
Die Krystalle des Diacetamids schmelzen bei 82°, also fast genau bei derselben Temperatur wie das Acetamid; der Erstarrungspunkt liegt bei 70°. Das Diacetamid wurde zuerst von Strecker <sup>1)</sup> durch Einwirkung des Salzsäuregases auf Acetamid erhalten; derselbe hat auch eine elegante Unterscheidung und Trennung des Acetamids vom Diacetamid kennen gelehrt. Aus einer ätherischen Lösung der beiden Amide wird das Acetamid durch Salzsäuregas als Chlorhydrat gefällt, während Diacetamid in Lösung bleibt. Das in der obigen Reaction gebildete Diacetamid wurde, dem angegebenen Verhalten entsprechend, durch trocknes Salzsäuregas aus ätherischer Lösung nicht gefällt. Feuchtes Salzsäuregas verwandelte es langsam in Acetamid. Ein anderer Unterschied der beiden Amide zeigt sich beim Uebergiessen derselben mit Natronlauge, welche sich mit dem Diacetamid stark erwärmt, während bei dem Acetamid keine Temperaturerhöhung eintritt. Gewöhnlich wird angegeben, dass Diacetamid eine saure Reaction besitze, während Acetamid keine Wirkung auf Pflanzenfarben zeige. Nach meinen Erfahrungen sind beide Körper vollkommen neutral. Strecker hat den Schmelzpunkt des Diacetamids nicht angegeben; nach Gautier <sup>2)</sup>, welcher diesen Körper durch die Einwirkung von Eisessig auf Acetonitril erhielt, soll derselbe bei 59, nach Wichelhaus <sup>3)</sup>, welcher dasselbe Darstellungsverfahren einhielt, bei 74—75° schmelzen. Ich glaube diese niedrigen Schmelzpunkte der Verunreinigung des untersuchten Diacetamids mit Acetamid zuschreiben zu müssen. Es ist bekannt, dass Gemenge öfters einen Schmelzpunkt zeigen, welcher weit niedriger liegt als die Schmelzpunkte der Componenten. In der That sank der Schmelzpunkt einer Mischung von Acetamid und Diacetamid, welche beide für sich bei 82° schmolzen, bis auf 55—60° herab. Noch verdient bemerkt zu werden, dass das Acetamid in Aether und Ligroin weit schwerer löslich ist als das Diacetamid.

Die Bildung des Methyldiacetamids und des Diacetamids neben Kohlensäure und Essigsäure aus dem Methylacetylharnstoff erfolgt nach der Gleichung:

<sup>1)</sup> Strecker, Ann. Chem. Pharm. CIII, 321.

<sup>2)</sup> Gautier, Compt. rend. LXVII, 1255.

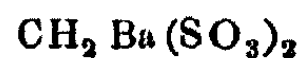
<sup>3)</sup> Wichelhaus, diese Berichte III, 847.



Die Bildung des Diacetamids aus dem Methylacetylharnstoff hat Veranlassung gegeben, die erschöpfende Einwirkung des Essigsäureanhydrids auch auf den Harnstoff *par excellence* zu studiren. Die Endproducte einer längeren Digestion beider Verbindungen bestehen aus einem Gemenge von Acetamid und Diacetamid.

Spiegelt sich die Harnstoffnatur des durch die Einwirkung des unterbromigsuren Natriums auf das Acetamid entstehenden Körpers schon unzweifelhaft in den eben betrachteten Reactionen und zumal in dem Verhalten desselben zum Wasser, so tritt sie bei der Einwirkung der Mineralsäuren und Alkalien nicht minder scharf zu Tage.

*Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf den Methylacetylharnstoff.* Der Körper löst sich in kalter concentrirter Schwefelsäure leicht auf; aber schon bei gelindem Erwärmen tritt eine stürmische Kohlensäureentwicklung ein. Beim stärkeren Erwärmen destillirt Essigsäure; die rückständige Flüssigkeit enthält schwefelsaures Ammoniak, schwefelsaures Methylamin und Disulfometholsäure (Methendisulfosäure). Bei der Untersuchung der Lösung wurde die freie Schwefelsäure mit Bariumcarbonat abgestumpft und dann Ammoniak und Methylamin durch Erwärmen mit Bariumhydrat ausgetrieben; beim Erkalten setzte die filtrirte Lösung eine reichliche Krystallisation von disulfometholsaurem Barium ab. Die Eigenschaften dieses schönen Salzes waren mir aus der vor vielen Jahren gemeinschaftlich mit Hrn. Buckton<sup>1)</sup> ausgeführten Untersuchung über die Einwirkung der Schwefelsäure auf die Amide noch in der Erinnerung; gleichwohl wurde die Analyse desselben ausgeführt. Der Formel des bei 180° getrockneten Salzes



entsprechen

	Theorie	Versuch
Barium	44.05	44.23

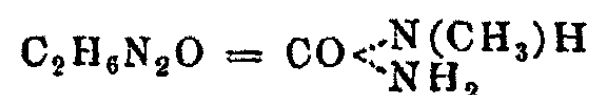
Uebrigens weiss man, dass Disulfometholsäure überall entsteht, wo Essigsäure und Schwefelsäure *in conditione nascendi* zusammentreffen.

Als die Einwirkung der Schwefelsäure auf den Methylacetylharnstoff zuerst studirt wurde, war die Natur dieser Verbindung so zweifelhaft, dass es erwünscht erschien, das Auftreten auch der Essigsäure und des Methylamins in dieser Reaction durch Zahlen festzustellen.

<sup>1)</sup> Buckton und Hofmann, Ann. Chem. Pharm. C, 135.

Bei der Analyse des aus der Essigsäure dargestellten Silbersalzes wurden 64.63 pCt. Silber gefunden. Theorie 64.66. Das Methylamin wurde in das Chlorhydrat verwandelt und nach sorgfältiger Abscheidung des Salmiaks mit absolutem Alkohol als Platinsalz analysirt. Der Versuch ergab 41.72 und 41.38 pCt. Platin, die Theorie verlangt 41.56.

*Einwirkung der Salzsäure.* Beim Kochen des Harnstoffs mit concentrirter Salzsäure, in welcher er sich leicht löst, entwickelt sich reichlich Essigsäure. Verdampft man die beiden Säuren so weit als thunlich auf dem Wasserbade, so bleibt ein Syrup, welcher den von Wurtz entdeckten Methylharnstoff enthält. Die zurückgehaltene Salzsäure und Essigsäure verhindert die Krystallisation des Methylharnstoffs, welcher sich aber auf Zusatz von concentrirter Salpetersäure alsbald als schwerlösliches Nitrat in Krystallen ausscheidet. Behandelt man die Lösung desselben mit Bariumcarbonat und scheidet das salpetersaure Barium durch Ausziehen des eingetrockneten Gemenges mit absolutem Alkohol ab, so liefert das verdampfte Filtrat den Methylharnstoff in schönen Prismen von vollkommener Reinheit. Der genauen Beschreibung, welche Wurtz von diesem Körper giebt, habe ich kaum noch etwas hinzuzusetzen; indessen möge bemerkt werden, dass der Methylharnstoff bei 100—101° schmilzt. Der Formel



entsprechen folgende Werthe:

	Theorie	Versuch
Kohlenstoff	32.43	32.20
Wasserstoff	8.11	8.19.

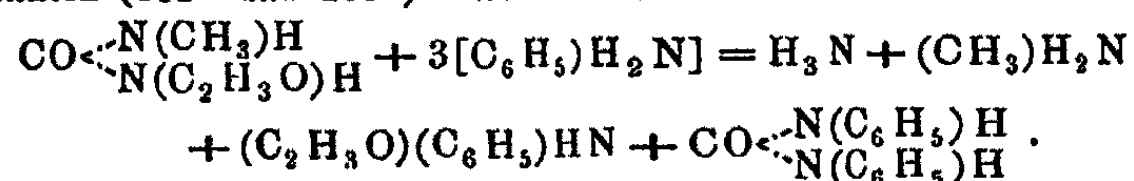
Durch sehr langes Kochen mit concentrirter Salzsäure wird der Methylharnstoff in Kohlensäure, Methylamin und Ammoniak gespalten.

*Einwirkung der concentrirten Salpetersäure.* Die bei der Behandlung des Methylacetylharnstoffs beobachteten Erscheinungen veranlassten natürlich, die directe Darstellung des Methylharnstoffnitrats mittelst Salpetersäure zu versuchen. Die Umwandlung erfolgt in der That über Erwartung leicht. Man braucht die Lösung des Methylacetylharnstoffs in gewöhnlicher concentrirter Salpetersäure nur einige Minuten im Sieden zu erhalten, um beim Erkalten der Flüssigkeit eine schöne Krystallisation des schwer löslichen Nitrats des Harnstoffs zu gewinnen. Da die Abscheidung des Methylharnstoffs aus dem Nitrat mittelst Bariumcarbonats nicht mehr Mühe macht, als die analoge Zerlegung des gewöhnlichen salpetersauren Harnstoffs, so hat man in der Behandlung des so leicht aus dem Acetamid darstellbaren Körpers mit Salpetersäure ein einfaches und expeditives Verfahren, reichliche Quantitäten von Methylharnstoff zu erzeugen.

Im Besitze einer grösseren Menge dieses schönen Körpers musste ich mich begreiflich aufgefordert fühlen, seine Rückverwandlung in den Acetylkörper zu versuchen, welcher als Ausgangspunkt der Versuche gedient hatte. Diese gelingt denn auch durch kurzes Kochen mit Acetanhydrid. Erhitzt man zu lauge, so entstehen die bereits oben beschriebenen Zersetzungsproducte des Methylacetylharnstoffs; gleichzeitig bildet sich aber auch noch eine zweite, schwerer lösliche Verbindung, vielleicht ein Methyldiacetylharnstoff, welche indessen nicht weiter untersucht worden ist.

*Einwirkung der Alkalien.* Angesichts der im Vorstehenden dargelegten Ergebnisse konnte das Verhalten des als Methylacetylharnstoff angesprochenen Körpers nicht zweifelhaft sein. Derselbe zerfällt glatt einerseits in Kohlensäure und Essigsäure, andererseits in Ammoniak und Methylamin, welche sich zu gleichen Moleculen entwickeln. Wenn man den Harnstoff mit etwa dem anderthalbfachen Gewicht Natronhydrat und etwas Wasser zu einem dicken Brei anrührt und diesen in einem Destillirgefässe erhitzt, so wird alles Ammoniak und Methylamin ausgetrieben. Man muss etwas grosse Gefässe anwenden und vorsichtig erhitzen, da sich die Masse stark aufbläht. Die Zerlegung geht so leicht von Statten, dass sie sich vielleicht für die Darstellung des Methylamins verwerthen lässt. In meinen Versuchen wurde Ammoniak und Amin in Salzsäure aufgefangen, die Lösung bis zur Krystallisation des Salmiak verdampft, die Mutterlauge von letzterem abgesogen und zur Trockne verdampft. Aus dem Rückstande, der verhältnissmässig wenig Salmiak enthielt, wurde das salzsaure Methylamin schliesslich mit absolutem Alkohol ausgezogen. Aus 20 g Acetamid wurden auf diese Weise 9,8 g salzsaures Methylamin, d. i. 85,6 pCt. der theoretischen Ausbeute, erhalten. — Noch will ich erwähnen, dass der Harnstoff auch genau das

*Verhalten gegen Anilin* zeigte, welches die Theorie im Voraus bezeichnete. Wird derselbe mit Anilingekocht, so entwickeln sich Ammoniak und Methylamin, und im Rückstand bleibt ein Gemenge von Acetanilid und Diphenylharnstoff, welche sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in Alkohol leicht von einander trennen und an ihren Schmelzpunkten (112° und 235°) erkennen lassen.



Die im Vorstehenden mitgetheilten Ergebnisse laden nach verschiedenen Richtungen hin zu weiteren Versuchen ein.

Gehört die beim Acetamid beobachtete Umbildung den Amididen im Allgemeinen an? Liefert also das Amid einer Säure von  $n$  Kohlen-

stoffatomen stets einen Harnstoff, in dessen Amidflügeln auf der einen Seite die eine unveränderte Säuregruppe mit  $n$  Kohlenstoffatomen, auf der andern die Alkylgruppe von  $n-1$  Kohlenstoffatomen auftreten? Zur Entscheidung dieser Frage sind ausgedehntere Untersuchungen erforderlich. Ich will aber schon heute erwähnen, dass ich die Einwirkung einer alkalischen Bromlösung auf die dem Acetamid homologen Amide der dritten, vierten, fünften und achtzehnten Reihe bereits studirt habe, und dass hier wie beim Acetamid, *mutatis mutandis*, dieselben Erscheinungen beobachtet wurden. Ja mehr noch, die Amide der Substitutionsproducte der Essigsäure, der Chloressigsäure, der Aethylglycolsäure u. s. w. scheinen sich in ganz ähnlicher Weise zu verhalten.

Die hier angedeuteten Resultate gedenke ich der Gesellschaft schon demnächst in einer zweiten Mittheilung vorzulegen, allein ich beabsichtige die neue Harnstoffbildung auch in anderen von der grossen Heerstrasse weiter abliegenden Reihen von Amidverbindungen zu versuchen und möchte daher das weitere Studium dieser Reaction vorbehalten.

Schliesslich ist es mir ebenso Pflicht wie Bedürfniss, Hrn. Franz Mylius für die Ausdauer, Sachkenntniss und Geschicklichkeit zu danken, mit denen er für die Förderung der beschriebenen Versuche eingetreten ist.

498. J. W. Brühl: Ueber die Molekularrefraktion der Citracon- und Mesaconsäureäther.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Landolt.)

Im 17. Hefte dieser Berichte, S. 2540, veröffentlicht Hr. W. H. Perkin eine Arbeit über Citracon- und Mesaconsäureäther, welche auch die Resultate der optischen Untersuchung dieser Körper durch Hrn. J. H. Gladstone enthält. Nur von wenigen Lesern wird die Mittheilung des Hrn. Gladstone dahin aufgefasst worden sein, dass seine Messungen die Gesetzmässigkeit, welche ich betreffs des Lichtbrechungsvermögens der ungesättigten Verbindungen entdeckt habe, bestätigen. Da sie nun in der That eine ganz ausgezeichnete Bestätigung dieses Gesetzes enthalten und auch in anderer Beziehung von Interesse sind, so will ich dieselben hier einer etwas eingehenderen Diskussion unterziehen.

In der folgenden Tabelle sind die Bestimmungen des Hrn. Gladstone zusammengestellt.



I	II P	III Temp.	IV $\mu_A$	V $\mu_D$	VI $\mu_H$	VII $P \left( \frac{\mu_A - 1}{d} \right)$
Citraconsäuremethyläther	} $C_7H_{10}O_4$ { = 158	15.5	1.4442	1.4504	1.4721	62.87
Mesaconsäuremethyläther		16.0	1.4492	1.4564	1.4813	63.10
Citraconsäureäthyläther	} $C_9H_{14}O_4$ { = 186	16.5	1.4397	1.4459	1.4659	78.04
Mesaconsäureäthyläther		16.0	1.4433	1.4499	1.4727	78.53

Für den Geübten genügt ein Blick auf die Colonne IV und VI, in welcher die Brechungsindices für die Fraunhofer'schen Linien A und H verzeichnet sind, um zu constatiren, dass alle diese Körper eine ziemlich bedeutende Dispersion besitzen, und dass ferner die Mesaconsäureäther eine nicht unerheblich grössere Lichtzerrennung bewirken als die isomeren Citraconsäurederivate. — Es liegt also grade der Fall vor, welcher die zwingende Nothwendigkeit ergiebt, den von der Farbe (Dispersion) unabhängigen Refraktionscoefficienten der Körper zur Vergleichung ihres Lichtbrechungsvermögens zu benutzen.<sup>1)</sup> Da ferner meinen eigenen Untersuchungen Lichtstrahlen anderer Art zu Grunde liegen als den Beobachtungen des Hrn. Gladstone, so ist eine strenge Vergleichung unserer Resultate überhaupt nur dann möglich, wenn dieselben auf gleiches Maass zurückgeführt werden, als welches sich eben der von der Wellenlänge (Farbe, Dispersion) unabhängige Refraktionscoefficient A der Cauchy'schen Formel

$$\mu_\lambda = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} + \dots$$

ergiebt. — Ich habe daher diesen Werth aus den angeführten Bestimmungen berechnet.

Als Wellenlänge für den Fraunhofer'schen Strahl A wurde das Mittel aus den Messungen von Angström und van der Willigen, für die Linien D und H das Mittel aus allen bisher vorliegenden Bestimmungen angenommen,<sup>2)</sup> nämlich in Zehntausendsteln des Millimeters:

$$\begin{aligned} \lambda_A &= 7.607 \\ \lambda_D &= 5.893 \\ \lambda_H &= 3.956. \end{aligned}$$

<sup>1)</sup> Diesen Gegenstand habe ich ausführlich erörtert: Liebig's Annal. 200, p. 169 und f.

<sup>2)</sup> Wüllner, Physik II., p. 136 und 431.

Zur Prüfung der Genauigkeit der zweigliedrigen Dispersionsformel, welche ich zu diesen Rechnungen benutzte, wurden aus den von Hrn. Gladstone angeführten Brechungsindices  $\mu_\lambda$  und  $\mu_H$  die Indices  $\mu_D$  ermittelt, und zwar mit Hilfe der Gleichungen:

$$\frac{\mu_H - \mu_\lambda}{\frac{1}{\lambda_H^2} - \frac{1}{\lambda_\lambda^2}} = B,$$

$$\mu_\lambda - \frac{B}{\lambda_\lambda^2} = A,$$

$$A + \frac{B}{\lambda_D^2} = \mu_D.$$

Aus der nachstehenden Tabelle ist zu ersehen, dass die beobachteten und die berechneten Indices  $\mu_D$  auf 3 bis 7 Einheiten in der vierten Decimale, also genügend übereinstimmen.

	$\mu_D$	
	beobachtet	berechnet
Citraconsäuremethyläther . . . .	1.4504	1.4511
Mesaconsäuremethyläther . . . .	1.4564	1.4571
Citraconsäureäthyläther . . . .	1.4459	1.4462
Mesaconsäureäthyläther . . . .	1.4499	1.4506

Soll nun die Molekularrefraktion bezogen auf den Cauchy'schen Refraktionscoefficienten A für diese Verbindungen ermittelt werden, nämlich die Constante

$$P \left( \frac{A-1}{d} \right),$$

so muss noch die Dichte d bei der Versuchstemperatur gegeben sein. Diese Messungen sind von Hrn. Gladstone nicht mitgeteilt worden, sie lassen sich aber aus den von ihm angeführten Werthen für die Refraktionsäquivalente (R) durch Rechnung ableiten. Denn aus

$$R = P \left( \frac{\mu_\lambda - 1}{d} \right)$$

ergibt sich

$$d = P \left( \frac{\mu_\lambda - 1}{R} \right)$$

In der folgenden Tabelle habe ich nun die auf solche Weise aus den Beobachtungen des Hrn. Gladstone ermittelte Dichte d, den Refraktions- und Dispersionscoefficienten A und B und die Molekularrefraktion  $P \left( \frac{A-1}{d} \right)$  zusammengestellt.

I	II Temp.	III d	IV A	V B	VI $P \left( \frac{A-1}{d} \right)$
Citraconsäuremethyläther . .	15.5	1.1164	1.4339	0.5985	61.41
Mesaconsäuremethyläther . .	16.0	1.1248	1.4373	0.6886	61.43
Citraconsäureäthyläther . . .	16.5	1.0480	1.4300	0.5620	76.32
Mesaconsäureäthyläther . . .	16.0	1.0500	1.4324	0.6304	76.60

Vergleicht man zunächst die Dichte und den Refraktionscoefficienten dieser Körper, so ergibt sich, dass bei den isomeren Methyläthern ein erheblich grösserer Unterschied in diesen Constanten stattfindet als bei den Aethyläthern. Bei den letzteren Substanzen stehen diese Werthe einander so nahe, dass sie zur Identificirung der Verbindungen kaum benutzt werden könnten. Die Verschiedenheit der Isomeren kommt indessen in den Dispersionscoefficienten B sofort zum Vorschein, indem dieselben bei den Aethyl- und Methyläthern in nahezu gleich intensiver Weise differiren.

Die uns hier zumeist interessirende Constante ist aber die Molekularrefraktion. Ein Blick auf die Colonne VI lehrt, dass die Werthe bei den Isomeren so gut wie identisch sind. In der That ist die Uebereinstimmung eine weit bessere als bei den von Hrn. Gladstone unmittelbar beobachteten Werthen, welche sich auf den Brechungsindex  $\mu_A$  beziehen. Es rührt dies eben daher, dass die Constanten  $P \left( \frac{A-1}{d} \right)$  von dem Einfluss der verschiedenen Dispersion der Körper befreit sind, während dies bei der Molekularrefraktion  $P \left( \frac{\mu_A-1}{d} \right)$  nicht der Fall ist. Wenn es noch eines handgreiflicheren Beweises dafür bedürfen sollte, dass zur Ermittlung der Molekularrefraktion stark zerstreuer Substanzen der von der Dispersion unabhängige Refraktionscoefficient und nicht der rohe Brechungsindex für irgend einen Lichtstrahl benutzt werden muss, so enthält die folgende Tabelle diesen Beweis, in welcher die Molekularrefraktion  $P \left( \frac{n-1}{d} \right)$  bezogen auf den Refraktionscoefficienten A, den Index  $\mu_A$ ,  $\mu_D$  und  $\mu_H$  zusammengestellt ist.

	A	Diff.	$\mu_A$	Diff.	$\mu_D$	Diff.	$\mu_H$	Diff.
Citraconsäuremethyläther .	61.41	0.02	62.87	0.23	63.75	0.36	66.82	0.80
Mesaconsäuremethyläther .	61.43		63.10		64.11		67.62	
Citraconsäureäthyläther . .	76.32	0.28	78.04	0.49	79.14	0.56	82.69	1.05
Mesaconsäureäthyläther . .	76.60		87.53		79.70		83.74	

Es ergibt sich hier, dass die Werthe für die isomeren Körper um so mehr differiren, je kleiner die Wellenlänge des Lichtstrahles oder je grösser die Brechbarkeit desselben ist. Die Uebereinstimmung der Constanten ist dagegen am grössten für den von der Wellenlänge unabhängigen Refraktionscoefficienten  $A$  der Cauchy'schen Dispersionsformel.

Vergleichen wir nun die für den Brechungscoefficienten  $A$  ermittelte Molekularrefraktion dieser Substanzen mit denjenigen Werthen, welche die Theorie ergibt.

Wie ich früher nachgewiesen habe<sup>1)</sup>, ist die Atomrefraktion des ungesättigten (doppelt gebundenen) Kohlenstoffatoms  $m_A C' = 5.86$  und die des ungesättigten Sauerstoffatoms  $m_A O'' = 3.29$ . Führen wir diese Werthe ein in die Formel

$$M_A = m_A C'_v + m_A C''_w + m_A H_x + m_A O'_y + m_A O''_z,$$

so ergibt sich für Citracon- und Mesaconsäuremethyläther:

$$\begin{array}{rcl} m_A C'_5 & = & 5 \cdot 4.86 = 24.30 \\ m_A C''_2 & = & 2 \cdot 5.86 = 11.72 \\ m_A H_{10} & = & 10 \cdot 1.29 = 12.90 \\ m_A O'_2 & = & 2 \cdot 2.71 = 5.42 \\ m_A O''_2 & = & 2 \cdot 3.29 = 6.58 \\ \hline M_A(C_7H_{10}O_4) & = & 60.92 \end{array}$$

und für die Aethyläther:

$$\begin{array}{rcl} m_A C'_7 & = & 7 \cdot 4.86 = 34.02 \\ m_A C''_2 & = & 2 \cdot 5.86 = 11.72 \\ m_A H_{14} & = & 14 \cdot 1.29 = 18.06 \\ m_A O'_2 & = & 2 \cdot 2.71 = 5.42 \\ m_A O''_2 & = & 2 \cdot 3.29 = 6.58 \\ \hline M_A(C_9H_{14}O_4) & = & 75.80. \end{array}$$

Stellen wir jetzt diese theoretisch ermittelten Werthe neben die durch Beobachtung gefundenen, so ergibt sich folgende Tabelle:

	$P \left( \frac{A-1}{d} \right)$	$M_A$	Differenz beobachtet
Citraconsäuremethyläther . . . .	61.41	60.92	+ 0.49
Mesaconsäuremethyläther . . . .	61.43		+ 0.51
Citraconsäureäthyläther . . . .	76.32	75.80	+ 0.52
Mesaconsäureäthyläther . . . .	76.60		+ 0.80

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 203, p. 1 u. f.

Die Uebereinstimmung der beobachteten und der berechneten Constanten ist, wie man sieht, eine recht gute. In der That lässt sich eine vollkommene Identität bei dem hohen Molekulargewicht dieser Substanzen nicht erwarten, indem ja die in Rechnung eingeführten Atomrefraktionen keine absolut genauen, sondern nur Näherungswerte darstellen, und daher die Unterschiede zwischen Theorie und Versuch um so bedeutender sein müssen, je grösser die Atom-complexe sind.

Die Thatsache, dass die Molekularrefraktion der Citracon- und Mesaconsäureäther sich als gleich erweist, ist in mehrfacher Beziehung von Interesse. Ich zeigte früher<sup>1)</sup> an den Körpern der Fettreihe, dass Isomere desselben Sättigungsgrades (gleichartiger Bindungsweise der Atome) identische Molekularrefraktion besitzen, wie immer die Atome gruppiert sein mögen. Isomeren Verbindungen verschiedenartiger Affinitätsvertheilung kommt dagegen eine ungleiche Molekularrefraktion zu. So ist z. B. diese Constante bei dem Allylkohol eine ganz andere als bei dem Propylaldehyd:

$$P \left( \frac{A - 1}{d} \right)$$

Allylkohol	}	$C_3 H_6 O$	27.09
Propylaldehyd			25.42,

da in der ersten Substanz zwei ungesättigte Kohlenstoffatome vorhanden, in der zweiten aber das Sättigungsvermögen eines Sauerstoff- und eines Kohlenstoffatoms unbefriedigt sind.

Gestützt auf ein sehr zahlreiches Beobachtungsmaterial stellte ich daher den Satz auf, dass die Molekularrefraktion unabhängig ist von der verschiedenen Anordnung der Atome und nur von dem Sättigungsgrade derselben beeinflusst wird.

Da es sich nun herausgestellt hatte, dass auch isomere ungesättigte Körper, in welchen die „Nichtsättigung“ auf der Gegenwart unvollständig gebundener Sauerstoffatome beruht — wenn nur die Bindungsweise des Sauerstoffs eine analoge ist — in allen Fällen gleiche Molekularrefraktion zeigen, so z. B.:

Propylaldehyd	}	$C_3 H_6 O$	25.42
Aceton			25.55
Butyrylchlorid	}	$C_4 H_7 O Cl$	41.43
Isobutyrylchlorid			41.41,

so sprach ich<sup>2)</sup> folgende Vermuthung aus:

„Wie die verschiedene Stellung der doppelten Sauerstoffbindung in der Molekel, so wird auch die Situation der Kohlenstoffdoppelbindung — entsprechend der allgemeinen Indifferenz der Molekular-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 208, p. 255; diese Berichte XIII, 1520.

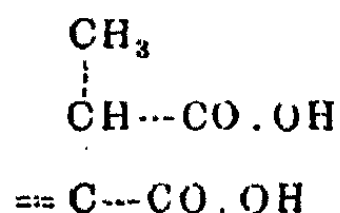
<sup>2)</sup> Diese Berichte XIII, 1523.

refraktion gegen die blosse Gruppierung der Atome — auf die genannte Constante von keinem Einflusse sein. So werden beispielsweise die isomeren Crotonsäuren, Benzolderivate etc., gleiche Molekularrefraktion besitzen.“

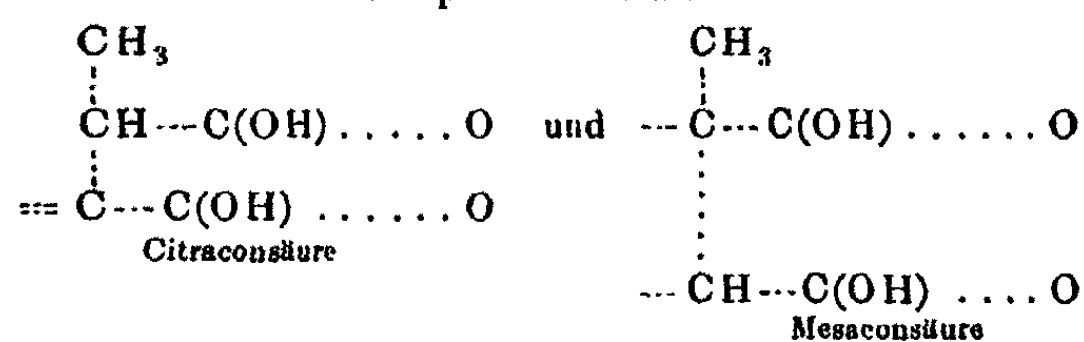
Diese Muthmaassung war ein Analogieschluss. Dass derselbe ein vollkommen begründeter war, beweist die identische Molekularrefraktion der Citracon- und Mесаconsäureäther.

Das optische Verhalten dieser Körper spricht dafür, dass die Bindungsweise ihrer Atome eine gleichartige ist und dass sowohl die Citracon- als auch die Mесаconsäure ein Paar ungesättigter Kohlenstoffatome, die Gruppe  $\begin{array}{c} \text{C} \cdots \cdots \text{C} \\ | \qquad \qquad | \end{array}$ , enthalten.

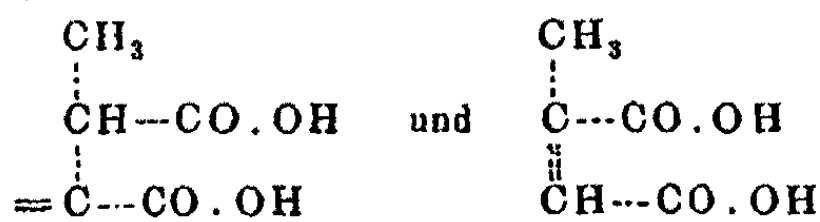
Was nun die Ursache der Isomerie dieser Substanzen ist, lässt sich zur Zeit noch nicht entscheiden. Hr. Fittig nimmt bekanntlich an, dass die Citraconsäure wie die Maleinsäure ein zweifach ungesättigtes Kohlenstoffatom enthält und drückt die Constitution jener Verbindung durch die Formel:



aus<sup>1)</sup>. Die Identität der Molekularrefraktion der Citracon- und Mесаconsäureäther bestätigt nun diese Ansicht nicht. Denn würde die Constitution dieser Körper den Formeln:



entsprechen<sup>2)</sup>, oder nach der bis dahin üblichen Schreibweise:



so stünde, allen bisherigen Erfahrungen gemäss, zu erwarten, dass solche Körper von ganz verschiedener Bindungsweise (ungleichem

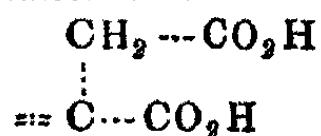
<sup>1)</sup> Grundriss d. organ. Chem., 10. Aufl., p. 216.

<sup>2)</sup> Vergl. meine Ausführungen über die Nichtexistenz doppelter Bindungen und die rationelle Schreibweise der Formeln ungesättigter Körper; diese Berichte XIV, 2537 und Monatsh. der Chem., Novbr. a c.

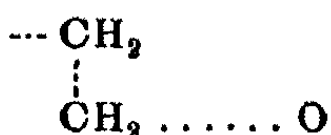
Sättigungsgrade) der Atome auch verschiedene Molekularrefraktion besitzen, während thatsächlich das gerade Gegentheil stattfindet.

Es wird sich durch die optische Untersuchung entscheiden lassen, ob vielleicht der Itaconsäure diejenige Struktur zukommt, welche Hr. Fittig der Citraconsäure vindicirt, und von gleichem Interesse wäre die Bestimmung der Molekularfraktion der Malein- und Fumarsäure und ähnlicher Isomeren, welche Aufgaben ich mir in nächster Zukunft zu lösen vorbehalte.

Die Annahme des Hrn. Fittig von der Existenzfähigkeit der Körper vom Typus der Maleinsäure



hat, meines Wissens, bis dahin wenig Anhänger gefunden, weil man fast allgemein an der Vorstellung von der nothwendigen Sättigung der Valenz festhielt und die sogenannten „Ausnahmen“, wie CO, NO, NO<sub>2</sub> etc. etc., einfach unberücksichtigt liess. Jene Annahme scheint mir indessen im Princip eine sehr berechtigte zu sein, da schliesslich die Existenz solcher ungesättigten Verbindungen, wie CO, NO u. s. w., sich auf die Dauer doch nicht wird ignoriren lassen. Der vor Kurzem<sup>1)</sup> von mir erbrachte Nachweis, dass alle Körper, in welchen man bisher doppelte Bindungen vermuthete, ebenfalls wirklich ungesättigte sind, d. h. unbefriedigte Affinität enthalten, gewährt der Fittig'schen Anschauung eine neue Stütze. — Dass auch das Aethylenoxyd und seine Homologen zu den wirklich ungesättigten Substanzen zu zählen sind, deren Constitution dem Schema:



entspricht, habe ich auf Grund der Correlation der optischen und thermischen Aeusserungen der organischen Verbindungen in den Berichten der Wiener Akademie<sup>2)</sup> dargelegt. An der Existenz freier oder unbefriedigter Valenzen in einer sehr grossen Anzahl von Körpern lässt sich nach alledem nicht mehr im mindesten zweifeln.

Die von mir aufgefundene Gesetzmässigkeit betreffs des Einflusses der unvollständigen Sättigung (sogenannter doppelter Bindung) der Kohlenstoffatome auf die Molekularrefraktion der Körper wird, wie aus dem Vorhergehenden ersichtlich, durch die Beobachtungen des Hrn. Gladstone an den Citracon- und Mesaconsäureäthern vollkommen bestätigt. Die interessanten optischen Untersuchungen des

<sup>1)</sup> loco citato.

<sup>2)</sup> a. a. O.



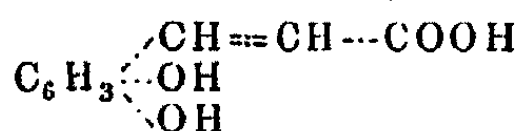


erhalten, hatten ein wesentlich negatives Resultat ergeben. Es wurde durch die Einwirkung von Alkali nicht allein die Gruppe  $C_9H_3O$  durch Wasserstoff ersetzt, sondern es trat noch eine weitergehende Zersetzung ein. Es gelang mir, die Bedingungen festzustellen, unter welchen man aus Acetumbelliferon Umbelliferon erhalten kann. — Acetumbelliferon wurde in einem Kolben mit Wasser übergossen, die Flüssigkeit mit etwas verdünnter Kalilauge versetzt und dann 5—10 Minuten auf etwa  $50^\circ$  erwärmt. Auf Zusatz von Salzsäure fiel aus der dadurch erhaltenen klaren Lösung sofort ein starker, weisser Niederschlag, welcher aus Wasser umkrystallisirt wurde, bei  $224^\circ$  schmolz und sich durch sein Aussehen und Verhalten gegen Reagentien als Umbelliferon erwies.

0.2770 g Substanz gaben 0.0967 g  $H_2O$  und 0.6761 g  $CO_2$ .

	Theorie		Versuch
$C_9$	108	66.66	66.57
$H_6$	6	3.71	3.87
$H_3$	48	29.63	—
	162	100.00	

Umbellsäure,



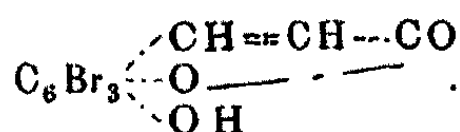
Erwärmt man Acetumbelliferon in stark alkalischer Lösung, so entsteht nicht Umbelliferon, sondern neben verschiedenen harzartigen Producten eine kleine Menge Umbellsäure. Besser kann man diese auf folgende Weise erhalten.

3 Theile Umbelliferon wurden in ungefähr 100 Theilen Wasser und 5 Theilen Kalilauge gelöst und einige Zeit auf  $70^\circ$  erwärmt. Die successive Zersetzung wurde unter dem Mikroskope beobachtet, indem man von Zeit zu Zeit eine Probe auf einem Uhrglase mit Salzsäure zusammenbrachte. Zuerst fiel auf Zusatz der Säure sofort ein starker Niederschlag, der die Form des Umbelliferons zeigte; nach einiger Zeit schied sich nur wenig Substanz gleich nach dem Hinzufügen der Säure ab und nach ungefähr 15 Minuten war das Aussehen der sich sehr langsam absetzenden Krystalle ein von dem der Umbelliferonkrystalle ganz verschiedenes geworden. Die Reaction wurde jetzt unterbrochen. Aus der mit Salzsäure angesäuerten Flüssigkeit schieden sich nach einigen Stunden Spuren noch unzersetzten Umbelliferons ab. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit wurde bis auf die Hälfte ihres Volumens eingedampft, wobei die Umbellsäure auskrystallisirte.

Umbellsäure ist in Wasser beim Erwärmen löslich, löslich ferner in Alkohol, unlöslich in Aether, Benzol und Ligroin. Weder aus Wasser,

noch aus Alkohol konnte ich sie in deutlichen Krystallen erhalten. Befürs Reinigung löst man sie am besten wiederholt in Alkali und fällt mit Salzsäure. Doch es gelingt auch so kaum, sie in völlig reinem Zustande, namentlich frei von färbenden Stoffen, zu erhalten. Die Substanz ist sehr leicht zersetzlich und wird schon bei längerem Erhitzen ihrer wässrigen Lösung zum Theil in harzartige Producte umgewandelt. Die Analysen zeigten immer Abweichungen, theils im Kohlenstoffgehalt, theils im Wasserstoffgehalt. Immerhin liessen dieselben erkennen, dass ich es in der untersuchten Verbindung mit Umbellsäure zu thun hatte. Getrocknet bildet sie ein schwach gelb gefärbtes Pulver. Beim Erhitzen sublimirt die Umbellsäure nicht wie Umbelliferon, sondern zersetzt sich. Ein Schmelzpunkt war nicht zu ermitteln; bis 240° schien sie sich nicht zu verändern, dann bräunte sie sich und war bei 260° ganz zersetzt. Sie ist leicht löslich in Alkalien. Ihr Barytsalz wie ihr Kalksalz sind löslich in Wasser, das Bleisalz und das Kupfersalz sind darin unlöslich. Das Silbersalz liefert, in ammoniakalischer Lösung erwärmt, einen schönen Silberspiegel. Die Salze zersetzen sich beim Trocknen an der Luft. In wässrigen Lösungen der Umbellsäure bewirkt Eisenchlorid einen schmutzig braunen, Bromwasser einen gelben Niederschlag.

Tribromumbelliferon,



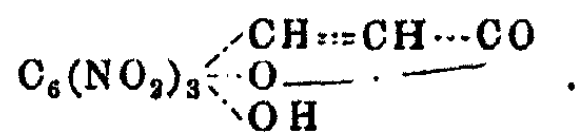
Versetzt man eine heisse, wässrige Lösung von Umbelliferon mit Bromwasser, so entsteht ein starker Niederschlag. Derselbe ist Tribromumbelliferon. Dieses ist in kaltem wie in heissem Wasser unlöslich und kann durch Auskochen mit Wasser leicht von anhaftendem Umbelliferon getrennt werden.

Tribromumbelliferon ist löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Man erhält es am besten rein durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol. Die Substanz bildet dann kleine, weisse Krystalle, die bei 194° schmelzen. In alkoholischer Lösung zeigt sie eine grüngelbe Fluorescenz, in alkalischer Lösung zersetzt sie sich schon bei gewöhnlicher Temperatur.

0.2538g Tribromumbelliferon gaben 0.0220g H<sub>2</sub>O und 0.2550g CO<sub>2</sub>.  
0.2616g Substanz gaben 0.3705g Ag Br.

	Theorie		Versuch	
	I.	II.	I.	II.
C <sub>9</sub>	108	27.06	27.40	—
H <sub>3</sub>	3	0.75	0.96	—
Br <sub>3</sub>	240	60.15	—	60.28
C <sub>3</sub>	48	12.04	—	—
	399	100.00		

## Trinitroumbelliferon,



Man erhält das Trinitroumbelliferon, wenn man Umbelliferon in ein abgekühltes Gemisch von 22 Theilen rauchender Schwefelsäure und 15 Theilen entrötheter, rauchender Salpetersäure einträgt. Die Nitrirungsflüssigkeit muss in dünner Schicht ausgebreitet sein und das Umbelliferon in kleinen Portionen unter fortwährendem Umrühren hinzugebracht werden, sonst bekommt man fast gar keine Ausbeute. Die Einwirkung ist im Anfang sehr stürmisch und von starker Dampfentwicklung begleitet, dann wird sie gelinder und nach kurzer Zeit scheiden sich gelbe Krystalle ab. Man giesst nun die ganze Masse in wenig kaltes Wasser, filtrirt, trocknet auf Fliesspapier und krystallisirt aus Benzol um. So erhält man das Trinitroumbelliferon in hübschen, gelben Nadeln, oft zu Rosetten vereinigt, welche 1 Molekül Krystallbenzol enthalten. Der Luft ausgesetzt, trüben sie sich, da sie das Krystallbenzol theilweise schon bei gewöhnlicher Temperatur verlieren (vollständig bei 100°). Trinitroumbelliferon ist löslich in heissem Wasser und Alkohol, in alkalischer Lösung zersetzt es sich. Schmelzpunkt 216°.

## Bestimmung des Krystallbenzols.

0.5838 g Trinitroumbelliferon nahmen beim Trocknen (100°) um 0.1224 g ab.

	Berechnet	Gefunden
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	20.80 pCt.	20.96 pCt.

## Bestimmung des Stickstoffs.

0.2966 g Trinitroumbelliferon gaben 35.6 ccm Stickstoff bei 761 mm B. und 16.2° T.

	Berechnet	Gefunden
N	14.14 pCt.	14.52 pCt.

## 500. S. Kalischer: Ueber den Einfluss der Wärme auf die Molekularstruktur des Zinks.

(Vorgetragen von Hrn. C. Liebermann in der Sitzung vom 12. December.)

Wenn gewalztes Zink auf eine höhere Temperatur erwärmt wird, so erleidet es eine Reihe bleibender Aenderungen, ohne dass das äussere Ansehen unmittelbar ein anderes würde. Es verliert seinen hellen Klang und erweist sich als fast gänzlich klanglos wie Blei;

es lässt sich leichter biegen, bricht aber auch leichter und giebt beim Biegen ein Geräusch, welches völlig dem „Schreien“ des Zinns gleicht. Alle diese Aenderungen sind die Folge davon, dass das Zink unter dem Einfluss der Wärme seine Molekularstruktur ändert, dass es krystallinisch wird. Diese Krystallisation lässt sich leicht sichtbar machen, wenn man den Zinkstreifen, nachdem er erwärmt worden, in eine Lösung von Kupfervitriol taucht. Die Wirkung ist eine augenblickliche; man braucht das Zink nur eben in die Lösung einzutauchen und das darauf niedergeschlagene Kupfer mit Wasser abzuspülen, um deutliche Anzeichen der Krystallisation auf der Oberfläche zu erhalten; lässt man es etwa  $\frac{1}{2}$  Minute in einer concentrirten Lösung, so ist die Krystallisation vollkommen scharf ausgebildet.

Dass dies nicht etwa eine blosse Oberflächenwirkung ist, ergibt sich schon daraus, dass das gewalzte Zink, nachdem es erwärmt worden, sich auf dem Bruche krystallinisch zeigt und, bis zu welcher Dünne es auch von der Kupfervitriollösung geätzt wird, seine krystallinische Struktur beibehält. Die Art der Abkühlung ist hierbei ohne merklichen Einfluss; ob das Zink langsam erkaltet oder ob es abgeschreckt wird, indem es heiss in die kalte Lösung getaucht wird, der Erfolg ist immer derselbe, und zwar habe ich diese Wirkung erhalten mit Blechen von nur  $\frac{1}{10}$  mm bis über 5 mm Dicke; stärkere Platten standen mir nicht zur Verfügung. Ob und welchen Einfluss die fremden Beimengungen des Zinks ausüben, vermag ich nicht zu sagen, da ich keine Gelegenheit hatte, verschiedene Sorten von Zink zu prüfen; das von mir untersuchte gewalzte Zink ist das Schlesische.

Um annähernd die Temperatur zu ermitteln, bei welcher die Umwandlung in den krystallinischen Zustand erfolgt, habe ich die Zinkstreifen im Luftbade erwärmt und daraus entfernt, sobald eine bestimmte Temperatur erreicht war. Die auf diese Weise erhaltenen Resultate waren nicht immer ganz gleich. In jedem Falle muss das Zink über  $150^{\circ}$  C. hinaus erwärmt werden, um deutliche Anzeichen der Krystallisation durch Aetzen darzubieten. Zuweilen habe ich erst nach Erwärmung auf  $170^{\circ}$  Spuren von Krystallisation nachweisen können, oftmals war dieselbe aber schon zwischen  $150^{\circ}$  und  $160^{\circ}$  deutlich, von da ab wird dieselbe immer deutlicher und bleibt bis zur Temperatur des Schmelzpunktes vollkommen. Früher aber als der Nachweis der Krystallisation durch Aetzen gelingt, lässt sich das „Schreien“ wahrnehmen<sup>1)</sup>, in der Regel schon nach der Erwärmung auf etwa  $130^{\circ}$ . Je höher die angewandte Temperatur war, desto

<sup>1)</sup> In Gmelin's Handbuch der Chemie (1844) Bd. 3, S. 3 findet sich, wie ich nach Abschluss dieser Arbeit sehe, folgende Angabe: Das Zink . . . „giebt, nach dem Schmelzen gebogen, ein schwächeres Geräusch als das Zinn“. Weder Berzelius noch Graham-Otto bringen eine solche Notiz.

stärker wird das „Schreien“ und desto dumpfer der Klang. Das krystallinische Gefüge erweist sich auch, insoweit die Krystallgestaltung hierüber ein Urtheil zulässt, abhängig von der Temperatur, bis zu welcher das Zink erwärmt war. Im Allgemeinen erscheint dieselbe bei Temperaturen unter  $300^{\circ}$  eisblumenähnlich, moiréartig, während, wenn die Temperatur eine höhere war, die Krystalle schärfer ausgebildet, gleichsam individualisirt sind. Zinkstreifen, die nicht auf die genannten Temperaturen erwärmt waren, zeigen auch nicht die geringste Spur einer Krystallisation.

Die hier mitgetheilte Beobachtung ist nicht nur an und für sich von Interesse, als ein Beispiel einer direkten und raschen Umwandlung der Molekularstruktur eines Metalles durch die Wärme, sondern auch dadurch, dass hiermit dem „schreienden“ Zinn ein anderes ähnlich sich verhaltendes Metall an die Seite tritt, und die Annahme, dass das „Schreien“ des Zinns die Folge einer krystallinischen Struktur sei, findet durch das Verhalten des Zinks eine neue Bestätigung. Da die gesammten Operationen zum Nachweis der Krystallisation desselben nicht mehr als eine Minute Zeit in Anspruch nehmen, so ist dies zugleich ein sehr geeigneter Vorlesungsversuch, um den Einfluss der Wärme auf die Molekularstruktur eines festen Körpers zu zeigen.

Vielleicht ist es nicht überflüssig darauf hinzuweisen, dass die vorliegende Beobachtung möglicherweise auch für die Technik nicht ohne Bedeutung ist; denn da die Festigkeit des gewalzten Zinks sich mit der Umwandlung in den krystallinischen Zustand verringert, und dieser durch Erwärmung herbeigeführt wird, so tritt unter Umständen die Aufgabe an die Technik heran, die Temperatur beim Walzen nicht zu hoch zu steigern. Und da das „Schreien“ unzweifelhaft ein Anzeichen der beginnenden Krystallisation ist, dasselbe aber in der Regel schon nach Erwärmung auf  $130^{\circ}$  wahrgenommen wird, so wird es gut sein, die Temperatur unter  $130^{\circ}$  zu halten. Man wird auch in dem Umstande, ob das Zink „schreit“ oder nicht, einen Anhalt für den Grad der Festigkeit finden können. Freilich bleibt noch die Frage offen, ob nicht die mechanische Einwirkung des Walzens unter allen Umständen das Zustandekommen oder die Erhaltung der etwa vorhandenen krystallinischen Struktur verhindert.

Es war von vornherein wahrscheinlich, dass die Umwandlung der Molekularstruktur des Zinks auch für andere physikalische Eigenschaften desselben Folgen haben werde, und ich verglich zunächst das spezifische Gewicht des auf  $320\text{--}330^{\circ}$  im Luftbade erhitzten und dann erkalteten mit dem des gewöhnlichen gewalzten Zinks. Ich habe vier Bestimmungen ausgeführt, welche das merkwürdige Resultat einer geringen Zunahme der Dichtigkeit des durch die Wärme krystallinisch gewordenen Zinks ergeben haben. Die erste dieser Be-

stimmungen wurde mit einem Zinkstreifen von 0.45 mm Dicke, die drei anderen mit solchen von 0.9 mm Dicke ausgeführt. Die Gewichte in der Luft waren der Reihe nach in Grammen: 5.9368, 10.5818, 10.8875, 10.7727. Die Wägungen führte ich so aus, dass ich in die Zinkstreifen nahe dem Rande einer der kürzeren Seiten ein sehr feines Loch stach, so dass eben ein Coconfaden hindurchging und sie mit demselben an der Waage aufhängte. Das Gewicht des Fadens wurde natürlich besonders bestimmt und in Rechnung gezogen. Nachdem das specifische Gewicht eines Zinkblechs im gewöhnlichen Zustande bestimmt war, wurde dasselbe auf die oben genannte Temperatur erwärmt, nach dem Erkalten abermals an der Luft, wobei sich in den ersten drei Fällen sehr kleine Differenzen gegen die erstere Wägung ergaben, und dann in Wasser gewogen.

In der folgenden kleinen Tabelle enthält die erste Columne das in üblicher Weise corrigirte und auf 0° reducirte specifische Gewicht der Zinkstreifen im gewöhnlichen Zustande in der oben durch ihre Gewichte an der Luft bezeichneten Reihenfolge, in welcher sie auch bestimmt wurden, die dritte das entsprechende specifische Gewicht nach der Erwärmung, die zweite und vierte Columne die respectiven Abweichungen vom Mittel aus den vier Bestimmungen.

I	II	III	IV
7.1816	+ 0.0004	7.1856	+ 0.0015
7.1805	- 0.0007	7.1844	+ 0.0003
7.1808	- 0.0004	7.1836	- 0.0005
7.1819	+ 0.0007	7.1829	- 0.0012
Mittel 7.1812		7.1841	

Der Quotient der beiden Mittelwerthe giebt uns das Verhältniss des specifischen Gewichtes des Zinks im krystallinischen zu dem im gewöhnlichen Zustande = 1.0004 : 1 oder eine Zunahme des ersteren um  $\frac{4}{100}$  pCt.

Nachdem ich mich überzeugt hatte, dass auch der Zinkdraht durch Erwärmung krystallinisch wird und bleibt, verglich ich den elektrischen Leitungswiderstand des Drahtes von 0.48 mm Durchmesser in diesem mit demjenigen im gewöhnlichen Zustande. Nach der Messung des Widerstandes wurde der Draht auf 300° im Luftbade erwärmt, und nach dem Erkalten der Widerstand abermals gemessen. Auf eine höhere Temperatur habe ich den Draht deshalb nicht erwärmt, weil er mit der Steigerung derselben immer brüchiger wird. Die Messungen wurden mittels der Wheatstone'schen Brücke ausgeführt, und als

Vergleichswiderstand eine Siemens'sche Einheit benutzt, welche bei  $22.5^{\circ}$  C. ausgeglichen war. Dies war auch nahezu die Temperatur der Drähte, weshalb ich eine weitere Reduktion der gemessenen Werthe nicht vorgenommen habe.

In der folgenden Tabelle giebt die erste Columne die Längen der Drähte an, deren Widerstand die zweite Columne enthält, die fünfte giebt den Widerstand des derselben Horizontalreihe angehörigen Drahtes nach dem Erwärmen auf  $300^{\circ}$  an, in der dritten und sechsten ist der Widerstand auf die Länge eines Meters angegeben, resp. berechnet, die vierte und siebente enthält die Abweichungen vom Mittel des Widerstandes pro Meter.

I	II	III	IV	V	VI	VII
1 m	0.3874	0.3874	+ 0.0015	0.3788	0.3788	+ 0.0042
1 -	0.3865	0.3865	+ 0.0006	0.3783	0.3783	+ 0.0037
0.4945 m	0.1912	0.3866	+ 0.0007	0.1827	0.3694	- 0.0052
0.748 -	0.2860	0.3822	- 0.0037	0.2771	0.3704	- 0.0042
0.5 -	0.19296	0.3859	0.0000	0.1858	0.3716	- 0.0030
1 -	0.3869	0.3869	+ 0.0010	0.3792	0.3792	+ 0.0046
Mittel		0.3859			0.3746	

Die Division der Mittelwerthe giebt das Verhältniss des Widerstandes des Zinkdrahtes im gewöhnlichen zu dem im krystallinischen Zustande =  $1.0302:1$  oder eine Abnahme des letzteren um 3 pCt. Vernachlässigen wir die durch den Einfluss der Wärme etwa eintretende bleibende Volumänderung, so giebt uns der Quotient direkt das Verhältniss der specifischen Leitungsfähigkeiten des Zinkdrahtes in den verschiedenen Zuständen, also für den krystallinischen Draht eine Zunahme von 3 pCt. Die bleibende Volumänderung in Folge der Erwärmung des Drahtes dürfte kaum eine irgend erhebliche sein, da sich wenigstens eine Längenänderung durch einfache Messung nicht nachweisen lässt. Nehmen wir an, dass der Draht sich ähnlich verhält wie das Zinkblech, legen wir demnach das von mir für das gewalzte Zink in den beiden Zuständen gefundene specifische Gewicht der Berechnung zu Grunde und schreiben die gesammte Aenderung dem Querschnitt zu, so würde sich der Werth desselben nur um eine Einheit in der vierten Decimale verringern. Denken wir uns dagegen, dass nur die Länge sich ändere, so würde sich das Meter um kaum  $\frac{2}{10}$  mm verkürzen.

Zu einer erheblichen Fehlerquelle bei der Widerstandsbestimmung des Zinkdrahtes kann seine grosse Dehnbarkeit werden, insbesondere wenn man, wie ich ursprünglich that, längere Drähte nimmt und sie

schraubenförmig, beispielsweise auf eine Glasröhre aufwindet, da der Draht sich durch den hierbei unvermeidlichen Zug beträchtlich ausdehnt. Ich habe daher bei den Messungen, wie die obige Tabelle ergibt, die Drähte höchstens ein Meter lang genommen, sie durch ein Glasrohr gesteckt, so dass die Enden hervorragten, und nach der ersten Widerstandsbestimmung letztere unter Vermeidung jedes Zuges umgelegt und gegen das Glasrohr seiner Länge nach lose angedrückt, um so den Draht mit dem letzteren im Luftbade zu erwärmen. Nichtsdestoweniger weichen die einzelnen Bestimmungen noch mehr als wünschenswerth von einander ab, und ich glaube, dies eben der grossen Dehnbarkeit des Zinkdrahtes zuschreiben zu müssen, in deren Folge bei der Abmessung der Länge durch einfache Anlegung an einen Massstab, wobei man es nicht in der Hand hat, den Draht stets in gleicher Weise gespannt zu erhalten, leicht ein Irrthum um einige Millimeter pro Meter begangen werden kann. Natürlich hat dies keinen Einfluss auf das Resultat der Vergleichung der Widerstände vor und nach der Erwärmung des Drahtes, aber wohl auf die endgültige Feststellung des Mittelwerthes für den Widerstand einer bestimmten Länge. Handelte es sich um eine absolute Werthbestimmung der specifischen Leitungsfähigkeit des Zinkdrahtes im krystallinischen Zustande, so müsste natürlich auf die Längenmessung die grösste Sorgfalt verwandt werden.

Die Abweichungen der Werthe des Widerstandes nach der Erwärmung resp. der Verhältnisszahlen dürften sich zum Theil daraus erklären, dass die Bestimmung der Temperatur im Luftbade nur eine angenäherte ist, und es wahrscheinlich ist, dass die Aenderung des Widerstandes abhängig ist von der Temperatur, welche der Draht in seiner ganzen Ausdehnung wirklich angenommen hatte, um in den krystallinischen Zustand übergeführt zu werden.

Die Vermuthung liegt nahe, dass auch noch andere physikalische Eigenschaften des durch die Wärme krystallinisch gewordenen Zinks gegen das gewöhnliche eine Aenderung zeigen werden, so das elektromotorische und thermoelektrische Verhalten, die Wärmeleitungsfähigkeit und die specifische Wärme, und ich behalte mir vor, hierüber in der einen oder anderen Richtung Versuche anzustellen.

Wichtiger als dies ist die Frage, ob auch andere Metalle ein dem Zink ähnliches Verhalten zeigen. Ich habe in dieser Hinsicht bisher Bleche von Kupfer, Messing, Eisen und Aluminium untersucht, ohne eine Krystallisation nachweisen zu können; ich halte diese Versuche jedoch um so weniger für abgeschlossen, als beim Eisen, wenn es zur Rothgluth erhitzt worden, Spuren einer Krystallisation vorhanden zu sein scheinen, und ich gefunden habe, dass das gewalzte Kupfer, wenn es zur beginnenden Rothgluth und darüber erhitzt wird, seinen Klang, wie das Zink, dauernd verliert. Das Kupfer wird bekanntlich



durch Erwärmen weich, aber der Verlust des Klanges kann nicht wohl diesem Umstande zugeschrieben werden, da auch das Messing und das Aluminium durch Erwärmen weich werden und dennoch ihren Klang unverändert beibehalten. Es gewinnt hiernach die Vermuthung, dass auch das Kupfer ein dem Zink ähnliches Verhalten zeigen möchte, an Wahrscheinlichkeit, und vielleicht habe ich bisher nur noch nicht die geeignete Aetzflüssigkeit aufgefunden, um die Krystallisation am Kupfer nachzuweisen. Die Anwendung verdünnter Säuren ergab ein negatives Resultat. Uebrigens wäre es nicht besonders auffallend, wenn sich nicht leicht andere Metalle finden liessen, welche die hier beschriebene Erscheinung des Zinks darbieten, da dieses Metall bekanntlich eine ausserordentliche Neigung hat, beim Erstarren zu krystallisiren. Der Vorgang kann demnach so gedacht werden, dass das Zink seine krystallinische Struktur, die es beim Erstarren annimmt, durch das Walzen verliert und, wenn es auf eine Temperatur erwärmt wird, welche diejenige, die es beim Walzen erhält, überschreitet, die krystallinische Struktur wiedergewinnt. Die grösste Wahrscheinlichkeit für ein dem Zink gleiches Verhalten bietet das Cadmium.

Schliesslich dürfte es noch von Interesse sein mitzutheilen, was mich auf diese Untersuchung geführt hat. Ich tauchte zu anderen Zwecken einen einseitig mit Graphit bekleideten Zinkstreifen in eine Lösung von Kupfervitriol und bemerkte zu meiner Ueberraschung nach dem Abspülen des auf der metallischen Fläche niedergeschlagenen Kupfers, dass dieselbe krystallinisch geworden war. Da ich zunächst an eine galvanische Erscheinung dachte, so sagte ich mir, dass in diesem Falle der weit bequemere aufzutragende Russ dieselbe Wirkung haben müsse. In der That entsprach der Erfolg der Erwartung, und ich konnte, indem ich das Zink einseitig vermittelst einer Flamme berusste und in den Russ schrieb, die durch die Schriftzeichen freigelegten Stellen vermittelst der Kupfervitriollösung in krystallinischer Form geätzt erhalten. Erst als ich den Verlust des Klanges und das „Schreien“ des Zinks beobachtete, kam ich auf die Vermuthung, dass die Wärme die Ursache dieser Erscheinung sei, indem ich mich zugleich erinnerte, dass ich den Zinkstreifen, behufs Auftragung des Graphitpulvers, mit Schellacklösung bestrichen und ihn, um diese rascher in die geeignete Consistenz zu bringen, einigemal durch die Flamme gezogen hatte. Ich überzeugte mich alsdann, dass der Russ gar keinen Einfluss auf die beschriebene Erscheinung hatte, wenn ich ihn möglichst kalt auftrug, indem ich das Zink in weiter Entfernung über brennenden Kampher hielt. In diesem Falle trat keine Spur von Krystallisation auf.

Berlin, Anfang December 1881.

## 501. M. Grodzki: Ueber äthylirte Sulfoharnstoffe.

(Eingegangen am 19. December.)

Bei Gelegenheit der Trennung der Aethylbasen nach der Hofmann'schen Senfölsreaktion<sup>1)</sup> in grösserem Maassstabe, gelang es mir nicht, diejenige Menge von primärer Base zu erhalten, welche ich nach dem Gehalte des Rohgemisches an dieser zu erwarten berechtigt war. Es erschien mir daher von Interesse, zur Aufklärung dieser Erscheinung, den Vorgang bei eben genannter Operation, wie sie von mir ausgeführt wurde, etwas genauer zu untersuchen.

Es beruht bekanntlich die Trennung der Basen nach obiger Reaktion einerseits darauf, dass, wenn man ein Gemisch derselben mit Schwefelkohlenstoff versetzt, nur aus den primären und sekundären Basen die entsprechenden sulfocarbaminsauren Salze entstehen, während die tertiäre Base unverändert bleibt und durch Destillation entfernt werden kann, und andererseits darauf, dass bei der Behandlung der zurückbleibenden sulfocarbaminsauren Salze mit Metalloxyden nur das monoäthylsulfocarbaminsaure Aethylamin entschweifelt wird und Metallsulfid und Aethylsenföl giebt, aus welchem letzteren schliesslich die primäre Base leicht rein zu erhalten ist.

Das von mir in Arbeit genommene Basengemisch war durch eine vorläufige Rektifikation zum grösseren Theil schon von der tertiären Base befreit und enthielt demnach Mono- und Diäthylamin in überwiegender Menge; nach dem Versetzen mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff wurden die letzten Antheile der tertiären Base, sowie der Ueberschuss des Schwefelkohlenstoffs durch Destillation entfernt. Zur Entschweifung benutzte ich ein Gemisch von schwefelsaurem Kupfer und Natronlauge. Da ausser Senföl und Diäthylamin keine flüchtigen Körper bei der Reaktion entstanden, musste ein Theil des Monamins in anderer Form im Rückstand vorhanden sein. Es wurde daher das zurückbleibende Metallsulfid wiederholt mit Aether ausgezogen. Nach dem Abdampfen der ätherischen Lösung hinterblieb eine reichliche Menge eines dicken Oeles, welches zur Reinigung im Vacuum destillirt wurde. Ich erhielt so eine nahezu farblose, dicke Flüssigkeit, welche nach längerem Stehen im abgekühlten Raum zu grossen, wenig gefärbten Krystallen erstarrte, die nach mehrmaligem Pressen zwischen Fliesspapier vollkommen weiss erhalten wurden.

Die Analyse ergab für dieselben folgende Zahlen:

Schwefel . . . . .	20.20—20.03 pCt.
Stickstoff . . . . .	17.30 pCt.
Kohlenstoff . . . . .	52.55 -
Wasserstoff . . . . .	10.10 -

<sup>1)</sup> Diese Berichte 1868.

Diese Werthe stimmen genau mit der Formel des bisher noch nicht dargestellten Triäthylsulfoharnstoffs überein, indem für diesen gefordert werden:

Schwefel . . . . .	20.00 pCt.
Stickstoff . . . . .	17.50 -
Kohlenstoff . . . . .	52.50 -
Wasserstoff . . . . .	10.00 -

Die Entstehung des Triäthylsulfoharnstoffs ist leicht zu erklären, wenn man annimmt, dass derselbe durch die Einwirkung des Anfangs gebildeten Aethylsenföls auf das nebenbei vorhandene Diäthylamin gebildet wurde<sup>1)</sup>. Es gelang mir leicht, diese Annahme durch den Versuch zu bestätigen, indem ich bei der Einwirkung der beiden obengenannten Componenten genau denselben Harnstoff erhielt.

Der Triäthylsulfoharnstoff ist in Wasser nahezu unlöslich, leicht löslich dagegen in Alkohol und Aether. Mit Phosphorsäureanhydrid erhitzt, giebt er Aethylsenföl. Von Natronlauge wird er selbst beim Erhitzen nicht verändert, dagegen spaltet schmelzendes Kalihydrat Mono- und Diäthylamin ab, welches erstere leicht durch die Oxamid-, letzteres aber durch die Nitrosoreaktion erkannt werden konnte. Der Harnstoff zeigt ferner eine deutlich alkalische Reaction, ist im Vacuum leicht unzersetzt, bei gewöhnlichem Luftdruck unter geringer Zersetzung destillirbar und siedet bei 205° C (uncorr). Den Schmelzpunkt fand ich zu 26° C.

Die Auffindung des Triäthylsulfoharnstoffs veranlasste mich die Reihe der äthylirten Sulfoharnstoffe etwas genauer zu untersuchen.

Bisher wurden beschrieben:

1. der Monoäthylsulfoharnstoff<sup>2)</sup>,
2. der symmetrische Diäthylsulfoharnstoff<sup>3)</sup>.

Es fehlen demnach noch ausser dem oben beschriebenen Triäthylsulfoharnstoff der unsymmetrische Diäthylsulfoharnstoff und der Teträthylsulfoharnstoff.

Der symmetrische Diäthylsulfoharnstoff wurde von A. W. Hofmann gewonnen durch Erhitzen des äthylsulfo-carbaminsäuren Aethylamins auf 110° C, wobei dieses unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff in Diäthylsulfoharnstoff übergeht. Denselben Harnstoff erhält

<sup>1)</sup> Auf einer ähnlichen, aber sekundären Reaction dürfte auch wohl die von Rudnew angegebene Entstehung von Diäthylsulfoharnstoff bei der Behandlung von äthylsulfo-carbaminsäurem Aethylamin mit Jod beruhen, indem leicht neben der von Hofmann (diese Berichte 1868) angegebenen Bildung von Senföl ein Theil des leicht zersetzbaren sulfo-carbaminsäuren Salzes Aethylamin abspaltet und dieses sich mit dem zu gleicher Zeit gebildeten Senföl zu Diäthylsulfoharnstoff vereinigt.

<sup>2)</sup> Diese Berichte II, 602.

<sup>3)</sup> Diese Berichte I, 26.

man natürlich auch durch Einwirkung von Aethylamin auf Aethylsenföf.

Im Anschluss an die erstere Darstellungsweise versuchte ich auch den Teträthylsulfoharnstoff zu gewinnen, indem ich diäthylsulfo-carbaminsaures Diäthylamin in gleicher Weise erhitze; allein es zeigte sich, dass dieses Salz, abweichend von der Monoverbindung, bei weitem beständiger ist, indem sich dasselbe nicht nur fast ohne Entwicklung von Schwefelwasserstoff auf 110° C. erhitzen liess, sondern sogar beinahe unzersetzt destillirt werden konnte. Ebenso scheiterten auch alle Versuche den Körper durch Metalloxyde zu entschwefeln, indem sich stets unter Abspaltung von Diäthylamin das betreffende Metallsalz der Diäthylsulfo-carbaminsäure bildete, welches durch Kochen mit Wasser oder durch Erhitzen unter keinen Umständen Metallsulfid abschied.

Dagegen wirkt das mehrfach als Entschwefelungsmittel angewandte Jod mit Leichtigkeit darauf ein. Trägt man in eine alkoholische Lösung von diäthylsulfo-carbaminsaurem Diäthylamin, wie man sie erhält, wenn man zu einer titrirten alkoholischen Diäthylaminlösung die berechnete Menge Schwefelkohlenstoff bringt, Jod ein, so wird dieses sofort aufgenommen, allein es scheidet sich nicht, wie bei der Einwirkung auf äthylsulfo-carbaminsaures Aethylamin, Schwefel aus, sondern man erhält eine völlig klare, nur schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit, aus welcher erst beim Erkalten wohl ausgebildete, farblose Krystalle anschliessen. Diese ergaben nach dem Umkrystallisiren aus Weingeist bei der Analyse folgende Zahlen:

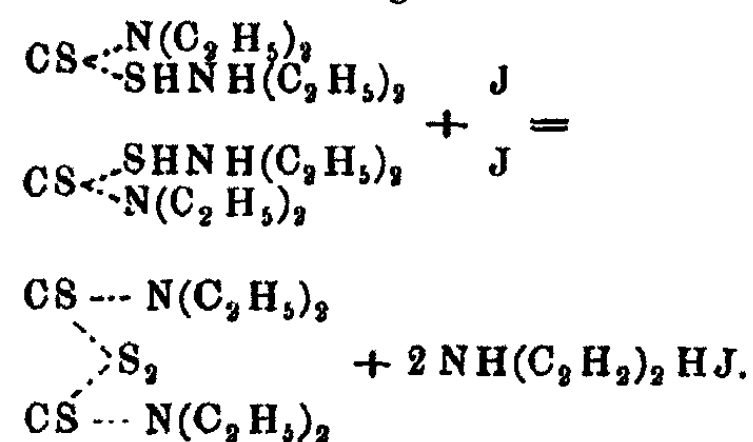
Kohlenstoff . . . . .	40.67 pCt.
Wasserstoff . . . . .	7.40 -
Schwefel . . . . .	42.82 -
Stickstoff . . . . .	9.76 -

entsprechend der Formel:  $C_{10}H_{20}N_2S_4$ , welche verlangt:

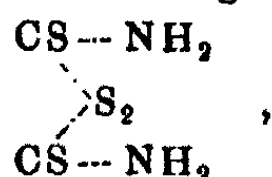
Kohlenstoff . . . . .	40.54 pCt.
Wasserstoff . . . . .	6.75 -
Schwefel . . . . .	43.24 -
Stickstoff . . . . .	9.47 -

Die Aufnahme des Jods geschieht mit einer solchen Präcision und lässt den Endpunkt so deutlich erkennen, dass es mir leicht gelang, die Menge des verbrauchten Jods mit Hilfe einer titrirten Lösung quantitativ zu bestimmen. Ich verbrauchte bei einem dahin gehenden Versuch für 0.620 g völlig reinen, bei der Titrirung 99.50 pCt. zeigenden Diäthylamins (der geringe fehlende Rest war durch ein wenig Wasser bedingt), welches sich in alkoholischer Lösung befand und mit einem geringen Ueberschuss von Schwefelkohlenstoff versetzt war, = 0.516 g Jod, d. h. auf 4 Mol. Diäthylamin = 2 Mol.

diäthylsulfo-carbaminsäures Diäthylamin 2 Atome Jod, da die Theorie für dieses Verhältniss = 0.497 g Jod erfordert. Hiernach ist es leicht, die Entstehung des oben angegebenen Körpers in der Art zu erklären, dass bei der Einwirkung von Jod auf 2 Mol. diäthylsulfo-carbaminsäures Diäthylamin 2 Mol. jodwasserstoffsäures Diäthylamin abgespalten werden, während der Rest zu der gefundenen Verbindung zusammentritt nach der Gleichung:



Dieselbe bildet die diäthylirte Verbindung des Thiuramdisulfür:



welches Zeise, Hlasiwetz und Kachler <sup>1)</sup> bei der Einwirkung von Chlor oder saurer Eisenchloridlösung auf Thiuramsulfürammonium, und Debus <sup>2)</sup> in analoger Weise bei der Einwirkung von Jod auf dithio-carbaminsäures Ammoniak erhielten. Der erhaltene Körper schmilzt bei 70° C., ist in Wasser unlöslich, leicht löslich dagegen in warmem Alkohol, schwieriger in kaltem Alkohol und Aether. Beim Erhitzen schmilzt er und zersetzt sich leicht bei etwas erhöhter Temperatur. In Salzsäure und Natronlauge ist er nicht löslich und wird von beiden nur wenig angegriffen, dagegen spaltet schmelzendes Kali Diäthylamin ab.

Da es mir nicht gelang, in dieser Weise die Herstellung des Teträthylsulfoharnstoffs zu erreichen, so versuchte ich den fehlenden Aethylrest im dreifach äthylirten Sulfoharnstoff mit Hilfe von Jodäthyl einzuführen. Vermischt man letzteren zu diesem Zweck mit der berechneten Menge Jodäthyl, so findet unter Wärmeentwicklung schon bei gewöhnlicher Temperatur, besser noch im geschlossenen Rohr im Wasserbade die Vereinigung statt und man erhält nach dem Erkalten eine krystallinische Masse, welche sich leicht und klar in Wasser löst und auf Zusatz von Natronhydrat unter Bildung von Jodnatrium ein farbloses Oel absondert, welches in der That der

<sup>1)</sup> Ann. 48, 94 und Ann. 166, 141.

<sup>2)</sup> Ann. 73, 27.

erwartete Harnstoff <sup>1)</sup> ist, denn die Analyse desselben ergab nach vorangegangener Destillation im Vacuum:

	Versuch	Theorie
C	57.14	57.44 pCt.
H	11.11	10.64 -
N	14.86	14.89 -
S	17.20	17.03 -

Dieser Harnstoff bildet eine farblose, schon bei gewöhnlicher Temperatur etwas flüchtige, bei 216° C. (uncorr.) siedende Flüssigkeit, welche bei 15° C. ein spezifisches Gewicht von 0.9345 zeigt. Derselbe ist sehr beständig, in Wasser nicht löslich, leicht löslich dagegen in Alkohol, Aether und Säuren. Er verhält sich wie eine starke Base, bläut rothes Lackmuspapier stark, treibt Ammoniak mit Leichtigkeit aus seinen Salzen und lässt sich leicht titiren. Bei einem dahin gehenden Versuch wurden für 0.7535 g angewendeten Harnstoff = 20.1 ccm  $\frac{1}{2}$  Normalsäure verbraucht, was nach der Rechnung = 0.7557 g Teträthylsulfoharnstoff entspricht. Mit Phosphorsäure-Anhydrid erhitzt liefert er kein Senföl; Natronlauge lässt ihn unverändert, dagegen spaltet schmelzendes Kalihydrat Diäthylamin ab. Rauchende Salpetersäure zersetzt ihn bei gewöhnlicher Temperatur nicht, und selbst mehrstündiges Erhitzen mit dieser im zugeschmolzenen Rohr genügte nicht, denselben vollständig zu zerlegen; es war mir daher nicht möglich, den Schwefelgehalt nach der von Carius angegebenen Methode zu bestimmen, indess gelangte ich beim Erhitzen desselben mit Quecksilberoxyd und Soda leicht zum Ziel.

Wie aus den angeführten Eigenschaften der beiden höchsten Aethylderivate ersichtlich ist, nimmt die Beständigkeit der Verbindungen mit der Einführung der Anzahl der Aethylgruppen zu. Während der gewöhnliche Schwefelharnstoff leicht zersetzbar ist, bildet das letzte Glied der äthylirten Sulfoharnstoffe eine feste, ohne Zersetzung destillirbare Verbindung von ausgesprochen basischen Eigenschaften, welche nicht wie der Sulfoharnstoff und die beiden ersten Aethylderivate desselben durch Metalloxyd entschwefelt werden kann.

Schliesslich bemerke ich noch, dass ich mit der Aufsuchung des unsymmetrischen Diäthylsulfoharnstoffs, so wie mit dem Studium der Diäthylsulfo-carbaminsäure und einiger ihrer Salze beschäftigt bin, und hoffe ich die gewonnenen Resultate demnächst mittheilen zu können.

<sup>1)</sup> Bei der Einwirkung von „Brom- und Jodäthyl“ auf Sulfoharnstoff selbst, werden andere Resultate erhalten. Vergl. Bernthsen und Klinger, diese Berichte XI, 439; Claus, diese Berichte VIII, 41 und Ann. 179, 145.

502. Karl Garzarolli-Thurnlackh: „Ueber die Einwirkung von Zinkäthyl auf Butylchloral“.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. A. W. Hofmann.)

Im vorletzten Hefte dieser Berichte S. 2556 theilt Hr. G. Wagner unter Anderem mit, dass Hr. Rizza die Einwirkung der Zinkalkyle auf gechlorte Aldehyde mit Erfolg studire.

Dies veranlasst mich, in Kurzem die Resultate zu veröffentlichen, welche ich bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf Butylchloral erhalten habe und deren ausführliche Beschreibung an einem anderen Orte erfolgen soll.

Das Butylchloral wird durch Zinkäthyl (ebenso wie das gewöhnliche Chloral [Liebig's Annalen 210, 64]) reducirt, wobei ein primärer Trichlorbutylalkohol entsteht. Derselbe stellt eine in Prismen krystallisirende, bei  $61.5^{\circ}$  C. schmelzende Substanz dar, welche bei der Oxydation Trichlorbuttersäure und mit Acetylchlorid einen Essigester liefert.

Dieser Trichlorbutylessigester, eine angenehm riechende, ölige Flüssigkeit, schwerer als Wasser, siedet unter einem Drucke von 70 mm bei  $130-132^{\circ}$  C.

Die genannten Substanzen sind analysirt. Hrn. Wagner's „Vorläufige Mittheilung“ nöthigt mich auch, zu erwähnen, dass ich mit Versuchen beschäftigt bin, welche die Synthese primärer Alkohole aus gechlorten Aldehyden und Zinkalkylen bezwecken. Aus dem Chloral  $\text{CCl}_3\text{COH}$  sollen auf diesem Wege Trimethyläthylalkohol,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{CH}_2\text{OH}$ , und andere Alkohole dargestellt werden.

In der schon mehrfach erwähnten Notiz beliebte es Hrn. Wagner, mich der Ausbeutung eines Theiles des von ihm behandelten Themas zu beschuldigen. Was betrachtet nun Hr. Wagner als sein Thema?

Meint er damit überhaupt das Studium der Einwirkung von Zinkalkylen auf Aldehyde und deren Derivate?

Damit beschäftigten sich vor ihm schon Andere, wer gab ihm das Recht dazu?

Meint Hr. Wagner damit nur die Darstellung secundärer Alkohole mittelst dieser Reaction, so hätte er sich durch das Lesen meiner Abhandlung überzeugen können, dass meine Ziele von den seinen wesentlich verschieden sind.

Nachschrift. Als Vorstand des Laboratoriums bin ich verantwortlich für die Arbeiten, welche aus demselben hervorgehen. Deshalb fühle ich mich veranlasst, die Ansprüche des Hrn. Wagner etwas näher zu beleuchten.

Vor nahezu sechs Jahren veröffentlichte Hr. Wagner einige Versuche, wonach bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf Acetaldehyd Methyläthylcarbinol entsteht. Er vermuthete, dass seine Entdeckung zu einer allgemeinen Darstellungsmethode für secundäre Alkohole führen werde und sprach die Absicht aus, „demnächst die Einwirkung von zinkorganischen Substanzen auf andere Aldehyde und von Zink auf Gemische von Jodüren und Aldehyden eingehend zu untersuchen“<sup>1)</sup>.

Seit dieser Zeit liess Hr. Wagner, abgesehen von einer vorläufigen Mittheilung<sup>2)</sup>, im Jahre 1877 „über einen Alkohol, welchen er durch Zusammenbringen von Acrolein mit Zinkäthyl erhalten hat“, von derartigen Versuchen nichts mehr hören.

Nun erfährt Hr. Wagner aus Liebig's Annalen, dass Hr. v. Garzarolli sich mit der Untersuchung der Einwirkung von Zinkäthyl und Zinkmethyl auf gechlorte Aldehyde beschäftigt habe und verliert darüber derart die Besinnung, dass er jedem anderen Chemiker das Recht streitig machen will, sich mit solchen Versuchen zu beschäftigen, es wäre denn, dass Hr. Wagner hierzu die Erlaubniss giebt.

Hr. Wagner betrachtet das Studium aller Verbindungen, welche entstehen könnten, und zwar nicht blos bei der Einwirkung von Zinkalkylen auf die eigentlichen Aldehyde, sondern auch auf deren Chlorderivate, als sein Thema und begründet diesen Anspruch auf den Umstand, dass er vor so und so viel Jahren mit Acetaldehyd einige Versuche gemacht und die Absicht ausgesprochen hat, auch andere Aldehyde in den Kreis seiner Untersuchung zu ziehen.

Mit solchen Rechtsbegriffen müsste man Hr. Wagner's Ansprüche eigentlich noch sehr bescheiden finden; denn was hätte Hr. Wagner abhalten können, auf Grund einiger Versuche das ganze Gebiet der Fettkörper für sich allein in Anspruch zu nehmen?

Hr. Wagner hat im Eifer offenbar vergessen zu berücksichtigen, dass sein Thema vor ihm schon von anderen Chemikern bearbeitet wurde.

Zufällig war es mein Laboratorium in Lemberg, wo A. Freund vor 20 Jahren<sup>3)</sup> als angehender Chemiker nach eigener Idee unter meiner Anleitung, mit der Absicht, eine einfache Synthese der Ketone zu finden, zuerst Zinkäthyl und Zinkmethyl auf die Chloride der Säureradiale einwirken liess. Drei Jahre darauf entdeckte Buttlerow bei der Einwirkung derselben Körper die tertiären Alkohole<sup>4)</sup>. Ferner giebt

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 181, 264.

<sup>2)</sup> Diese Berichte X, 714.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 118, I (1861).

<sup>4)</sup> Zeitschrift für Chemie VI, 385 (1864).



Hr. Wagner selbst an, dass schon vor ihm Rieth und Beilstein sich mit seinem Thema beschäftigten.

Jede dieser Arbeiten hat Neues zu Tage gefördert, und nun kommt Hr. Wagner und erklärt, von nun an sei er im Besitze eines ausschliesslichen Privilegiums, weil er die Sache in die Hand genommen habe.

Was hätte man wohl dazu gesagt, wenn Freund oder ich nach dem Bekanntwerden von Buttlerow's Entdeckung der tertiären Alkohole uns über Beeinträchtigung unserer Rechte beklagt hätten? Man würde gelacht haben; denn solche Rechte giebt es nicht. Und doch hätten wir noch eher den Schein eines solchen Rechtes für uns gehabt als Hr. Wagner Hrn. v. Garzarolli gegenüber, da Buttlerow mit denselben Substanzen operirte wie Freund, dagegen v. Garzarolli mit der Untersuchung anderer Substanzen andere Ziele verfolgte.

Hrn Wagner's Verfahren erinnert lebhaft an das gewisser Zeitungsleser, welche, in ein Lesecabinet eintretend, alle disponiblen Blätter zusammenraffen, sich darauf setzen und Jeden, welcher in die so occupirten Blätter Einsicht nehmen möchte, mit den Worten anfahren: „wenn ich fertig bin“.

„Die Wissenschaft ist das freieste aller Felder für die Beschäftigung des Menschen; ich habe folglich kein Recht, mich zu beklagen, dass ein Anderer denselben Stoff zum Gegenstande seiner Forschung machte, auf den ich eine mehrjährige Arbeit verwendete.“ (Berzelius, Poggendorff's Ann. VIII, 129).

L. Pebal. Graz, Univeritäts-Laboratorium, 9. December 1881.

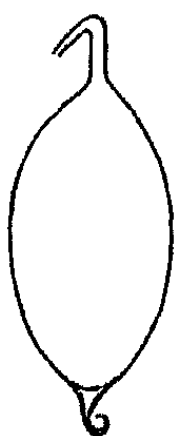
**503. Robert Schiff: Methode zur Bestimmung des specifischen Gewichts von Flüssigkeiten bei ihrem Siedepunkte.**

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

Wie bekannt, bestimmte H. Kopp im Jahre 1855 die Molekularvolumina einer grossen Anzahl flüssiger Verbindungen, indem er die Molekulargewichte derselben durch das specifische Gewicht beim Siedepunkte, bezogen auf Wasser von 4° C., dividirte. Hierauf berechnete er die Atomvolumina mehrerer Elemente und fand, dass in vielen Fällen die experimentell bestimmten Molekularvolumina mit den nach seinen Angaben berechneten nahe übereinstimmten. Einigen Elementen legte er verschiedene Werthe bei, je nach der Art und Weise, wie diese Elemente zu gewissen anderen in Beziehung standen. So hat

z. B. das Sauerstoffatom einer Aldehyd- oder einer Natrongruppe einen anderen Werth, als das eines Hydroxyls. Es wäre zu erwarten gewesen, dass die Bestimmung des specifischen Volums ein wichtiges Hilfsmittel zur Feststellung der Constitution organischer Verbindungen geworden wäre, sie ist jedoch bis jetzt äusserst wenig berücksichtigt worden und zwar wie es scheint hauptsächlich deshalb, weil die Uebereinstimmung des Versuchs mit der Berechnung vermittelt der Kopp'schen Constanten in sehr vielen Fällen keine besonders befriedigende ist. Vielmehr scheint es, als ob das Atomvolum sämtlicher Elemente Schwankungen unterliege, je nach der Bindung derselben im Moleküle, während dies ausdrücklich nur für Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff angenommen wurde.

Besonders bei den Körpern mit sogenannten doppelten Bindungen scheint das Atomvolum des Kohlenstoffs bedeutenden Aenderungen zu unterliegen und um diese Variationen näher kennen zu lernen und sie mit der Constitution des ganzen Moleküls in Verbindung zu bringen, hatte ich eine Untersuchung über die specifische Volumina aller mir zugänglichen flüssigen Kohlenwasserstoffe unternommen. Anfangs versuchte ich hierzu eine von Ramsay <sup>1)</sup> vorgeschlagene Methode zur Bestimmung der specifischen Gewichte beim Siedepunkte zu benutzen, jedoch traf ich hierbei auf Schwierigkeiten, welche mich zwangen nach einer anderen, und wie mir scheint genaueren und



bequemeren Methode zu suchen. Ramsay schlug vor, ein etwa birnförmiges Glasgefäss mit hakenartig umgebogenem capillaren Halse, dessen Cubikinhalte bei 0° C. genau bestimmt ist, mit der betreffenden Flüssigkeit zu füllen, in einen Glasmantel, auf dessen Boden eine kleine Menge derselben Flüssigkeit siedet, zu hängen und von den Dämpfen der Heizflüssigkeit umspülen zu lassen. Während sich die Substanz in der Kugel erwärmt und ausdehnt, tropft der Ueberschuss aus dem abwärts gerichteten Halse heraus, bis die Flüssigkeit die Temperatur der sie umgebenden Dämpfe angenommen hat. Alsbald zieht man das Fläschchen heraus, lässt erkalten, trocknet und wägt. Man hat so alle Daten zur Bestimmung des specifischen Gewichtes. Ramsay's Formel zur Berechnung desselben ist folgende:

$$\frac{W'}{(1 + 0,00015 t) W}$$

W' = Gewicht der Flüssigkeit in der Kugel.

W = Gewicht des die Kugel bei 0° erfüllenden Wassers.

<sup>1)</sup> Ramsay, Journ. Chem. Soc. 1879, p. 463; diese Berichte XII, 1024.

In dem Coëfficienten 0.00015 sind alle nothwendigen Correktionen (als Ausdehnung des Glases, Gewicht der die Kugel erfüllenden Luft u. s. w.) enthalten und wurde derselbe ermittelt, indem die ganze Operation mit Wasser ausgeführt und nach dem Faktor gesucht wurde, mit welchem  $W$  zu multipliciren war, um das von Regnault, Kopp oder Rossetti für Wasser bei  $100^{\circ}$  ermittelte Volum zu erzielen. Ich habe verschiedene Bestimmungen mit jener Methode ausgeführt, bei denselben jedoch nicht jenen Correktionsfaktor, sondern die wahre Ausdehnung des Glases u. s. w. berücksichtigt und ziemlich befriedigende Resultate erzielt. Es sei mir erlaubt, hier einige Beispiele auszuführen:

Cubikinhalte des Gefäßes bei $0^{\circ}$ C. . . . .	11.6865 ccm
Gewicht des dasselbe erfüllenden Wassers bei $0^{\circ}$ C. . . . .	11.68517 g
Correktion für das Gewicht der verdrängten Luft . . . . .	0.011
Ausdehnung des Glases . . . . .	0.000025

I. Wasser. Siedepunkt  $100.1^{\circ}$  C.

Gewicht der Substanz . . . . .	11.1794 g
Specificsches Gewicht bei $100^{\circ}$ , bezogen auf Wasser bei $0^{\circ}$ C. . . . .	0.9543
Nach Rossetti sollte es sein . . . . .	0.95878

II. Chloroform. Siedepunkt  $63^{\circ}$  C.

	I.	II.
Gewicht der Substanz . . . . .	16.4058	16.4031
Specificsches Gewicht bei $63^{\circ}$ . . . . .	1.4019	1.4017

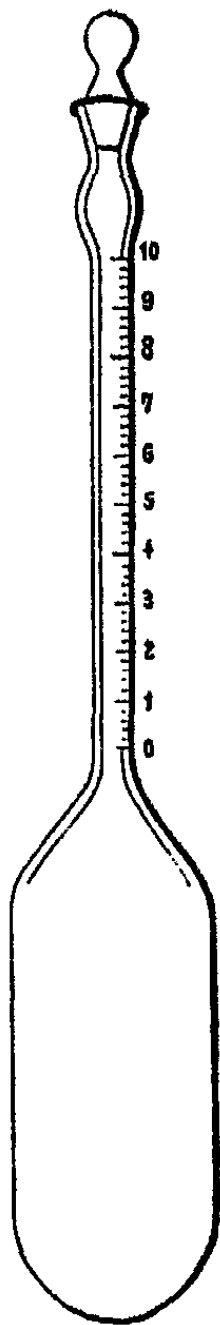
Ramsay fand 1.3953.

Abgesehen von der vielleicht etwas bedeutenden Differenz zwischen dem gefundenen und dem wahren specificschen Gewichte des Wassers, begegnet man bei der Ausführung der Ramsay'schen Methode anderen Schwierigkeiten (siehe meine Abhandlung in der *Gazzetta chimica*). In der Nähe des Siedepunkts entwickeln fast alle Flüssigkeiten häufig kleine Gasbläschen, welche auch durch vorheriges Auskochen nicht ganz zu vermeiden sind; dieselben sammeln sich in der Krümmung des capillaren Halses an und treiben ein ihnen entsprechendes Volum Flüssigkeit aus der Capillare hinaus, was eine sehr bedeutende Fehlerquelle ausmacht und da es kein Mittel giebt, jene Gasbläschen zu entfernen, so ist man gezwungen, sobald sie sich zeigen, die Operation von Neuem anzufangen.

Ich gehe zur Beschreibung meiner Methode über. Bei derselben bediene ich mich eines kleinen dilatometerartigen Fläschchens (siehe nachstehende Figur in etwas mehr als natürlicher Grösse). Dasselbe wurde bei  $0^{\circ}$  bis zum Theilstrich Null mit reinem destillirten Quecksilber gefüllt und gewogen. Nach zwei absolut übereinstimmenden

Versuchen ergab sich so der Cubikinhalt bis zum Theilstrich Null bei  $0^{\circ}$  und unter Berücksichtigung des Gewichts der verdrängten Luft zu

7.6263 ccm bei  $0^{\circ}$  C.



Hierauf wurde die ganze Capillare auf Null abgekühlt (in das Schneebad versenkt) und 1.359 g reinen Quecksilbers eingeführt. Da das spezifische Gewicht des Quecksilbers bei  $0^{\circ} = 13.59$  ist, so nimmt die eingeführte Menge genau  $\frac{1}{10}$  ccm Raum ein. Das Ende des Quecksilberfadens wurde mit 10 bezeichnet und die Röhre zwischen 0 und 10 in 10 gleiche Theile getheilt, welche mit fortlaufenden Ziffern bezeichnet sind und von welchen ein jeder  $\frac{1}{100}$  ccm entsprechen. Jeder dieser Abschnitte ist in 5 Theile getheilt, ein jeder  $\frac{1}{500}$  ccm entsprechend, dieselben sind aber noch geräumig genug, um  $\frac{1}{1000}$  ccm bequem und ohne Loupe abschätzen zu können. Wenn demnach das Fläschchen bis in die Capillare mit einer Flüssigkeit gefüllt ist, so kann man ihr Volum bis zum tausendstel Cubikcentimeter genau direkt ablesen. Dieses Instrument wurde mir in überraschend genauer und eleganter Ausführung von der Firma Dr. Geissler in Bonn geliefert. Natürlich sind kleine Differenzen bei der Graduation der Capillare nicht zu vermeiden, weshalb man sich durch Auswägen der Capillare bei  $0^{\circ}$  eine kleine Correktionstabelle macht. Bei meinem Instrumente war der Inhalt der Capillare von 0—10 nicht 0.1, sondern 0.1063 ccm.

Zur Ausführung der spezifischen Gewichtsbestimmung füllt man das Fläschchen mit der zu untersuchenden Flüssigkeit und hängt es entstöpselt mittelst einer besonderen Pinzette (siehe Gazetta Chimica) in einen Glasmantel, wie ihn V. Meyer zur Dampfdichtebestimmung benutzt. Auf dem Boden dieses letzteren bringt man einige Gramme derselben Flüssigkeit in starkes Sieden. Die Dämpfe umbüllen und erwärmen das Fläschchen und nach wenigen Augenblicken ist alle bei der betreffenden Temperatur überschüssige Flüssigkeit über die Ränder der Capillare geflossen. Alsdann zieht man die Pinzette nebst Fläschchen auf einen Augenblick in die Höhe (das ganze ist an einen breiten, den Glasmantel nicht luftdicht schliessenden Kork

befestigt) und entfernt mittelst einer capillaren Pipette eine kleine Menge Flüssigkeit, so dass der Meniskus derselben sich an irgend einem Punkte der Capillare befindet. Hierauf versenkt man rasch wieder das Fläschchen in die Dämpfe der Heizflüssigkeit und beobachtet den Meniskus in der Capillare. Derselbe erreicht alsbald einen festen Stand; man notirt denselben, zieht das Instrument heraus, schliesst, trocknet und wägt es nach dem Erkalten. Man hat so alle Daten, um das specifische Gewicht der Flüssigkeit bei der Siedetemperatur zu berechnen. Das Gewicht ist bekannt und auch das demselben entsprechende Volum, welches jedoch noch auf 4° zu reduciren ist, wodurch es zugleich das Gewicht eines, dem Volum der Flüssigkeit gleichen Volums Wasser angiebt. Der Einfachheit der Rechnung halber habe ich das Wasser bei 4° zur Einheit meiner Bestimmungen gewählt. Zur genaueren Ausführung jener Reduktion wurde der Ausdehnungscoefficient meines Glases direkt durch Auswägen mit Quecksilber bei 0° und bei 100.4° bestimmt. Ich fand so  $K = 0.000021$ .

Die Correktion für die verdrängte Luft beträgt 0.0080 bis 0.0082 g und alle hier angegebenen Gewichte sind corrigirt. Die Temperaturen sind mittelst sehr exakter in  $\frac{1}{2}$  getheilter Thermometer (ganz im Dampf) ermittelt.

Bei der Berechnung meiner Bestimmungen ist somit nach Gesagtem folgende allgemeine Formel zu gebrauchen:

Specifisches Gewicht bei  $t$  Grad bezogen auf Wasser bei 4°.

$$P \cdot sp^t_4 = \frac{P}{V_t [1 + K (t - 4)]}$$

Worin  $P$  = Gewicht der Flüssigkeit (corr.),

$V_t$  = scheinbares Volum dieser Flüssigkeit bei  $t$  Grad.

Ich füge hier eine kleine Anzahl meiner Bestimmungen an und zwar gebrauche ich hierbei folgende Abkürzungen, ausser den schon eben angeführten:

$$\frac{M}{D} = \text{Molekularvolum.}$$

Die erste Angabe ist mit Stass'schen Atomgewichten berechnet, die zweite mit gewöhnlichen, die dritte giebt das mittelst der Kopp'schen Constanten theoretisch berechnete Molekularvolum an.

Um mich der Genauigkeit meiner Methode zu versichern, habe ich zuerst einige Bestimmungen mit destillirtem, ausgekochtem Wasser ausgeführt, welches nach Kopp und Rossetti folgende, auf Wasser von 4° bezogene Dichte bei 100° C. hat: 0.958650.

## I. Wasser. Siedepunkt 100.3°. B = 768.1 mm.

	I	II
$V_{100.3}$ =	7.6306 ccm	7.6783 ccm
$V_4$ =	7.6460 -	7.6936 -
P =	7.3316 g	7.3714 g
$P \cdot sp_4^{100}$ =	0.9588	0.9587
$\frac{M}{D}$ =	Stass 18.73	18.73
	18.77	18.77
	Kopp 18.8	

Man sieht, dass meine Werthe von denen Rossetti's kaum um eine Einheit in der 4. Decimale verschieden sind, was gewiss sehr zufriedenstellend ist, wenn man bedenkt, dass dieselben nach einer Methode erzielt sind, welche kaum eine Viertelstunde zu der ganzen Bestimmung beansprucht.

## II. Essigäther. Siedepunkt 74.3° C.

	I	II
$V_{74.3}$ =	7.7007 ccm	7.70388 ccm
$V_4$ =	7.7120 -	7.7152 -
P =	6.3394 g	6.3421 g
$P \cdot sp_4^{74.3}$ =	0.8220	0.8220
$\frac{M}{D}$ =	Stass 106.81	106.81
	107.05	107.05
	Kopp 108	

## III. Chloroform. Siedepunkt 63° C.

	I	II
$V_{63}$ =	7.7146 ccm	7.6369 ccm
$V_4$ =	7.7240 -	7.6462 -
P =	10.8762 g	10.7676 g
$P \cdot sp_4^{63}$ =	1.40808	1.4082
$\frac{M}{D}$ =	Stass 84.56	84.56
	84.86	84.86
	Kopp 84.9	

Ramsay findet  $D = 1.3954$  und  $\frac{M}{D} = 85.6$ .

## IV. Amylbromid. Siedepunkt 117.1° C.

	I	II
$V_{117.1}$ =	7.71558 ccm	7.6267 ccm
$V_4$ =	7.7348 -	7.6480 -
P =	7.8326 g	7.7458 g
$P \cdot sp_4^{117}$ =	1.0126	1.0127

$$\frac{M}{D} = \left\{ \begin{array}{ll} \text{Stass} & 148.72 & 148.71 \\ & 149.12 & 149.10 \\ \text{Kopp} & & 143.3 \end{array} \right.$$

Ramsay findet  $D = 1.0502$  und  $\frac{M}{D} = 143.8$ .

Die colossale Differenz zwischen der von Ramsay und der von mir gefundenen Dichte ist mir geradezu unerklärlich. Dabei tritt der eigenthümliche Fall ein, dass, während das von mir gefundene specifische Volum sehr bedeutend von dem nach Kopp's Regel berechneten abweicht (148.72 und 143.3), man mit der von Ramsay erhaltenen Dichte ein specifisches Volum erhält, welches mit dem nach Kopp berechneten fast zusammenfällt.

Nichtsdestoweniger halte ich meine Beobachtung für richtig, denn nach der Volumformel von Pierre für Amylbromid:

$$V_t = 1 + 0.0107093 t + 0.00000085445 t^2 + 0.000000007640 t^3$$

beträgt das specifische Gewicht desselben bei  $117^\circ$  bezogen auf Wasser bei  $4^\circ$ : 1.0128', während ich finde: 1.0127 bis 1.0126.

#### V. Allylsenöl. Siedepunkt $150.1^\circ$ C.

	I	II	
$V_{150}$	= 7.7113 ccm	7.6720 ccm	
$V_4$	= 7.7359 -	7.6965 -	
P	= 6.7605 g	6.7279 g	
$P \cdot sp_4^{150}$	= 0.8739	0.8741	
$\frac{M}{D}$	=	Stass 113.13	113.11
		113.28	113.26
	Kopp	?	

Berechnet man die Dichte bei  $150^\circ$  mittelst der von H. Kopp aufgestellten Formel für die Ausdehnung dieses Senföls, so findet man, bezogen auf Wasser bei  $4^\circ$ ,  $D = 0.8748$   $\frac{M}{D} = 113.00$  (Stass) oder 113.15, während ich finde:  $\frac{M}{D} = 113.11$  bis 113.13.

Den nach Kopp berechneten Werth habe ich nicht angegeben, da ich unsicher bin, welcher der verschiedenen Werthe für Stickstoff hier anzuwenden sei.

#### VI. Schwefelkohlenstoff. $47^\circ$ C. 768.5 mm.

	I	II
$V_{47}$	= 7.6720 ccm	7.6709 ccm
$V_4$	= 7.6789 -	7.6778 -
P	= 9.3943 g	9.3936 g
$P \cdot sp_4^{47}$	= 1.2233	1.2234

$$\frac{M}{D} = \left\{ \begin{array}{ll} \text{Stass} & 62.06 & 62.06 \\ & 62.12 & 62.12 \\ \text{Kopp} & & 62.6 \end{array} \right.$$

Ramsay fand 1.2176 als Dichte des Schwefelkohlenstoff, jedoch siedet sein Produkt bei 43°. Pression nicht angegeben.

VII. Amylalkohol. 123.2° C.

	I	II
$V_{123.2}$	= 7.7071 ccm	7.7113 ccm
$V_4$	= 7.7271 -	7.7313 -
$P$	= 5.5815 g	5.5828 g
$P. sp. \frac{123}{4}$	= 0.7223	0.7221
$\frac{M}{D}$	= $\left\{ \begin{array}{ll} \text{Stass} & 121.57 & 121.60 \\ & 121.83 & 121.86 \\ \text{Kopp} & & 128.8 \end{array} \right.$	

Berechnet man die Dichte bei 123° nach Kopp's Volumformel für diesen Alkohol und nimmt unter den widersprechend gefundenen spezifischen Gewichten bei 0° das von Pierre (0.8271) an, so erhält man

D bei 123 bez. Wasser bei 4° . . . 0.7227,  
während ich finde . . . . . 0.7223.

Dennoch traue ich dieser Bestimmung nicht sehr, weil ich des Siedepunkts halber der Reinheit der Substanz nicht ganz sicher bin.

VIII. Benzylchlorid. Siedepunkt 174° C. B = 769.3 mm.

	I	II
$V_{174}$	= 7.7039 ccm	7.7028 ccm
$V_4$	= 7.7339 -	7.7328 -
$P$	= 7.3099 g	7.3101 g
$P. sp. \frac{174}{4}$	= 0.9452	0.9453
$\frac{M}{D}$	= $\left\{ \begin{array}{ll} \text{Stass} & 133.47 & 133.45 \\ & 133.83 & 133.81 \\ \text{Kopp} & & 138.3 \end{array} \right.$	

IX. Epichlorhydrin. Siedepunkt 115.8° C. B = 758 mm.

	I	II
$V_{115.8}$	= 7.7198 ccm	7.7124 ccm
$V_4$	= 7.7383 -	7.7309 -
$P$	= 8.2014 g	8.1856 g
$P. sp. \frac{115.8}{4}$	= 1.0598	1.0588
$\frac{M}{D}$	= $\left\{ \begin{array}{ll} \text{Stass} & 87.03 & 87.11 \\ & 87.28 & 87.36 \\ \text{Kopp} & & 91.1 \end{array} \right.$	



X. Benzol. Siedepunkt 80° C. B = 763.5 mm.

	I	II
$V_{80}$	7.6284 ccm	7.6486 ccm
$V_4$	7.6405 -	7.6608 -
P	6.1978 g	6.2140 g
$P \cdot sp_4^{80}$	0.8111	0.8111
$\frac{M}{D}$	Stass 95.94	95.94
	Kopp 96.16	96.16
	Kopp 99	

Ramsay findet hierfür  $D = 0.8142$ ;  $\frac{M}{D} = 95.8$ .

XI. Toluol. Siedepunkt 109.2° C. B = 755.5 mm.

	I	II
$V_{109.2}$	7.6560 ccm	7.66978 ccm
$V_4$	7.6736 -	7.6874 -
P	5.9703 g	5.9818 g
$P \cdot sp_4^{109.2}$	0.7780	0.7781
$\frac{M}{D}$	Stass 117.98	117.96
	Kopp 118.25	118.23
	Kopp 121	

Ramsay fand  $D = 0.7650$ ;  $\frac{M}{D} = 120.5$ .

XII. Xylol. Siedepunkt 136.5° C. B = 757.5 mm.

	I	II
$V_{136.5}$	7.6582 ccm	7.6624 ccm
$V_4$	7.6804 -	7.6846 -
P	5.7933 g	5.7974 g
$P \cdot sp_4^{136.5}$	0.7543	0.7545
$\frac{M}{D}$	Stass 140.20	140.17
	Kopp 140.52	140.49
	Kopp 143	

Ramsay fand  $D = 9.7335$ ;  $\frac{M}{D} = 144.5$ .

Die angeführten Beispiele werden genügen, um zu zeigen, welches Vertrauen die mit der neuen Methode erzielten Resultate verdienen. Besonders mache ich auf die Uebereinstimmung meiner Versuche mit den Resultaten der dilatometrischen Arbeiten von Kopp, Pierre, Rossetti aufmerksam. In einigen Fällen z. B. beim Chloroform findet sich jedoch dieses Zusammentreffen nicht. Aber da ich 4 Bestimmungen mit dieser Substanz ausgeführt habe, welche alle unter sich und in nicht zu weiten Grenzen auch mit denen Ramsay's über-

einstimmen, so halte ich es fast für wahrscheinlich, dass die geradezu enorme Differenz (0.05) einem Druckfehler in der Kopp'schen Volumformel für das Chloroform zuzuschreiben sei.

Noch füge ich einige Bemerkungen über die Methode selbst hinzu. Einer der Hauptübelstände der Ramsay'schen Methode ist bei meiner Methode vermieden, denn kleine sich in den Flüssigkeiten entwickelnde Bläschen gehen ungehindert zum Halse des Fläschchens hinaus. Sollten sich, was bisweilen vorkommt, grössere Blasen entwickeln, die sich im Halse festsetzen und die Flüssigkeitssäule unterbrechen, so kann man sie leicht durch Einführen eines feinen Capillarrohres entfernen und durch Kratzen mit demselben an den inneren Wänden des Fläschchens auch auf längere Zeit hin verhüten.

Bisweilen, wenn die Dämpfe der Heizflüssigkeit sich nicht entfernt genug über der Mündung des Halses des Fläschchens condensiren, findet der Stand des Meniskus Schwierigkeiten absolut constant zu werden und steigt von Zeit zu Zeit ein klein wenig durch Hereinfallen von kleinen Partikelchen condensirter Flüssigkeit. Es bringt dies jedoch durchaus keine Fehlerquelle mit sich, denn die hereinfliegenden Theilchen haben selbst ihre Siedetemperatur und ist es in solchen, übrigens vermeidbaren Fällen nur nöthig, den Stand des Meniskus genau im Momente des Herausziehens zu notiren.

Zum Schlusse mache ich auf die Differenzen aufmerksam, welche sich zwischen den erhaltenen Werthen und den nach Kopp berechneten ergeben, wenn man die aromatischen Kohlenwasserstoffe in Betracht zieht. Das  $P. sp. 176^\circ$  für Cymol habe ich nach der Formel für seine Volumina von Pisati und Paternò <sup>1)</sup> berechnet.

	$C_6H_6$	Diff.	$C_6H_5CH_3$	Diff.	$C_6H_4 \begin{smallmatrix} \leftarrow CH_2 \\ \leftarrow CH_3 \end{smallmatrix}$	Diff.	$C_6H_4 \begin{smallmatrix} \leftarrow C_2H_7 \\ \leftarrow CH_3 \end{smallmatrix}$	Diff.
Gefunden . . . . .	95.94		117.98		140.20		184.39	
		3.06		3.02		2.80		2.61
$\frac{M}{D}$ nach Kopp berechnet	99		121		143		187	

Man sieht, dass jene Differenzen stetig abnehmen mit der Erhöhung des Molekulargewichts mittelst gesättigter Kohlenstoffatome. Kopp's Regel schliesst sich den gesättigten Verbindungen der Fettreihe näher an, während die auf eigenthümliche Art unter einander verbundenen Kohlenstoffatome des Benzolkerns ein ganz verschiedenes Atomvolum haben, welche Verschiedenheit jedoch durch das Hinzu-

<sup>1)</sup> Gazzetta Chimica III, 558.

treten der Kohlenwasserstoffgruppen der Fettreihe langsam verwischt wird.

Ich behalte mir vor mittelst der hier beschriebenen Methode eine ausführliche Untersuchung der Molekularvolumina sämtlicher flüssigen mir zugänglichen Kohlenwasserstoffe der aromatischen, als auch der Fettreihe zu unternehmen. Vielleicht nehmen es mir die Fachgenossen nicht übel, wenn ich sie bitte, falls sie im Besitze reiner, schwer zu erlangender Kohlenwasserstoffe sich befinden, mir dieselben leihweise überlassen zu wollen.

Modena, 3. December 1881.

#### 504. Alex. Classen: Elektrolytische Bestimmungen und Trennungen.

[Aus dem analytischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.]  
(Eingegangen am 6. Dezember; verlesen in der Sitzung von Hrn. H. Pinner.)

Die, in Gemeinschaft mit Hrn. Assistenten O. Bauer fortgeführten Versuche<sup>1)</sup>, den galvanischen Strom zur quantitativen Bestimmung und Trennung von Körpern zu benutzen, haben gezeigt, dass das elektrolytische Verfahren ausgedehnter Anwendbarkeit fähig ist. Die Ausführung quantitativer Analysen auf elektrolytischem Wege ist so einfach und sicher, dass selbst wenig geübte Analytiker Resultate erzielen können, welche gewandte Chemiker nach den bisherigen gewichtsanalytischen Methoden zu erreichen kaum im Stande sein werden. Hierzu kommt, dass der galvanische Strom einen bedeutenden Theil der Arbeit übernimmt, dass viele Filtrationen erspart und dass quantitative Bestimmungen und Trennungen viel rascher ausgeführt werden können, wie bisher.

Was zunächst die Trennung des Eisens von Mangan betrifft, über welche ich bereits früher berichtete, so lässt sich die Bestimmung des Mangans wesentlich vereinfachen, wenn man, statt wie angegeben, das Mangan als Sulfür abzuscheiden, dasselbe mit Natriumhypochlorit in Superoxyd überführt und als Manganoxydoxydul bestimmt. Man verfährt in der Art, dass man nach beendeter Reduktion des Eisens die überstehende Flüssigkeit abgiesst, zur Zersetzung des durch Elektrolyse gebildeten Ammoniumhydrocarbonats, auf Zusatz von Natron-

<sup>1)</sup> Ueber die mit meinem ehemaligen Assistenten, Hrn. M. von Reis, ausgeführten Versuche habe ich in Heft 13 (p. 1622—1633) dieser Berichte Mittheilung gemacht.

lange kocht, Natriumcarbonat und dann einige Cubikcentimeter Natriumhypochlorid hinzufügt<sup>1)</sup>. Das Mangansuperoxyd setzt sich rasch zu Boden und kann sofort filtrirt werden. Den Niederschlag wäscht man am besten mit heissem Wasser, welchem man etwas Ammoniumnitrat hinzufügt, aus.

Nach beendeter Trennung der beiden Metalle haftet in der Regel etwas Mangansuperoxyd auf der positiven Elektrode fest; man bringt in diesem Falle die Elektrode in eine Schale, löst das Peroxyd in wenig Chlorwasserstoffsäure, spült die Elektrode ab, übersättigt mit Natriumcarbonat und fügt diese Flüssigkeit der Hauptlösung hinzu. Im Uebrigen wird wie angegeben verfahren.

Weitere, auf Trennung des Eisens von Mangan bezügliche Versuche haben gezeigt, dass die Abscheidung des Eisens noch mehr beschleunigt werden kann, wenn man, statt die Doppelsalze mit Ammoniumoxalat zu bilden, hierzu ein Gemenge von Kaliumoxalat mit Ammoniumoxalat benutzt. Wir führen zunächst die Metalle mit einer Lösung von Kaliumoxalat (1 : 3) in lösliche Kaliumdoppelverbindungen über und fügen dann soviel Ammoniumoxalat hinzu, dass die Menge des letzteren die 6—7fache Menge der berechneten Oxyde beträgt.

Vortheilhaft ist es die elektrolytische Zersetzung, bei einer Entfernung der beiden Elektroden von etwa 3 cm mit zwei BUNSEN'schen Elementen (grosses Format) einzuleiten und, sobald sich Mangansuperoxyd ausscheidet, den Strom durch Einschalten von 1—2 Elementen zu verstärken. Wie rasch die Abscheidung des Eisens bewirkt werden kann, geht daraus hervor, dass es gelingt 1 g metallisches Eisen in circa 1½ Stunden zu fällen. Diese Thatsache hat für den Eisenhütten-techniker besonderen Werth, da es nunmehr möglich ist, den Gehalt an Mangan im Roheisen in wenigen Stunden äussert genau zu ermitteln und eine ganze Reihe von Versuchen gleichzeitig auszuführen.

#### Trennung von Eisen, Mangan und Phosphorsäure.

Nach den bisherigen Methoden wurde die Trennung dieser Körper in getrennten Lösungen ausgeführt und die Phosphorsäure mittelst Ammoniummolybdat abgeschieden. Die Bestimmung auf elektrolytischem Wege bietet nun dieselben Vortheile, die ich bereits oben erwähnt habe; es gelingt, mit Umgebung der Molybdänlösung, Eisen, Mangan und Phosphorsäure in einer und derselben Flüssigkeit rasch und genau zu bestimmen. Man verfährt zunächst wie oben angegeben, trennt Eisen von Mangan elektrolytisch und füllt letzteres als Superoxyd. Die von diesem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit enthält alle Phosphor-

<sup>1)</sup> Ein Ueberschuss an Hypochlorid ist zu vermeiden, da sonst Mangansuperoxyd in Lösung geht.

säure. Zur Bestimmung derselben säuert man mit Chlorwasserstoffsäure an <sup>1)</sup>, fügt  $\frac{1}{2}$  Vol. Ammoniak und dann Chlormagnesiumlösung hinzu. Der Niederschlag von Magnesium-Ammoniumphosphat kann schon nach einigen Stunden filtrirt werden; man führt denselben wie gewöhnlich in Magnesiumpyrophosphat über.

Das vorstehende Verfahren muss auch eingehalten werden, wenn es sich nur um Bestimmung von Phosphorsäure neben Eisen und Mangan handelt. Würde man die von Eisen und theilweise von Mangan befreite, also nicht mit Natriumhypochlorit versetzte Flüssigkeit direkt zur Fällung der Phosphorsäure benutzen, so würde der Rest von Mangan sich als Phosphat mit dem Magnesium-Ammoniumphosphat niederschlagen, das Resultat demnach zu hoch ausfallen.

Zur Bestimmung des Phosphors im Roheisen ist es zweckmässig nicht mehr als 2 g anzuwenden, da diese Quantität in etwa 2 Stunden gefällt werden kann, während grössere Mengen, in Folge der schlechteren Stromleitung des Eisens, verhältnissmässig mehr Zeit (4 g Eisen z. B. 6—7 Stunden) erfordern. Reichen, bei ganz geringem Gehalt an Phosphor, 2 g zur Bestimmung desselben nicht aus, so theilt man die Flüssigkeit in zwei Hälften und elektrolysiert gesondert. Da Nitrate zur Elektrolyse ganz ungeeignet sind, so dampft man die salpetersaure Lösung ein und führt, durch mehrmaliges Verdampfen mit Chlorwasserstoffsäure, die Nitrate in Chloride über, welche, auf Zusatz von möglichst wenig Chlorwasserstoffsäure, in Lösung gebracht werden.

#### Belege.

##### 1) Trennung aus Sulfatlösungen.

Angewandt: Eisen 0.2295 g, Mangan 0.03045 g, Phosphorsäure 0.03730 g.

Gefunden:

Eisen.	Mangan.	Phosphorsäure.
0.2290 g	0.03062 g	0.03752 g
0.2290 -	0.03026 -	0.03779 -
0.2290 -	0.03048 -	0.03708 -
0.2290 -	0.03026 -	0.03708 -

Angewandt: Eisen 0.4590 g, Mangan 0.03045 g, Phosphorsäure 0.03730 g.

Gefunden:

Eisen.	Mangan.	Phosphorsäure.
0.4590 g	0.03062 g	0.03753 g
0.4590 -	0.03026 -	0.03793 -

<sup>1)</sup> Unterlässt man das Anäuern und fällt sofort mit Chlormagnesiumlösung, so scheiden sich, mit dem Magnesium-Ammoniumphosphat, Krystalle von Kalium-Ammoniumhydrocarbonat aus, welche sich durch nachheriges Auswaschen mit verdünntem Ammoniak nicht entfernen lassen.

	Gefunden:	
Eisen.	Mangan.	Phosphorsäure.
0.4590 -	0.03026 -	0.03708 -
0.4605 -	0.03062 -	0.03793 -
0.4590 -	0.03098 -	0.03753 -
0.4590 -	0.03062 -	0.03753 -
0.4590 -	0.03098 -	0.03793 -
0.4585 -	0.03026 -	0.03837 -

## 2) Trennung aus Chloridlösungen.

Angewandt: Eisen 0.2110g, Mangan 0.0731g, Phosphorsäure 0.3730g.

	Gefunden:	
Eisen.	Mangan.	Phosphorsäure.
0.2110 g	0.0731 g	0.03662 g
0.2110 -	0.0727 -	0.03662 -
0.2110 -	0.0731 -	0.03708 -
0.2110 -	0.0724 -	0.03708 -

Angewandt: Eisen 0.4220 g, Mangan 0.0721 g, Phosphorsäure 0.03730 g.

	Gefunden:	
Eisen.	Mangan.	Phosphorsäure.
0.4220 g	0.0731 g	0.03662 g
0.4215 -	0.0727 -	0.03662 -
0.4210 -	0.07205 -	0.03749 -
0.4220 -	0.0724 -	0.03708 -

Angewandt: Eisen 1.0550 g, Mangan 0.0721 g, Phosphorsäure 0.03730 g.

	Gefunden:	
Eisen.	Mangan.	Phosphorsäure.
1.0545 g	0.07241 g	0.03664 g
1.0565 -	0.07205 -	0.03705 -
1.0560 -	0.0727 -	0.03752 -
1.0560 -	0.07241 -	0.03705 -

## Trennung von Eisen, Mangan und Schwefelsäure.

Bekanntlich bietet die Bestimmung von Schwefelsäure resp. Schwefel in Substanzen, welche Eisen als Hauptbestandtheil enthalten (Eisenerze, Roheisen), nicht geringe Schwierigkeiten. Man ist zur Bestimmung von Schwefelsäure in Erzen genöthigt mit Natriumcarbonat zu schmelzen oder, wenn es sich um Bestimmung von Schwefel im Eisen handelt, den Schwefel in Schwefelwasserstoff überzuführen

und diesen in irgend einer Weise zu Schwefelsäure zu oxydiren. Bei Anwendung der Elektrolyse gestaltet sich die Bestimmung von Schwefelsäure resp. Schwefel ebenso einfach wie die der Phosphorsäure. Man verfährt hierzu genau wie oben angegeben, führt Eisen und Mangan durch Kalium- und Ammoniumoxalat in lösliche Doppelsalze über und elektrolysiert. Die Fällung der Schwefelsäure kann direkt in der vom Mangansuperoxyd abfiltrirten Flüssigkeit (ohne vorher mit Natriumhypochlorit die letzten Reste auszuscheiden) geschehen; man braucht nur mit Chlorwasserstoffsäure anzusäuern und die kochende Lösung mit Chlorbaryum zu fällen.

Zur Bestimmung des Schwefels im Eisen digerirt man mit Salpetersäure und führt, wie oben angegeben, die Nitrats in Chloride über.

#### Belege.

Angewandt: Eisen 0.4220 g, Mangan 0.1010 g, Schwefelsäure 0.0248 g.

Gefunden:		
Eisen.	Mangan.	Schwefelsäure.
0.4210 g	0.1015 g	0.0250 g
0.4210 -	0.1020 -	0.0230 -
0.4220 -	0.1000 -	0.0240 -
0.4215 -	0.1015 -	0.0245 -

#### Trennung von Eisen, Mangan und Thonerde.

In meiner ersten Mittheilung habe ich (S. 1632) bereits erwähnt, dass bei der Elektrolyse von Eisenoxyd(oxydul)ammoniumoxalat und Aluminiumammoniumoxalat zuerst das Eisen als Metall und dann erst das Aluminium als Hydroxyd gefällt wird, vorausgesetzt, dass eine genügende Menge von Ammoniumoxalat in der Flüssigkeit gelöst enthalten ist. Zur Trennung von Eisen, Mangan und Thonerde unterwirft man nun die Lösung der oxalsauren Doppelverbindungen der Elektrolyse und unterbricht den Strom, sobald alles Eisen reducirt ist<sup>1)</sup>. Man giesst dann die Flüssigkeit ab, kocht zur Zersetzung der Ammoniumsalze, fällt heiss mit einem Ueberschuss von Natronlauge und fügt noch wenige Cubikcentimeter Natriumhypochlorit hinzu. Das Mangansuperoxyd wird sofort abfiltrirt, mit heissem Wasser, dem etwas Ammoniumnitrat zugefügt wurde, ausgewaschen und wie gewöhnlich in  $Mn_2O_4$  übergeführt.

<sup>1)</sup> Lässt man den Strom noch länger einwirken, so dass auch Thonerde gefällt wird, so schlägt sich letztere in der Regel fest auf das Eisen nieder, so dass man genöthigt ist, das Eisen nach Abgiessen der überstehenden Flüssigkeit in Oxalsäure zu lösen und, nach Neutralisation mit Ammoniak, die Elektrolyse zu wiederholen.

Die Thonerde wird im Filtrate durch Zusatz von Chlorammonium und Kochen gefällt.

## Belege.

Angewandt: Eisen 0.1220 g, Mangan 0.0610 g, Thonerde 0.0505 g.

Gefunden:		
Eisen.	Mangan.	Thonerde
0.1220 g	0.0610 g	nicht bestimmt.
0.1215 -	0.0620 -	
0.1220 -	0.0605 -	
0.1215 -	0.0615 -	
0.1210 -	0.0620 -	
0.1215 -	0.0615 -	
0.1220 -	0.0610 -	
0.1215 -	0.0605 -	
0.1220 -	0.0615 -	
0.1215 -	0.0625 -	
0.1220 -	0.0635 -	
0.1215 -	0.0620 -	

## Trennung von Eisen, Mangan, Thonerde und Phosphorsäure.

Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Phosphorsäure gelingt es nicht, wie vorhin angegeben, das Mangan als Peroxyd zu fällen; es schlägt sich regelmässig Thonerdephosphat mit dem ersteren nieder, selbst dann, wenn das Peroxyd wiederum gelöst und die Fällung wiederholt wird. Citronensäure, Weinsäure oder Glycerin sind nicht im Stande, die Fällung des Thonerdephosphats zu verhindern. Die Gegenwart von Phosphorsäure neben Thonerde erfordert die Abscheidung des Mangans als Sulfür. Man verfährt zunächst wie gewöhnlich, unterwirft die oxalsauren Doppelsalze der Elektrolyse und giesst die von Eisen befreite Flüssigkeit in ein Becherglas. Das auf der positiven Elektrode haftende Mangansuperoxyd wird in Chlorwasserstoffsäure gelöst, die Lösung mit Natronlauge im Ueberschuss versetzt und diese der Hauptlösung hinzugefügt. Man setzt nun zuerst Weinsäure, dann Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaktion und schliesslich Schwefelammonium hinzu. Nach 3—4 stündigem Stehen ist alles Mangan als grünes Sulfür ausgeschieden, welches wie gewöhnlich bestimmt wird. Die Anwendung der Elektrolyse zur Bestimmung der Phosphorsäure bietet in diesem Falle wenig Vortheile. Die Phosphorsäure wird am besten in einer besonderen Menge mit Molybdänlösung gefällt.



## Belege.

Angewandt: Eisen 0.1220 g, Mangan 0.1694 g, Thonerde 0.0505 g,  
Phosphorsäure 0.0223 g.

Gefunden:		
Eisen.	Mangan.	Thonerde
0.1215 g	0.0685 g	und
0.1220 -	0.0690 -	Phosphorsäure
0.1210 -	0.0690 -	nicht bestimmt.
0.1225 -	0.0690 -	
0.1220 -	0.0690 -	
0.1220 -	0.0690 -	
0.1210 -	0.0690 -	
0.1215 -	0.0695 -	
0.1215 -	0.0695 -	
0.1215 -	0.0690 -	
0.1220 -	0.0690 -	
0.1215 -	0.0685 -	

## Trennung von Eisen und Chrom.

Unterwirft man eine Lösung von Eisenoxyd(oxydul)ammonium- und Chromoxydammoniumoxalat der Elektrolyse, so wird zuerst das Eisen als Metall abgeschieden und dann das Chromoxyd zu Chromsäure oxydirt. Bei Gegenwart von Chrom zeichnet sich das Eisen durch besonders lebhaften Glanz aus. Nach beendeter Fällung des Eisens giesst man die Flüssigkeit ab, reducirt durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure und Alkohol und fällt das Chrom mit Ammoniak als Hydroxyd.

## Belege.

Angewandt: Eisen 0.2120 g, Chrom 0.0460 g.

Gefunden:	
Eisen.	Chrom.
0.2125 g	0.0470 g
0.2115 -	0.0465 -
0.2120 -	0.0465 -
0.2120 -	0.0460 -
0.2125 -	0.0465 -
0.2130 -	0.0465 -
0.2120 -	0.0470 -
0.2115 -	0.0465 -

Angewandt: Eisen 0.1220 g, Chrom 0.0460 g.

Gefunden:

Eisen.	Chrom.
0.1215 g	0.0465 g
0.1220 -	0.0470 -
0.1220 -	0.0455 -
0.1220 -	0.0460 -

#### Trennung von Eisen, Mangan und Chrom.

Man verfährt im wesentlichen wie vorhin. Ist die gelbe Färbung der Chromsäure eingetreten, so giesst man die Flüssigkeit ab, kocht zur Zersetzung des Ammoniumhydrocarbonats, fällt heiss mit Natronlauge und fügt wenige Cubikcentimeter Natriumhypochlorit hinzu. Der Manganniederschlag enthält stets etwas Chrom beigemischt. Man löst denselben nach dem Abfiltriren wiederum in Chlorwasserstoffsäure und wiederholt die Fällung mit Natronlauge und Natriumhypochlorit. In der vom Mangansuperoxyd abfiltrirten Flüssigkeit wird das Chrom wie angegeben bestimmt.

#### Belege.

Angewandt: Eisen 0.1220 g, Mangan 0.0610 g, Chrom 0.0464 g.

Gefunden:

Eisen.	Mangan.	Chrom.
0.1210 g	0.0620 g	0.0460 g
0.1215 -	0.0600 -	0.0455 -
0.1220 -	0.0610 -	0.0465 -
0.1220 -	0.0615 -	0.0455 -
0.1215 -	0.0615 -	0.0470 -
0.1215 -	0.0615 -	0.0460 -
0.1220 -	0.0600 -	0.0465 -
0.1220 -	0.0610 -	0.0455 -
0.1220 -	0.0610 -	0.0465 -
0.1215 -	0.0600 -	0.0455 -
0.1520 -	0.0605 -	0.0780 -
0.1220 -	0.0620 -	0.0465 -

#### Trennung von Eisen, Mangan, Chrom und Thonerde.

Die Trennung von Eisen, Mangan und Chrom wird wie vorhin ausgeführt. Die von Mangansuperoxyd abfiltrirte Flüssigkeit versetzt man mit Chlorammonium im Ueberschuss und kocht, bis alle Thonerde gefällt ist. Dieselbe wird abfiltrirt und wie gewöhnlich bestimmt. Das Filtrat enthält die ganze Menge von Chrom als Chromsäure. Man reducirt dieselbe mit Chlorwasserstoffsäure und Alkohol und verfährt wie oben angegeben.

## Belege.

Angewandt:

Eisen 0.1220 g, Mangan 0.0305 g, Chrom 0.0464 g, Thonerde 0.0505 g.

Gefunden:

Eisen.	Mangan.	Chrom.	Thonerde.
0.1220 g	0.0310 g	0.0470 g	0.0510 g
0.1225 -	0.0310 -	0.0460 -	0.0520 -
0.1215 -	0.0315 -	0.0465 -	0.0510 -
0.1210 -	0.0300 -	0.0460 -	0.0515 -
0.1220 -	0.0305 -	0.0465 -	0.0510 -
0.1215 -	0.0305 -	0.0455 -	0.0505 -
0.1220 -	0.0310 -	0.0455 -	0.0515 -
0.1215 -	0.0300 -	0.0460 -	0.0510 -
0.1210 -	0.0310 -	0.0450 -	0.0500 -
0.1220 -	0.0300 -	0.0455 -	0.0510 -
0.1210 -	0.0310 -	0.0455 -	0.0515 -
0.1215 -	0.0315 -	0.0460 -	0.0505 -

## Trennung von Nickel und Mangan.

Bei der Elektrolyse von Flüssigkeiten, welche Nickel und Mangan als oxalsaure Doppelsalze gelöst enthalten (man bildet dieselben mit Kaliumoxalat und fügt Ammoniumoxalat im Ueberschuss hinzu), fällt zuerst das Nickel als Metall und dann das Mangan als Peroxyd. Die Abscheidung des Nickels geht sehr rasch von Statten; das ausgeschiedene Metall haftet recht fest an der Elektrode an. Um das Mangan in der abgegossenen Flüssigkeit zu bestimmen, zersetzt man das Ammoniumhydrocarbonat durch Kochen und fügt dann einige Cubikcentimeter Natriumhypochlorit hinzu. Ueber die weitere Behandlung des Niederschlages ist bereits oben das Nöthige gesagt.

## Belege.

Angewandt: Nickel 0.0955 g, Mangan 0.0721 g.

Gefunden:

Nickel.	Mangan.
0.0955 g	0.0724 g
0.0950 -	0.07205 -
0.0960 -	0.07310 -
0.0960 -	0.07214 -

Angewandt: Nickel 0.0955 g, Mangan 0.0610 g.

Gefunden:

Nickel.	Mangan.
0.0970 g	0.0610 g
0.0975 -	0.0615 -
0.0965 -	0.0610 -
0.0970 -	0.0605 -

Angewandt: Nickel 0.1940 g, Mangan 0.0610 g.

Gefunden:

Nickel.	Mangan.
0.1930 g	0.0600 g
0.1935 -	0.0610 -
0.1940 -	0.0605 -
0.1940 -	0.0605 -

Angewandt: Nickel 0.3885 g, Mangan 0.0610 g.

Gefunden:

Nickel.	Mangan.
0.3885 g	0.0605 g
0.3880 -	0.0620 -
0.3880 -	0.0610 -
0.3880 -	0.0615 -

#### Trennung von Kobalt und Mangan.

Dieselbe wird genau wie vorhin ausgeführt.

#### Belege.

Angewandt: Kobalt 0.1167 g, Mangan 0.07210 g.

Gefunden:

Kobalt.	Mangan.
0.1170 g	0.07205 g
0.1165 -	0.0724 -
0.1155 -	0.07133 -
0.1165 -	0.07133 -

Angewandt: Kobalt 0.1170 g, Mangan 0.0610 g.

Gefunden:

Kobalt.	Mangan.
0.1170 g	0.0615 g
0.1165 -	0.0615 -
0.1170 -	0.0610 -
0.1165 -	0.0605 -

Angewandt: Kobalt 0.2340 g, Mangan 0.0610 g.

Gefunden:

Kobalt.	Mangan.
0.2340 g	0.0615 g
0.2335 -	0.0610 -
0.2340 -	0.0605 -
0.2335 -	0.0605 -

Angewandt: Kobalt 0.4680 g, Mangan 0.0610 g.

Gefunden:

Kobalt.	Mangan.
0.4680 g	0.0610 g
0.4675 -	0.0615 -
0.4675 -	0.0615 -
0.4690 -	0.0615 -
0.4680 -	0.0615 -
0.4675 -	0.0615 -
0.4675 -	0.0615 -
0.4690 -	0.0610 -

#### Trennung von Zink und Mangan.

Man verfährt, wie zur Trennung des Nickels von Mangan angegeben wurde. Das Zink haftet nicht so fest an der Elektrode, wie das Nickel oder Kobalt, so dass das Auswaschen mit einiger Vorsicht geschehen muss. Die Methode liefert indess, wie die Belege ausweisen, sehr genaue Resultate.

#### Belege.

Angewandt: Zink 0.1060 g, Mangan 0.0610 g.

Gefunden:

Zink.	Mangan.
0.1060 g	0.0625 g
0.1065 -	0.0615 -
0.1060 -	0.0615 -
0.1055 -	0.0615 -

Angewandt: Zink 0.1125 g, Mangan 0.07210 g.

Gefunden:

Zink.	Mangan.
0.1115 g	0.0724 g
0.1120 -	0.0713 -
0.1120 -	0.0724 -
0.1120 -	0.0724 -

**Trennung von Kupfer, Wismuth und Cadmium von Mangan.**

Dieselbe geschieht genau wie vorhin.

**Trennung des Eisens von der Beryllerde.**

Zur Trennung beider wird in der Regel in der Art verfahren, dass man die Flüssigkeit mit einer gesättigten Lösung von Ammoniumcarbonat im Ueberschuss versetzt und die Beryllerde in Lösung bringt. Aus dieser Lösung wird dieselbe durch Kochen wiederum ausgefällt. Diese Methode liefert indess nicht ohne Weiteres den gewünschten Erfolg, man ist gezwungen die Behandlung der Beryllerde mit Ammoniumcarbonat recht oft zu wiederholen, so dass die Reindarstellung dieses Körpers zu den mühsamsten Arbeiten gehört. Bei Anwendung des galvanischen Stroms bietet die Trennung nicht die geringsten Schwierigkeiten, wenn man mit Hülfe von Ammoniumoxalat (ohne Kaliumoxalat) lösliche Doppelverbindungen herstellt, für einen Ueberschuss von Ammoniumoxalat Sorge trägt und das Eisen durch einen schwachen Strom ausscheidet. Starke Ströme sind aus dem Grunde nicht anzuwenden, weil hierdurch die Flüssigkeit erhitzt und das durch Elektrolyse sich bildende Ammoniumhydrocarbonat, welches die Beryllerde in Lösung hält, zersetzt wird. Es ist dann die Möglichkeit vorhanden, dass Beryllerde ausfällt, ehe das Eisen durch den Strom reducirt ist.

**Belege.**

Angewandt: Eisen 0.0960 g, Beryllerde 0.0280 g.

**Gefunden:**

Eisen.	Beryllerde
0.0960 g	nicht bestimmt.
0.0950 -	
0.1000 -	
0.0950 -	
0.0960 -	
0.0960 -	
0.0955 -	

**Trennung von Eisen, Beryllerde und Thonerde.**

Man verfährt genau wie vorhin. Ist das Eisen reducirt, so giesst man die Flüssigkeit in eine andere Platinschale und setzt die Elektrolyse fort, bis alle Thonerde als Hydroxyd gefällt ist. In der filtrirten Flüssigkeit wird die Beryllerde durch Kochen ausgefällt. Rathsam ist es, die erhaltene Thonerde nochmals zu lösen und die Elektrolyse zu wiederholen.

## Belege.

Angewandt: Eisen 0.0960 g, Beryllerde 0.0280 g, Thonerde 0.0505 g.

Gefunden:

Eisen.	Thonerde.	Beryllerde
0.0960 g	0.0515 g	nicht bestimmt.
0.0960 -	0.0500 -	
0.0955 -	0.0544 -	

## Trennung des Eisens von der Zirkonerde.

Dieselbe wird genau wie die Trennung des Eisens von der Beryllerde ausgeführt.

## Belege.

Angewandt: Eisen 0.0960 g, Zirkonerde 0.0500 g resp. 0.1000 g.

Gefunden:

Eisen.	Zirkonerde
0.0970 g	nicht bestimmt.
0.0970 -	
0.0960 -	
0.0960 -	
0.0965 -	
0.0960 -	

## Trennung von Eisen und Vanadin.

Die Trennung geht ebenso glatt wie die des Eisens von Beryll von Statten.

## Belege.

Angewandt: Eisen 0.0960 g, Vanadinsäure 0.050 g resp. 0.10 g.

Gefunden:

Eisen.	Vanadin
0.0960 g	nicht bestimmt.
0.0960 -	
0.0960 -	
0.0055 -	
0.0955 -	
0.0960 -	

Die Arbeit wird noch weiter fortgesetzt.

Aachen, den 5. Dezember 1881.

**505. R. Anschütz: Beiträge zur Kenntniss der Itaconsäure, Citraconsäure und Mесаconsäure.**

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 10. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Eine in Heft 17 dieser Berichte erschienene Abhandlung von Perkin: Ueber Citraconsäure und Mесаconsäure und über Malein- und Fumarsäure veranlasst mich einige in gleicher Richtung angestellte Versuche jetzt schon mitzuthellen, deren Publikation ich lieber weiterer Abrundung halber noch verschoben hätte.

**Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Citraconsäureanhydrid.**

Hr. W. Petri hatte auf meine Veranlassung das Studium dieser Reaktion unternommen und bemerkt<sup>1)</sup> auf Grund seiner Beobachtungen, dass er die Frage, ob sich bei dieser Reaktion neben dem Mесаconylchlorid ein der Citraconsäure entsprechendes, vom Mесаconylchlorid verschiedenes Citraconylchlorid gebildet habe, unentschieden lassen müsse. Bei so leicht ineinander übergehenden Körpern, deren unzersetzt siedende Derivate nur geringe Siedepunktsdifferenzen zeigen, vermag nur eine Ueberführung in die freie Säure oder ein Salz derselben ein entscheidendes Resultat zu liefern. Petri verwendete zur Verseifung der Chloride Barytwasser und es ist ganz gut denkbar, dass die Salzsäure im Moment des Freiwerdens die partielle oder völlige Umwandlung von Citraconsäure in Mесаconsäure bewirkt. Soviel indess kann ich jetzt schon anführen, dass die bei der Verseifung des unter vermindertem Druck (etwa 20 mm) rektificirten, bei 93° siedenden Chlorides aufgetretenen Mengen von citraconsaurem Baryum höher waren, als der aus den Chlorbestimmungen und Elementaranalysen des Einwirkungsproduktes von Phosphorpentachlorid auf Citraconsäureanhydrid berechnete Gehalt an letzterem Körper. Mit der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Maleinsäureanhydrid habe ich mich mehr wie einmal beschäftigt, seit ich in meiner ersten Mittheilung<sup>2)</sup> über Fumar- und Maleinsäureäther das Programm zu den Untersuchungen entwarf, die mich bis jetzt vorzugsweise in Anspruch nehmen. Ich konnte indess nicht die Ueberzeugung gewinnen, dass nicht die aus dem Einwirkungsprodukt von Phosphorpentachlorid auf Maleinsäureanhydrid erhaltene Fumarsäure durch die Salzsäure aus primär gebildeter Maleinsäure hätte entstehen können. Ich hoffe, dass in grösserem Maassstab in Gemeinschaft mit Hrn. O. Strecker

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 1636.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XI, 1644.



unternommene Versuche zu endgültigen Resultaten in dieser Beziehung führen werden.

Früher habe ich gelegentlich erwähnt<sup>1)</sup>, dass ich die Einwirkung von Fumarylchlorid auf oxalsaures und fumarisaures Silber studiren wolle; die hierüber angestellten Versuche sind noch nicht abgeschlossen, sie bestätigen vorläufig die Erfahrungen Perkin's.

#### Ueber die Aether der Citraconsäure und Mesaconsäure.

Ich entnehme die Angaben über die specifischen Gewichte der beiden Aethyläther der Dissertation von W. Petri<sup>2)</sup>. Die Methyläther wurden von O. Strecker dargestellt, welcher die Versuche von Petri im hiesigen Institut fortsetzt und in Folge einer mir früher entgangenen Abhandlung von Swarts<sup>3)</sup>, die ich neuerdings auffand, wiederholt:

Name des Aethers	Siedepunkt <sup>4)</sup>	Differenz	Spec. Gewicht <sup>5)</sup>	Differenz
Citraconsäureäthyläther . .	231°	} 2°	1.047 bei 15.0°	} 0.004
Mesaconsäureäthyläther . .	229°		1.043 - 20.0°	
Citraconsäuremethyläther .	210.5°	} 7°	1.1172 - 13.8°	} 0.0121
Mesaconsäuremethyläther .	203.5°		1.1293 - 11.8°	

Diese Zahlen stimmen mit den von Perkin ermittelten Werthen überein. Alle vier Aether sind mit Hülfe von Salzsäure dargestellt. Es zeigt sich, dass die specifischen Gewichte der Aethyläther beinahe identisch sind, ebenso ihre Siedepunkte, während bei den Methyläthern die Unterschiede etwas beträchtlicher sind. Wenn daher Perkin sagt: „In dem Gedanken, der auf beschriebene Weise erhaltene Citraconsäureäther könnte möglicherweise Mesaconsäure enthalten, welche durch die Einwirkung der angewandten Salzsäure gebildet war, wurde eine Quantität des Aethers aus citraconsaurem Silber und Jodmethyl bereitet. Der so entstandene Körper besass indessen denselben Siedepunkt und dasselbe specifische Gewicht, wonach beide Prozesse denselben Aether mit gleicher Reinheit liefern“; — so scheint mir

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 2281. Anm.

<sup>2)</sup> Inaug.-Diss. Bonn pag. 34 und 36.

<sup>3)</sup> Bull. de l'Académie royale de Belgique (1873) 36, 64.

<sup>4)</sup> Quecksilber des Thermometers ganz in Dampf.

<sup>5)</sup> Bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur.

diese Art der Beweisführung hier nicht zulässig. Bei so ähnlich siedenden Körpern von nicht sehr verschiedenem specifischen Gewicht dürfte sich eine Beimischung einiger Procente Mesaconsäuremethyläther zu Citraconsäuremethyläther kaum durch eine Siedepunktänderung oder eine Aenderung des specifischen Gewichts des letzteren Körpers bemerklich machen.

Hr. Petri hatte auf meine Veranlassung durch Verseifung des Citraconsäureäthyläthers und des Mesaconsäureäthyläthers mit Barytwasser und Analyse der entstandenen Barytsalze nachgewiesen, dass der Citraconsäureäther bei dieser Reaktion citraconsaures Baryum, der Mesaconsäureäther mesaconsaures Baryum liefert. In der oben citirten Abhandlung von Swarts, die mir damals entgangen war, findet sich bereits die gleiche Methode in Anwendung gebracht, mit einem Resultat, das unseren Beobachtungen direkt widerspricht. Swarts erhielt nämlich bei der Verseifung seines Citraconsäureäthers ein Barytsalz, aus dem mit Schwefelsäure eine beträchtliche Menge Mesaconsäure isolirt werden konnte: „la quantité d'acide citraconique formée était trop faible pour pouvoir être recherchée“.

Unter welchen Bedingungen Swarts gearbeitet hat, wie sich seine den unseren widersprechenden Beobachtungen erklären, vermag ich vorläufig nicht anzugeben. Um ein ganz sicheres Urtheil über die Reinheit des mit Salzsäure dargestellten, einmal rektificirt constant bei 231° siedenden Citraconsäureäthyläthers zu gewinnen, verseifte Strecker eine grössere Quantität dieses Aethers mit Barytwasser und analysirte die fraktionirt krystallisirten Barytsalze. Die vier ersten Krystallisationen, welche mehr als 90 pCt. des verseiften Aethers entsprechen, erwiesen sich als reines citraconsaures Baryum. Die Analyse der letzten Krystallisation, in der, wenn überhaupt vorhanden, sich das leichter lösliche, mesaconsaure Baryum finden müsste, ist noch nicht beendigt.

Die nach V. Meyer's Methode im Luftbad bei 275° ausgeführten Dampfdichtebestimmungen der vier Aether zeigten, dass bei dieser Temperatur eine beträchtliche Zersetzung eintritt. Sämmtliche Aether gaben viel zu geringe Werthe, und die Luftblasen entwickelten sich in der für eine stattfindende Zersetzung charakteristischen Weise. Die Bestimmungen müssen daher im Vacuum wiederholt werden.

#### Ueber Itaconsäureäther.

Swarts hat bereits nachgewiesen, dass Itaconsäureäthyläther aus itaconsaurem Silber und Jodäthyl verschieden ist von Citraconsäureäthyläther. Die Salzsäuremethode zur Darstellung des Itaconsäureäthyläthers findet er nicht anwendbar, er sagt darüber: „Dans cette expérience une partie de l'acide s'éthérifie régulièrement; mais une

autre portion semble se combiner additionnellement à l'acide chlorhydrique pour se décomposer ensuite et engendrer de l'acide mésoconique, lequel s'éthérifie à son tour.<sup>4</sup>

Swarts beobachtete ferner ein Polymerisationsphenomen des aus dem Silbersalz dargestellten Itaconsäureäthers, das er folgendermassen beschreibt: „Au bout de quelques jours, il se transforme en une modification polymérique, de consistance plus sirupeuse, et que la distillation retransforme en éther itaconique ordinaire. Cette transformation paraît devenir complète à la longue; je possède dans mon laboratoire un échantillon d'éther itaconique, préparé quelques années, et qui a pris la consistance du métastyrol.“

Meine Erfahrungen über Itaconsäureäther sind folgende: Man erhält beim Aetherificiren der Itaconsäure mittelst Salzsäure und Aethyl- oder Methylalkohol immer Itaconsäureäther, die jedoch häufig verunreinigt sind mit einem Salzsäure abspaltenden Körper, den ich noch nicht genauer untersucht habe. Manchmal erhielt ich recht constant siedende Aether, manchmal ging ein ziemlicher Theil des Aethers bei höherer Temperatur als dem Siedepunkt des betreffenden Aethers über. Die Siedepunkte der Itaconsäureäther fallen sehr nahe mit den Siedepunkten der entsprechenden Citraconsäureäther zusammen:

Itaconsäureäthyläther: Sdp. 228—229°, spec. Gew. bei 15°: 1.051.  
Itaconsäuremethyläther: - 210—212.5°, - - - 14.7°: 1.1399.

Sowohl mittelst Salzsäure und Alkohol als aus dem Silbersalz mit Jodäthyl dargestellter Itaconsäureäthyläther polymerisirt sich, aber die Polymerisation schreitet sehr langsam vor. Der Aether wird immer dickflüssiger, endlich völlig fest und hat alsdann den ursprünglichen charakteristischen Geruch verloren. Ein einziges Präparat und zwar mittelst Salzsäure und Alkohol dargestellter Itaconsäureäthyläther hat sich im Laufe von 19 Monaten durchweg polymerisirt.

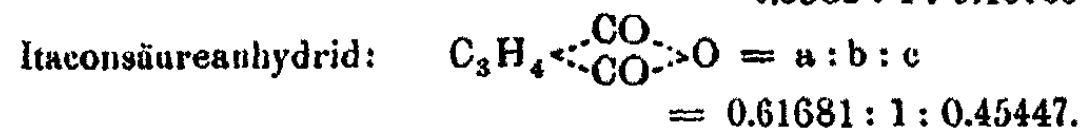
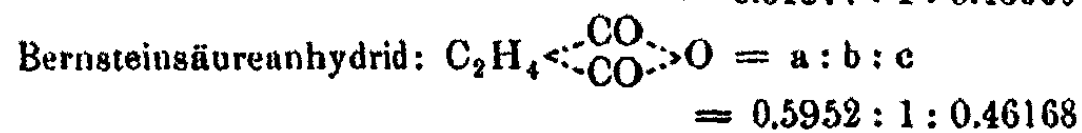
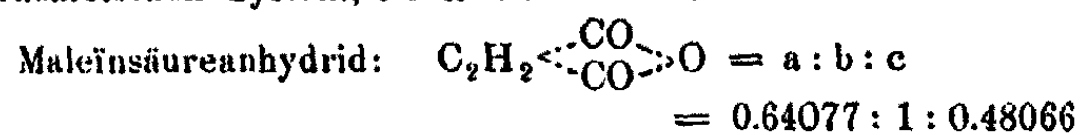
Die glasartige Modifikation des Itaconsäureäthyläthers stellt eine durchsichtige, spröde Masse, von glasartigem Bruch und starkem Lichtbrechungsvermögen dar. Sie zerspringt beim Zerkleinern in Stücke, die täuschend zerschlagenem Glas ähnlich sind. Bei der Destillation dieses Körpers tritt völlige Zersetzung ein. Unter den zuerst auftretenden Zersetzungsprodukten scheint sich dem Geruch nach Crotonaldehyd zu befinden. Auf künstlichem Weg durch Brom, Jod u. s. w. die Polymerisation zu beschleunigen, habe ich noch nicht versucht. Das genauere Studium dieses Polymerisationsphenomens, welches wohl von den Itaconsäureäthern zu einer Reihe polymerer Itaconsäureäther führt, behalte ich mir vor.

## Ueber Citraconsäureanhydrid und Itaconsäureanhydrid.

In einer früheren Mittheilung<sup>1)</sup> habe ich gezeigt, dass das bis dahin räthselhafte Auftreten der Itaconsäure unter den Zersetzungsprodukten der Citronensäure sich durch die primäre Bildung von Itaconsäureanhydrid erklärt. Das Itaconsäureanhydrid löst sich ungemein leicht in Citraconsäureanhydrid auf und krystallisirt manchmal in ausgezeichnet schönen Krystallen aus. Spuren von anhängendem Citraconsäureanhydrid erniedrigen den Schmelzpunkt des Itaconsäureanhydrides um 20° und mehr. Es ist daher nicht leicht, durch fractionirte Destillation unter stark vermindertem Druck die nur um 20° verschieden siedenden Anhydride zu trennen, resp. das Itaconsäureanhydrid zu isoliren. Ich versuchte deshalb aus dem in drei etwa gleiche Fractionen zerlegten Oel von 2000 g Citronensäure das Itaconsäureanhydrid durch starke Abkühlung (auf - 14°) zur Ausscheidung zu bringen. Fraction II und III erstarrten rasch völlig. Fraction I, die fast reines Citraconsäureanhydrid sein musste, blieb flüssig, erstarrte aber sofort auf Hineinbringen eines Krystallfragmentes aus Fraction II, wobei ein in der Flüssigkeit befindliches Thermometer die Temperatur + 8 bis 9° zeigte. Daraufhin wurde derselbe Versuch mit reinem, auf - 14° abgekühlten Citraconsäureanhydrid angestellt, welches aus Citraconsäure mittelst Acetylchlorid gewonnen war. Der Erfolg war derselbe.

Das reine Citraconsäureanhydrid bleibt offenbar ungemein gern im Zustand der Ueberschmelzung, der aber bei niederer Temperatur durch in ihm vorhandenes, oder eingetragenes Itaconsäureanhydrid aufgehoben wird. Das feste Citraconsäureanhydrid schmilzt bei + 7° und sieht dem Maleïnsäure- und dem Itaconsäureanhydrid sehr ähnlich. Hoffentlich gelingt die Herstellung messbarer Krystalle des festen Citraconsäureanhydrids.

Die krystallographische Untersuchung von Itaconsäureanhydrid und Maleïnsäureanhydrid, die Bodewig<sup>2)</sup> an von mir dargestellten Krystallen ausführte, ergab sehr nahe Beziehungen beider Körper zu einander und zu Bernsteinsäureanhydrid. Die drei Anhydride krystallisiren im rhombischen System, ihr Axenverhältniss ist nahezu dasselbe:



<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 1541.

<sup>2)</sup> Zeitschr. Min. Kryst. (1881) 5, 558.

Was Perkin's Angaben über Anilide betrifft, so möchte ich mir erlauben, auf folgenden Passus aus Petri's oben citirter Abhandlung hinzuweisen: „Die Untersuchung der Anilide und Amide von Itaconsäure, Citraconsäure und Mesaconsäure ist im hiesigen Institute von anderer Seite in Angriff genommen worden.“ Da nun einentheils die Herstellung der nöthigen Mengen Ausgangsmaterial zu dieser Untersuchung ziemlich zeitraubend ist, anderentheils durch Aufindung der Abhandlung von Swarts dem Studium der Anilide und Amide ein erneutes Studium der Aether und Chloride vorausgehen muss, so sind die Vorversuche, die O. Strecker in der bezeichneten Richtung angestellt hat, noch nicht ausgearbeitet worden. Ueber Reagenzglasreaktion halte ich es für überflüssig, weitere Mittheilungen zu machen. Nur von zweien der erhaltenen, krystallisirten Verbindungen wurden Schmelzpunktbestimmungen ausgeführt. Nach mehrwöchentlichem Stehen hatten sich in einer Röhre, in der Citraconsäureäther mit alkoholischem Ammoniak eingeschlossen war, perlmutterglänzende, Stickstoff haltige Krystalle abgesetzt, die bei 178 bis 179° schmolzen. Aus der Mutterlauge dieser Krystalle schieden sich beim Abdampfen auf dem Wasserbad bei etwa 127° schmelzende Nadelchen aus.

Bonn, den 7. December 1881.

506. R. Anschütz: Beiträge zur Kenntniss der Rechtsweinsäure und Linksäpfelsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 10. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Mit Hülfe einer von mir in Gemeinschaft mit Herrn Amé Pictet ausgearbeiteten Methode <sup>1)</sup> die Aether der Weinsäuren und anderer Oxyssäuren, deren Aether gleichfalls durch Wasser zersetzt werden, darzustellen, hat Pictet neuerdings den Isopropyl- und den Isobutyläther der Rechtsweinsäure gewonnen. Ferner bereitete Pictet durch Einwirkung von Acetyl- resp. Benzoylchlorid auf Rechtsweinsäureäther eine Reihe von Diacetyl- resp. Dibenzoylrechtsweinsäureäther. Alle diese Substanzen sind analysirt und auf ihr Verhalten gegen das polarisirte Licht sorgfältig geprüft worden. Die ausführliche Beschreibung der Resultate ist in der kürzlich in Genf erschienenen Inaugural-Dissertation von Amé Pictet gegeben und wird in Bälde auch an anderer Stelle detaillirt veröffentlicht werden. Der Dissertation von Pictet sind die folgenden Angaben entnommen:

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 1175.

Name des Aethers	Schmelzpunkt	Siedepunkt bei 28 mm	Siedepunkt bei gewöhnlichem Druck
Isopropylrechtsweinsäureäther . . .	flüssig	165°	275°
Isobutylrechtsweinsäureäther . . .	68°	197°	323—325°
Diacetylmethylrechtsweinsäureäther .	103°	—	—
Diacetylaethylrechtsweinsäureäther <sup>1)</sup> .	66.5°	—	291—292°
Diacetylpropylrechtsweinsäureäther .	31°	—	313°
Diacetylisobutylrechtsweinsäureäther .	flüssig	—	322—326°
Dibenzoylmethylrechtsweinsäureäther .	132°	—	zersetzt sich
Dibenzoylaethylrechtsweinsäureäther .	flüssig	—	zersetzt sich
Dibenzoylisobutylrechtsweinsäureäther	flüssig	—	zersetzt sich

In der oben citirten Abhandlung von Pictet und mir findet sich die Bemerkung, dass ich mit der Untersuchung der Aepfelsäureäther beschäftigt sei. Bei der Darstellung dieser Substanzen bin ich auf Schwierigkeiten gestossen, die auch bis jetzt noch nicht völlig überwunden sind, allein die Abhandlung Perkin's veranlasst mich dennoch zu der Mittheilung meiner Beobachtungen. Nach unserer Herstellungsmethode der Weinsäureäther ist es mir nicht gelungen, den Aepfelsäureäther in reinem Zustand zu gewinnen. Wenn ich auch constatiren konnte, dass die Aepfelsäureäther unter stark vermindertem Druck (17—20 mm) sich destilliren lassen — die Destillate zeigten ein starkes optisches Drehungsvermögen — so spalten offenbar diese Körper oder vielleicht schon die Aepfelsäure selbst bei Gegenwart von Alkohol und Salzsäure die alkoholische Hydroxylgruppe in Form von Wasser ab. Die Aepfelsäureäther sind verunreinigt mit entsprechenden Fumarsäureäthern, von denen ich sie durch fraktionirte Destillation nicht zu trennen vermochte, da die Siedepunktdifferenzen zu gering sind. Die acetylirten Aepfelsäureäther dagegen lassen sich leicht rein gewinnen. Sie sieden beträchtlich höher als die entsprechenden Fumarsäureäther (etwa 40°) und was den Acetylaepfelsäureäthyläther betrifft, so kann ich die Angaben von Wislicenus<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Vgl. Wislicenus, Ann. Chem. Pharm. 129, 175. Perkin, ibid. Suppl. 5, 274.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 129, 183.

über diesen Körper nur bestätigen. Man kann die acetylierten Aepfelsäureäther einerseits aus den Aepfelsäureäthern durch Behandlung mit Acetylchlorid bereiten, andererseits aus Acetyläpfelsäure.

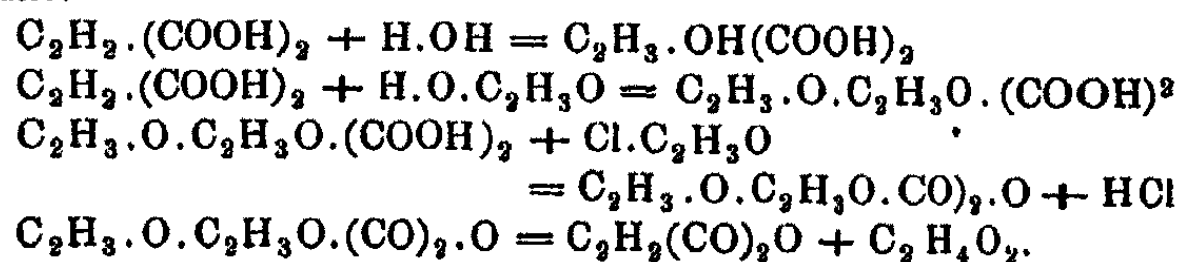
#### Acetyläpfelsäureanhydrid.

Zur Darstellung des Acetyläpfelsäureanhydrids verfuhr ich in Gemeinschaft mit Hrn. Bennert folgendermaassen: Auf möglichst trockene Aepfelsäure liessen wir Acetylchlorid im Ueberschuss einwirken. Die Reaktion erfolgt von selbst und sobald das der Aepfelsäure anhängende Wasser sich mit Acetylchlorid umgesetzt hat, sinkt die Temperatur der Reaktionsmasse. Unter lebhafter Salzsäureentwicklung löst sich die Aepfelsäure auf. Durch Erhitzen am Rückflusskühler im Wasserbade führt man die Reaktion zu Ende und unterwirft alsdann die klare, wenn nöthig filtrirte Lösung der fraktionirten Destillation unter vermindertem Druck. Erst destillirt Acetylchlorid, Essigsäure, Essigsäureanhydrid ab, dann steigt die Temperatur und unter 14 mm Quecksilberdruck siedet das Acetyläpfelsäureanhydrid unzersetzt bei 160—162°. Die Temperatur des Paraffinbades soll 175° nicht übersteigen. Durch nochmalige Rektification im Vacuum wird das Acetyläpfelsäureanhydrid vollkommen rein erhalten; im Verlauf findet sich Maleinsäureanhydrid. Das Acetyläpfelsäureanhydrid stellt unmittelbar nach der Destillation eine syrupöse, geruchlose Flüssigkeit dar, die von selbst nach einiger Zeit unter sehr merkbarer Wärmeentwicklung völlig zu einer faserig krystallinischen Masse erstarrt. Der Schmelzpunkt des festen Acetyläpfelsäureanhydrids liegt bei 53—54°, ist also derselbe wie der des Maleinsäureanhydrides, welches jedoch bei 14 mm Quecksilberdruck bereits bei 82°, folglich 80° niedriger siedet und ein ganz anderes Aussehen hat. Mehrere Elementaranalysen des festen Acetyläpfelsäureanhydrids ergaben scharf auf die Formel  $C_6H_6O_5$  stimmende Zahlen. An feuchter Luft zerfliesst das Acetyläpfelsäureanhydrid zu einer syrupösen Lösung von Acetyläpfelsäure. Versucht man das Acetyläpfelsäureanhydrid unter gewöhnlichem Druck zu destilliren, so steigt die Temperatur rasch auf 210° und im Destillat findet sich nur Essigsäure und Maleinsäureanhydrid. Diese Zersetzung ist so glatt, dass selbst kleine Mengen (19 g) reines Acetyläpfelsäureanhydrid eine sehr gute Ausbeute (über 75 pCt.) constant bei 201—202° siedendes Maleinsäureanhydrid lieferten.

Destillirt man das durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Aepfelsäure erhaltene rohe Reaktionsprodukt direkt bei gewöhnlichem Druck, so zeigen sich die von Perkin beschriebenen Erscheinungen, nur erhielten wir statt 40 oder 48 pCt., wie Perkin angiebt, 70 pCt. der berechneten Menge von Maleinsäureanhydrid.

Auch die Einwirkung von Acetylchlorid auf Fumarsäure ist seit meiner früheren Publikation <sup>1)</sup> über diesen Versuch hier mehrmals wiederholt worden und diese Versuche ergaben mit meinen früheren und Perkin's neuen Beobachtungen übereinstimmende Resultate. Reines Acetylchlorid zerstört bei hoher Temperatur unter Abscheidung schwarzer Substanzen schliesslich die Fumarsäure völlig, unreines, d. h. Essigsäurehaltiges liefert ein Produkt, welches bei der Destillation Maleinsäureanhydrid ergibt.

Letztere Thatsache scheint mir folgendermaassen interpretirt werden zu müssen. Jungfleisch <sup>2)</sup> hat bekanntlich durch Erhitzen von Fumarsäure mit einem grossen Ueberschuss von Wasser auf 150° die Fumarsäure in inaktive Aepfelsäure übergeführt. Essigsäurehaltiges Acetylchlorid wird so auf Fumarsäure wirken, dass zunächst sich analog der Beobachtung von Jungfleisch Essigsäure an die Fumarsäure addirt und die Acetylverbindung der inaktiven Aepfelsäure als primäres Produkt entsteht. Aus der inaktiven Acetyläpfelsäure wird durch Acetylchlorid das Anhydrid der inaktiven Acetyläpfelsäure <sup>3)</sup> welches bei der Destillation in Essigsäure und Maleinsäureanhydrid zerfällt:



Wenn Perkin sagt: „Bei der Zersetzung der Aepfelsäure <sup>3)</sup> durch Erhitzen scheint Maleinsäure das erste Produkt zu sein, während sich Fumarsäure erst hernach bildet“, so vermag ich diese Ansicht nicht zu theilen. Die beiden Säuren entstehen meiner Meinung nach aus der Aepfelsäure gleichzeitig, die siedende Aepfelsäure löst anfangs die gebildete Fumarsäure, während Maleinsäureanhydrid und Wasser überdestilliren. Die Menge der Fumarsäure vermehrt sich stetig bei weiterem Erhitzen, die des Lösungsmittels vermindert sich, bis letzteres zur Lösung der gebildeten Fumarsäure nicht mehr ausreicht, alsdann beginnt die Abscheidung der Fumarsäure.

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 1881.

<sup>2)</sup> In Perkin's Abhandlung ist durchweg statt Aepfelsäure der Ausdruck „Malonsäure“ gebraucht, was wohl auf einen Irrthum des Uebersetzers zurückzuführen sein dürfte.

Bonn, den 7. December 1881.

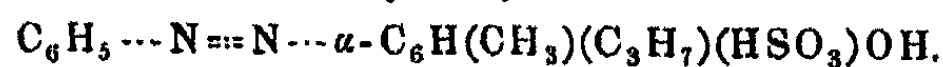


507. James H. Stebbins: Ueber die Einwirkung von Diazokörpern auf Alphathymolsulfosäure.

(Eingegangen am 12. December; vorlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Gelegentlich einer Abhandlung über Alphathymolsulfosäure<sup>1)</sup> habe ich meine Meinung ausgesprochen, dass sich vielleicht Diazokörper mit Thymolsulfosäure verbinden lassen, um neue Farbstoffe darzustellen, und in dem Nachfolgenden erlaube ich mir der Gesellschaft meine Experimente in dieser Richtung vorzulegen.

Azobenzolalphathymolsulfosäure



9.3 g Anilin wurden in 22 g concentrirter Salzsäure gelöst, und mit 200 ccm Wasser verdünnt. Zu diesem wurden unter fortwährendem Umrühren 7 g Natriumnitrit in 50 ccm Wasser gelöst zugesetzt.

Das so dargestellte Diazobenzolchlorid wird nach und nach zu einer alkalischen Lösung von Alphathymolsulfosäure (23.6 g) gegeben.

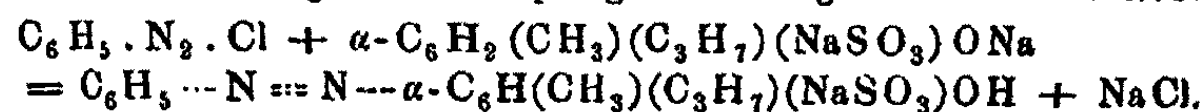
Augenblicklich fällt ein voluminöser Niederschlag von haarfeinen, gelben Krystallen aus, welcher das Natronsalz von Azobenzolalphathymolsulfosäure darstellt.

Der Niederschlag wurde in heissem Wasser aufgenommen und von einer schwarzem Theer ähnlichen Flüssigkeit, welche sich während des Kochens gebildet hatte, abfiltrirt.

Das klare Filtrat scheidet beim Erkalten das Natronsalz als ein Haufwerk von kleinen, gelben haarfeinen Krystallen ab, welche auf einem Filter gesammelt, gewaschen und bei 100° C. getrocknet wurden. Im trocknen Zustande zeigen diese Krystalle einen gelben, metallischen Glanz. Beim Erhitzen über 100° C. verwandelt sich ihre gelbe Farbe in eine braune, aber dabei verlieren sie nichts von ihrer tinktorialen Kraft.

Diese Verbindung ist leicht in Wasser und Alkohol löslich und färbt Schaafwolle in saurem Bade schön gelb.

Die Entstehung dieser Körper geht auf folgende Weise vor sich:



Eine Verbrennung der bei 100° C. getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

	Gefunden
C	53.77 pCt.
H	5.17 -
N	8.71 -

<sup>1)</sup> Journal of the American. Chem. soc. f. 1881.

Berechnet		
C <sub>16</sub>	192	53.93 pCt.
H <sub>17</sub>	17	4.79 -
N <sub>2</sub>	28	7.86 -
S	32	8.98 -
Na	23	6.46 -
O <sub>4</sub>	64	17.98 -
	356	100.00 pCt.

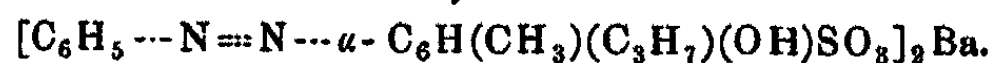
Ferner ergaben 0.2060 g Substanz 0.1350 g BaSO<sub>4</sub>, oder

	Gefunden	Theorie
S	8.99	8.98 pCt.

Versucht man nun diese Zahlen zu interpretiren, so ist man auf folgende Formel hingewiesen:



#### Baryumsalz



Diese Substanz fällt aus der wässerigen Lösung durch Behandeln des Natronsalzes mit einem Ueberschuss von Chlorbaryum als ein gelber Niederschlag, welcher auf einem Filter gesammelt, ein paar Mal mit Wasser gewaschen und endlich in kochendem Wasser aufgelöst wird. Beim Erkalten der wässerigen Lösung krystallisirt sofort das Baryumsalz in haarfeinen Nadeln aus.

Dieses ist in kaltem Wasser unlöslich, schwer in heissem Wasser, dagegen aber leicht in 90procentigem Alkohol löslich.

Eine Baryumbestimmung der bei 100° C. getrockneten Substanz ergab:

0.0902 g Substanz hinterliessen 0.0238 g Asche, woraus sich berechnet:

	Gefunden	Theorie
Baryum	18.35	18.40 pCt.

#### Die freie Säure



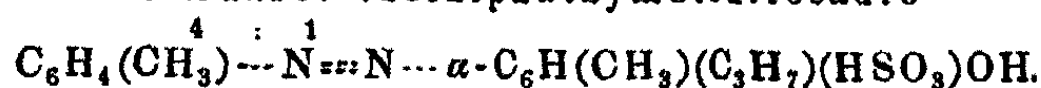
Wird ein Theil des Natronsalzes in kochendem Wasser aufgelöst und mit Salzsäure gesättigt, so fällt die freie Säure als ein rother Niederschlag aus, welcher im trocknen Zustande einen prachtvollen, goldrothen, metallischen Glanz annimmt.

Der Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt, in heissem Wasser gelöst, und von einem schwarzen Harz abfiltrirt. Beim Erkalten krystallisirt die freie Säure in kleinen, gelben, sechsseitigen Prismen aus, die bei 215.75° C. unter vollständiger Zersetzung schmelzen. Erhitzt man die Substanz auf Platinblech, so brennt sie mit

einer rothen Flamme und hinterlässt einen äusserst schwer verbrennbaren Kohlenstoffrückstand.

Dieser schöne Farbstoff, obgleich von keinem technischen Werth, unterstützt vollständig die Theorie, die ich im Anfang dieser Abhandlung aufgestellt habe, nämlich, dass sich Diazokörper mit Thymolsulfosäure verbinden lassen. Durch Behandeln dieser Substanz mit reducirenden Agentien, wie Zinkstaub, spaltet sich jedenfalls der Farbstoff in Anilin und Amidothymolsulfosäure. Ich habe aber nur kleine Spuren von Anilin auffinden können, welche durch ihre Chlor-kalkreaktion leicht zu prüfen sind.

#### Paraazotoluolalphathymolsulfosäure



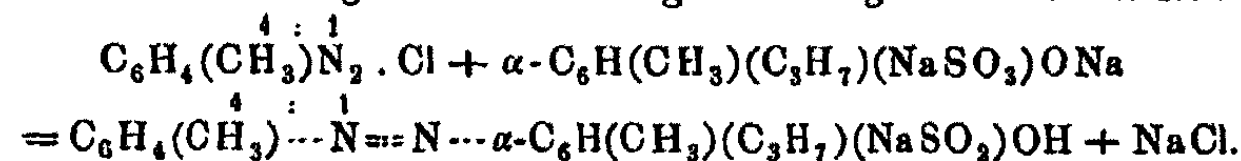
10.8 g Paratoluidin wurden mit Kaliumnitrit und Salzsäure diazotirt und das so erhaltene Paradiazotoluolchlorid mit 23.6 g alphathymolsulfosaurem Natron behandelt.

Sofort fällt ein voluminöser, gelber Niederschlag aus, welcher auf ein Filter gebracht, ein paar Mal mit Wasser gewaschen und endlich in heissem Wasser gelöst wird, wodurch ein partielles Zersetzen stattfindet.

Das Filtrat scheidet nach dem Erkalten das Natronsalz als einen in haarfeinen, gelben Nadeln krystallisirenden Körper aus.

Dieser ist in kaltem Wasser fast unlöslich, dagegen aber leicht in heissem Wasser und Alkohol löslich.

Die Entstehung dieser Substanz geht auf folgende Weise vor sich:



Diese Substanz, wie die vorhergehende, erleidet partielle Zersetzung beim Kochen mit Wasser und deswegen konnte ich die freie Säure nicht darstellen.

#### Azoxylolalphathymolsulfosäure



Diese Verbindung wird durch Einwirkung von Diazoxylolchlorid (ein Molekül) auf eine alkalische Lösung von alphathymolsulfosaurem Natron (1 Molekül) erhalten.

Der sich ausscheidende, voluminöse, braune Niederschlag des Natronsalzes wird auf ein Filter gebracht und zuletzt in kochendem Wasser aufgelöst.

Die so erhaltene Lösung wird von einem schwarzen Harz abfiltrirt und das Filtrat sich selbst überlassen, welches sich beim Erkalten zu einer schleimartigen Masse zusammenzieht; und als es keine

Neigung zum Krystallisiren zeigte, wurde die Hälfte in heissem Wasser gelöst und, mit einem Ueberschuss von Chlorbaryum versetzt, als ein voluminöser, gelbbrauner Niederschlag abgeschieden. Dieser wurde tüchtig mit Wasser gewaschen und endlich in heissem 90 procentigen Alkohol gelöst.

#### Baryumsalz



Das Baryumsalz erhält man, wie schon angeführt worden ist, durch Behandeln des Natronsalzes mit Chlorbaryum, welches aus Alkohol in zwei Formen krystallisirt, nämlich bei raschem Verdunsten der alkoholischen Lösung geseht die ganze Masse zu einem Haufwerke kleiner, haarfeiner, gelber Nadeln, dagegen aber erhält man bei langsamem Verdunsten der alkoholischen Lösung kleine, citronengelbe Blättchen.

Eine Baryumbestimmung, der bei 100° C. getrockneten Substanz, ergab:

	Gefunden	Theorie
Baryum	15.42	15.92 pCt.

#### Die freie Säure



Die freie Säure wird durch Behandeln einer concentrirten Lösung des Natronsalzes mit Salzsäure als ein voluminöser, rothbrauner Niederschlag erhalten. Dieser wurde auf ein Filter gebracht, mit kaltem Wasser gewaschen und zuletzt mit kochendem Wasser behandelt, in welchem er nur schwer löslich ist.

Die so dargestellte Lösung wurde von einem schwarzen Harz abfiltrirt und sich selbst überlassen, wonach beim Erkalten die freie Säure als ein in feinen, gelben Nadeln krystallisirender Körper ausfällt.

Die grosse Unbeständigkeit dieser drei Substanzen könnte zu dem Schluss Veranlassung geben, dass die (---N::N---) Gruppe nur sehr schwach an die zwei Benzolkerne gebunden sei, weil sie bei blossem Kochen unter Stickstoffentwicklung sich zersetzen.

Substanzen von dieser Natur könnte man vielleicht als Diazoverbindungen auffassen, aber meiner Meinung nach ist das einfache Zersetzen beim Kochen mit Wasser kein hinreichender Beweis, um sie zu dieser Classe zu zählen.

Ich möchte noch hier erwähnen, dass diese Verbindungen an Löslichkeit verlieren, je mehr sie an Molekulargewicht gewinnen, was vielleicht ein Beweis für ihre Unbeständigkeit ist.

Diese Farbstoffe haben alle dieselbe gelbe Schattirung, während die correspondirenden Farbstoffe, aus Phenol und Naphtol erhalten,

gewöhnlich um so dunkler sind, je mehr sie an Molekulargewicht zunehmen.

Man wird daher leicht einsehen, dass sich Diazverbindungen mit Thymolsulfosäure leicht verbinden lassen, dass aber die so erhaltenen Substanzen sich bei Gegenwart von kochendem Wasser leicht zersetzen.

New-York, 9. November 1881.

508. J. W. Brühl: Ueber die Molekularrefraktion der Methacryl- und der Crotonsäure.

(Eingegangen am 22. December.)

Die Ergebnisse der optischen Untersuchung der flüssigen Methacrylsäure (Schmelzpunkt  $16^{\circ}$ ) habe ich bereits vor zwei Jahren mitgetheilt<sup>1)</sup>. Es war interessant, das Lichtbrechungsvermögen einer isomeren ungesättigten Säure kennen zu lernen, als welche sich die leicht zugängliche gewöhnliche Crotonsäure darbietet. Da diese Substanz fest ist und erst bei  $72^{\circ}$  schmilzt, so standen zwei Wege zur Bestimmung ihres Brechungsvermögens im flüssigen Zustande offen: Die Untersuchung von Lösungen oder von flüssigen Combinationsprodukten. Herr Gladstone hat zwar gezeigt<sup>2)</sup>, dass in der Regel die Molekularrefraktion von festen Körpern aus ihren Lösungen mit hinreichender Genauigkeit ermittelt werden kann. Von anderer Seite ist dagegen unzweifelhaft nachgewiesen worden<sup>3)</sup>, dass auch solche Fälle vorkommen, wo das Brechungsvermögen von Lösungen nicht der procentischen Zusammensetzung proportional ist, und grade bei Mischungen oder Lösungen von Säuren ist diese Beobachtung gemacht worden. Die Ermittlung der Molekularbrechung des gelösten Bestandtheiles muss in diesem Falle zu einer sehr umständlichen Operation werden und ich zog es daher vor, den weit einfacheren und jedenfalls auch genaueren zweiten Weg einzuschlagen. Ich habe also eine flüssige Crotonsäureverbindung dargestellt und zwar den Aethyläther, und die Constanten dieses Körpers bestimmt. Aus demselben lässt sich die Molekularrefraktion der reinen Crotonsäure im flüssigen Zustande ohne Weiteres ableiten.

Die zur Untersuchung benutzte Crotonsäure war in der Kahlbaum'schen Fabrik aus holzessigsaurem Kalk, in welchem sie sich

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 2185 und Liebig's Ann. Bd. 200, S. 139.

<sup>2)</sup> Chem. Soc. Journ. 3, p. 108; Lond. Roy. Soc. Proc. 16, 439 u. a. a. O. 18, 9.

<sup>3)</sup> Landolt, Poggendorff's Ann. 117, 368 u. f.; van der Willigen, Arch. néerland. 3, 122.

in erheblicher Menge vorfindet, gewonnen worden. Mehrfach aus Wasser umkrystallisirt, schmolz die Substanz constant bei  $72^{\circ}$ . Von dem Aethyläther stellte ich mir zwei Proben dar, beide durch Einleiten von gasförmigen Chlorwasserstoff in die weingeistige Lösung der Säure. Es entsteht hierbei regelmässig eine sehr beträchtliche Menge von Chlorbuttersäureäther, welcher sich indessen, da sein Siedepunkt circa  $30^{\circ}$  höher liegt als der des Crotonsäureäthers, durch sorgfältiges Fractioniren mit einem hohen Colonnenapparat leicht und vollkommen abscheiden lässt. Ein drittes Muster war mir von Hrn. Dr. Krämer freundlichst überlassen worden, welches er aus Natriumcrotonat durch Einwirkung von Alkohol und Schwefelsäure gewonnen hatte. Alle 3 Präparate zeigten eine vorzügliche Uebereinstimmung in den physikalischen Constanten. Die vollkommene Reinheit der Substanzen wurde zum Ueberfluss auch durch Elementaranalysen bestätigt.

Ich führe im Folgenden nur die Resultate der Untersuchung eines dieser Präparate an, und zwar des mit Chlorwasserstoff erhaltenen, welches zwischen  $139.5-141.5^{\circ}$  siedete. Es wurde gefunden:

$d_4^{20}$	$\mu_{\alpha}$	$\mu_D$	$\mu_{\beta}$	$\mu_{\gamma}$
0.9237	1.42189	1.42495	1.43240	1.43872

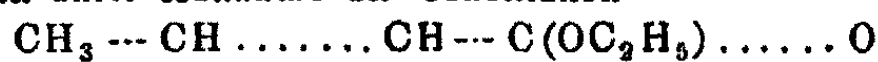
Aus den Brechungsindices  $\mu_{\alpha}$  und  $\mu_{\gamma}$  ergibt sich der Refraktions- und Dispersionscoefficient:

A	B
1.40881	0.56420.

Das specifische und das molekulare Brechungsvermögen des Aethylcrotonats ( $C_6H_{10}O_2 = 114 = P$ ) ist demnach:

$\frac{A-1}{d_4^{20}}$	$P \left( \frac{A-1}{d_4^{20}} \right)$
0.4426	50.45

Die theoretische Molekularrefraktion  $M_A$  für einen Körper  $C_6H_{10}O_2$  ergibt sich unter Annahme der Constitution



in folgender Weise:

$m_A C_4$	=	4.4.86	=	19.44
$m_A C''_2$	=	2.5.86	=	11.72
$m_A H_{10}$	=	10.1.29	=	12.90
$m_A O'$	=	1.2.71	=	2.71
$m_A O''$	=	1.3.29	=	3.29

$$\left. \begin{array}{l} M_A (C_4 C''_2 H_{10} O' O'') = 50.06 \\ \text{beobachtet } P \left( \frac{A-1}{d_4^{20}} \right) = 50.45 \end{array} \right\} \text{Differenz } 0.39.$$

Wie man sieht, ist die Uebereinstimmung des beobachteten und des aus der Constitution abgeleiteten Werthes eine vortreffliche.



Berechnet man das molekulare Brechungsvermögen des Säureäthers unter Einführung des constanten Werthes 4.86 für die Atomrefraktion des Kohlenstoffs, während bei den beiden Sauerstoffatomen die verschiedene Bindungsweise und Atomrefraktion in Rücksicht gezogen wird, so ergibt sich das früher von mir mit  $R_A$  bezeichnete Refraktionsäquivalent:

$$\begin{aligned} C_6 &= 6 \cdot 4.86 = 29.16 \\ H_{10} &= 10 \cdot 1.29 = 12.90 \\ O' &= 1 \cdot 2.71 = 2.71 \\ O'' &= 1 \cdot 3.29 = 3.29 \\ \hline R_A(C_6H_{10}O'O'') &= 48.06 \end{aligned}$$

Es wurde demnach

$$\begin{array}{rcl} \text{gefunden } P\left(\frac{A-1}{d^{20}_d}\right) & & 50.45 \\ \text{berechnet } R_A & & 48.06 \\ \text{beobachtete Differenz} & & + 2.39. \end{array}$$

Das Refraktionsincrement, welches sich hier für den Crotonsäureäther ergibt, stimmt also mit dem vor einigen Jahren von mir erhaltenen Mittelwerthe von 2 Einheiten für die sogenannte Kohlenstoffdoppelbindung (die Gruppe  $\begin{array}{c} C \cdots \cdots C \\ | \qquad \qquad | \end{array}$ ) sehr gut überein.

Aus der beobachteten Molekularbrechung des Aethylcrotonats lässt sich diejenige der Crotonsäure selbst, im flüssigen Zustande, durch Subtraktion des Brechungsäquivalentes von  $C_2H_4$  unmittelbar ableiten:

$$\begin{array}{l} \text{Molekularrefraktion } P\left(\frac{A-1}{d}\right) \\ \text{des Aethylcrotonats, } C_6H_{10}O_2, \text{ beobachtet } \dots\dots\dots 50.45 \\ \text{Refraktionsäquivalent } m_A \\ \text{der Gruppe } \dots C_2H_4 \dots = 2 \cdot 4.86 + 4 \cdot 1.29 = 14.88 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \text{Molekularrefraktion } P\left(\frac{A-1}{d}\right) \\ \text{der flüssigen Crotonsäure } C_4H_6O_2 \dots\dots\dots 35.57. \\ \text{Für die isomere Methacrylsäure hatte ich früher}^1) \text{ gefunden} \\ P\left(\frac{A-1}{d}\right) \dots\dots\dots 35.07. \end{array}$$

Man sieht also, dass die sehr verschiedene Atomgruppierung der beiden Isomeren



auf die Molekularrefraktion dieser Körper von keinem, oder doch nur von ganz untergeordnetem Einfluss sein kann.

<sup>1)</sup> loco citato.

Mit den kürzlich von Hrn. Gladstone<sup>1)</sup> untersuchten Methyl- und Aethyläthern der Citracon- und Mesaconsäure ist nunmehr durch 3 Paare isomerer Körper bestätigt, dass die Molekularrefraktion derselben bei gleicher Beanspruchung der Affinität identisch ist, selbst in dem Falle, wenn diese Substanzen zu den sogenannten eigentlichen ungesättigten Verbindungen gehören, d. h. die Gruppe  $\begin{array}{c} \text{C} \dots \text{C} \\ | \qquad | \end{array}$  enthalten. In der Fettreihe und an den Körpern, in denen die Carbonylgruppe  $\begin{array}{c} \text{C} \dots \text{O} \\ | \qquad | \end{array}$  vorkommt, habe ich diese Thatsache schon vor längerer Zeit nachgewiesen<sup>2)</sup>.

Es gewährt einiges Interesse die physikalischen Constanten der ungesättigten Verbindungen mit denjenigen der ihnen entsprechenden wasserstoffreicheren Körper zu vergleichen. Die der Methacrylsäure gegenüberzustellende Isobuttersäure ist schon früher von mir und der dem Crotonsäureäther entsprechende Buttersäureäther von Landolt untersucht worden. Ich stelle die Resultate in folgender Tabelle zusammen:

		$d_4^{20}$	$\mu_a$	$\mu_D$	$\mu_\beta$	$\mu_\gamma$	A	B	$\frac{A-1}{d_4^{20}}$	$P\left(\frac{A-1}{d_4^{20}}\right)$	$M_A$
Isobutter- säure . .	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	0.9490	1.3909	1.3930	1.3979	1.4017	1.3826	0.3597	0.4031	35.48	35.76
Methacryl- säure . .	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$	1.0158	1.4282	1.4314	1.4396	1.4464	1.4140	0.6101	0.4078	35.07	35.18
Aethylbu- tyrat . .	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	0.8892	1.3940	—	1.4007	1.4046	1.3858	0.3531	0.4339	50.33	50.64
Aethylcro- tonat . .	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$	0.9237	1.4219	1.4250	1.4324	1.4387	1.4088	0.5642	0.4426	50.45	50.06

Vergleicht man die Constanten der „ungesättigten Verbindungen“ mit denjenigen der um 2 Wasserstoffatome reicheren Körper, so ergibt sich ein Wachsthum aller Werthe mit Ausnahme der Molekularrefraktion. Sowohl die Dichte, als auch alle Brechungsindices und ebenso der Refraktionscoefficient A nehmen durch die Wasserstoffentziehung erheblich zu. Noch viel intensiver ist die Zunahme der Dispersion, welche durch die Bildung der ungesättigten Gruppe  $\begin{array}{c} \text{C} \dots \text{C} \\ | \qquad | \end{array}$  fast verdoppelt wird. Das spezifische Brechungsvermögen

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 2544.

<sup>2)</sup> a. a. O. XIII, 1523; vergl. auch meine erste Mittheilung in diesem Hefte.



der um 2 Wasserstoffatome differirenden Substanzen ist annähernd gleich, doch besitzt der ungesättigte Körper in beiden Fällen ein, wenn auch nur wenig, grösseres Brechungsvermögen, was, wie ich schon früher nachgewiesen habe<sup>1)</sup>, allgemein stattfindet. — Während sich die theoretische Molekularrefraktion  $M_A$ , der Körper dieser Art, deren Zusammensetzung um 2 Wasserstoffatome differirt, um 0.58 Einheiten von einander unterscheidet, zeigen die beobachteten Werthe  $P \left( \frac{A-1}{d_{40}^{20}} \right)$  hier eine noch grössere Uebereinstimmung und sind nahezu identisch.

Lemberg, 20. December 1881.

**509. Paul Friedländer und Robert Henriques: Ueber Orthonitrobenzaldehyd.**

[Aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 17. December.)

Ueber die Darstellung und Eigenschaften des Orthonitrobenzaldehyds liegen in der Literatur bereits mehrfache Angaben vor. Nach Ch. Rudolph<sup>2)</sup> bildet sich derselbe neben Metanitrobenzaldehyd beim Nitriren von Bittermandelöl und ist in den Oelen enthalten, welche stets neben festem Metanitrobenzaldehyd auftreten. Es gelang ihm indessen nicht, denselben in reinem Zustande hieraus zu isoliren, und konnte der Nachweis seiner Existenz nur durch die Bildung von Orthonitrobenzoesäure geführt werden.

In glatter und quantitativer Weise ist dann die Verbindung zuerst von S. Gabriel und Rudolf Meyer<sup>3)</sup> durch Oxydation von Nitrosomethylorthonitrobenzol mittelst Chromsäurelösung erhalten. So wichtig und interessant diese Arbeit in theoretischer Hinsicht ist, so wenig eignet sich dieselbe wegen der schwierigen Darstellung der genannten Verbindung zur Darstellung des Aldehyds in grösseren Quantitäten und wir haben uns daher bemüht bei dem Interesse, welches dieser Körper als reaktionsfähiger Aldehyd und als Orthonitrossubstanz besitzt, eine bequemere Darstellungsmethode ausfindig zu machen. Zunächst untersuchten wir die Einwirkung von Salpetersäure auf Bittermandelöl unter verschiedenen Bedingungen, ohne hier wesentlich andere Resultate zu erhalten, als Rudolph. Unter allen

<sup>1)</sup> Liebig's Annalen 200, 204

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIII, 810.

<sup>3)</sup> Ibidem XIV, 823, 2332.

Umständen bildet sich neben festem Metanitrobenzaldehyd ein flüssiges Produkt, dessen Menge im Durchschnitt 20—25 pCt. des angewandten Bittermandelöls beträgt. Am glattesten verläuft die Nitrierung bei langsamem Eintragen von Benzaldehyd in eine abgekühlte Lösung von etwas mehr als der berechneten Menge Salpeter in concentrirter Schwefelsäure, wobei die Temperatur 30—35° nicht überschreiten darf. Man erhält leicht aus 100 g Bittermandelöl 100—105 g festen, nach einmaligem Umkrystallisiren aus Benzol und Ligroin vollständig reinen Metanitrobenzaldehyd, neben circa 25 g öliger Nitroverbindung, welche durch scharfes Abpressen des Rohproduktes von ersterem getrennt wird. Die Bildung von Orthonitrobenzoesäure bei vorsichtiger Oxydation mit Chromsäurelösung beweist das Vorhandensein von Orthonitrobenzaldehyd. Es ist uns jedoch in keiner Weise gelungen durch Destillation mit Wasserdämpfen, Behandlung mit Lösungsmitteln u. s. w. hieraus reinen Orthonitrobenzaldehyd zu erhalten. Auch eine Abscheidung desselben mittelst Bisulfidlösung wie es Ch. Rudolph (l. c.) vorschreibt ist nicht ausführbar, da sich Orthonitrobenzaldehyd leicht und vollständig in saurem schwefligsauren Natron löst (s. unten). In der That erstarrt das ölige Nitroprodukt beim Schütteln mit concentrirter Bisulfidlösung vollständig zu einem Brei von silberglänzenden Blättchen, die sich in Wasser vollständig unter Zurücklassung nur minimaler Mengen eines braunen Harzes lösen (0.2—0.3 g Harz aus 100 g  $C_7H_6O$ ). Wir bemerken hierbei, dass es uns ebensowenig gelungen ist das von Lippmann und Harlitzek<sup>1)</sup> erhaltene Nitrobenzoyl beim Nitriren von Benzaldehyd zu erhalten.

Es gelingt indessen leicht auf einem kleinen Umwege zu reinem Orthonitrobenzaldehyd zu gelangen. Bekanntlich bildet sich bei der vorsichtigen Oxydation von Zimmtsäure mit Kaliumpermanganat fast ausschliesslich Benzaldehyd<sup>2)</sup> und es war zu erwarten, dass bei Einwirkung desselben Oxydationsmittels auf die leicht rein und in grösseren Quantitäten darstellbare Orthonitrozimmtsäure sich reiner Orthonitrobenzaldehyd bilden würde.

Versetzt man eine alkalische Lösung von Orthonitrozimmtsäure mit Permanganatlösung, so tritt schon in der Kälte Ausscheidung von Braunstein ein und beim Erwärmen bemerkt man das Auftreten eines stechenden, bittermandelölartigen Geruchs. Nach dem Abfiltriren des Braunsteins erhält man den hierbei gebildeten Aldehyd durch Extrahiren der schwach angesäuerten Lösung mit Aether als hellgelbes, schnell krystallinisch erstarrendes Oel, welches durch einmaliges Umkrystallisiren aus verdünnter Essigsäure vollständig gereinigt werden

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 1463.

<sup>2)</sup> Richard Meyer und Albert Bauer, diese Berichte XIII, 1495.

kann. Bei der leichten Oxydirbarkeit des Aldehyds ist es nothwendig, die Oxydation in der Kälte und in sehr verdünnter Lösung ( $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  pCt.) auszuführen; ebenso ist es vortheilhaft nur das halbe Gewicht der Zimmtsäure an Permanganat zu verwenden, und die unangegriffene Zimmtsäure wieder zurückzugewinnen. Bei Einhaltung dieser Bedingungen erhält man 20—25 pCt. der angewandten Zimmtsäure an reinem Orthonitrobenzaldehyd. Durch Anwendung anderer Oxydationsmittel (Chromsäure, Eisenoxysalze, Salpetersäure u. s. w.) ist es uns nicht gelungen auch nur annähernd eben so gute Ausbeute zu erzielen.

Das Arbeiten mit grösseren Flüssigkeitsmengen sowie das Extrahiren derselben mit Aether machen indessen diese Methode, sobald es sich um Darstellung grösserer Quantitäten handelt, zu einer ziemlich unbequemen und wir haben daher versucht bei der Orthonitrozimmtsäure ein Verfahren anzuwenden, welches bereits mit Erfolg zur Darstellung von Paranitrobenzaldehyd aus Paranitrozimmtsäure benutzt worden ist.<sup>1)</sup> Dasselbe gründet sich auf die Bildung intermediärer Derivate der Paranitrozimmtsäure, welche einen Salpetersäurerest in der Seitenkette enthalten und in glatter Weise in Paranitrobenzaldehyd übergeführt werden können. Bei der leichteren Angreifbarkeit der Orthonitrozimmtsäure und des Orthonitrobenzaldehyds gegenüber den Paraverbindungen sind hierbei einige Modificationen nothwendig und haben wir bis jetzt folgendes Verfahren als das zweckmässigste gefunden.

Man löst Orthonitrozimmtsäureäther in rauchender Salpetersäure und trägt bei Vermeidung stärkerer Erwärmung einen Ueberschuss von salpetrigsaurem Natron ein. Nach mehrstündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur giesst man in Wasser und befreit das sich ausscheidende, hellgelbe Oel durch Waschen von anhaftender Salpetersäure. Destillirt man dasselbe mit Wasserdampf unter zeitweiligem Zusatz von Soda zur Neutralisation von sich bildender Salpetersäure, so gehen in reichlicher Menge Oeltropfen über, welche nach kurzer Zeit zu langen Nadeln von reinem Orthonitrobenzaldehyd erstarren. Aus der wässrigen Lösung lassen sich durch Extraktion mit Aether weitere Mengen gewinnen. Die Ausbeute beträgt 25 pCt. des angewandten Zimmtsäureäthers.

Der nach einer dieser Methoden dargestellte Orthonitrobenzaldehyd besitzt im Wesentlichen die von S. Gabriel und R. Meyer (loc. cit.) angegebenen Eigenschaften. Er schmilzt bei 46° (S. G. und R. M. 43.5—44.5°) und destillirt bei vorsichtigem Erhitzen unzer setzt. Er ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig und besitzt einen

<sup>1)</sup> P. Friedländer, diese Berichte XIV, 2575.

charakteristischen, in der Kälte an Bittermandelöl erinnernden, in der Wärme äusserst stechenden Geruch. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln löst er sich leicht, weniger in Wasser, aus dem er in centimeterlangen, schwach hellgelben Nadeln krystallisirt. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Berechnet für $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} COH \\ NO_2 \end{matrix}$		Gefunden
C	55.63	55.57 pCt.
H	3.31	3.20 -

Von saurem schwefligsauren Natron wird der Aldehyd leicht gelöst und bildet damit eine in glänzenden Blättchen krystallisirende, in Wasser leicht lösliche Verbindung. Bei vorsichtiger Oxydation mit Chromsäuremischung erhält man glatt Orthonitrobenzoësäure, welche nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser bei  $148^\circ$  schmolz und bei der Verbrennung folgende Zahlen lieferte:

Berechnet für $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} COOH \\ NO_2 \end{matrix}$		Gefunden
C	50.30	50.43 pCt.
H	2.99	3.16 -

Concentrirte wässrige Natronlauge greift den Aldehyd schon in der Kälte schnell an. Die Masse erstarrt zu einem Krystallbrei und nach dem Verdünnen mit Wasser lässt sich durch Aether Orthonitrobenzylalkohol extrahiren, während Orthonitrobenzoësäure in Lösung bleibt. Die Reaction verläuft ebenso glatt wie bei unnitrirem Benzaldehyd unter denselben Bedingungen.<sup>1)</sup> Der so gewonnene Orthonitrobenzylalkohol bildet schwach gelblich gefärbte Nadeln vom Schmelzpunkt  $74^\circ$ , die sich in den meisten Lösungsmitteln leicht, schwieriger in Wasser auflösen. Eine warme Lösung in verdünntem Alkohol erstarrt beim Erkalten zu einem Brei von haarfeinen Nadeln.

Berechnet für $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} CH_2OH \\ NO_2 \end{matrix}$		Gefunden
C	54.90	54.51 pCt.
H	5.57	5.63 -

Die Verbindung ist bereits von M. Jaffé<sup>2)</sup> als Oxydationsprodukt des Orthonitrotoluols beim Durchgang durch den thierischen Organismus entdeckt und beschrieben. Seine Angaben stimmen mit unseren Beobachtungen vollständig überein.

Bei der Reduktion des Orthonitrobenzaldehyds mit Zinn und Eisessig erhielt Rudolph (l. c.) eine Base von der Zusammensetzung  $C_7H_5N$ . Wir haben die Reduktion mit reinem Material wiederholt und hierbei ein mit Wasserdämpfen leicht flüchtiges Oel von schwach

<sup>1)</sup> Rudolf Meyer, diese Berichte XIV, 2394.

<sup>2)</sup> Zeitschrift. für physiol. Chemie II, 47.

basischen Eigenschaften erhalten. Dasselbe löst sich in concentrirter Salzsäure, wird aber schon durch Wasser wieder ausgefällt und verbindet sich in saurer Lösung mit Platinchlorid zu einem leicht zersetzlichen Doppelsalz. Da Hr. Ch. Rudolph nach einer freundlichen Mittheilung nicht beabsichtigt die Verbindung weiter zu untersuchen, haben wir das Studium dieser interessanten Reaction unternommen und hoffen bald weitere Mittheilungen darüber machen zu können.

510. Georg Friese: Notiz über das weinsaure und das salicylsaure Chinolin.

[Mittheilung aus dem Laboratorium von A. Bernthsen, Heidelberg.]

(Eingegangen am 17. December.)

Die HH. Hofmann und Schötensack in Ludwigshafen bringen seit Kurzem ein als „Chinolinum tartaricum“ bezeichnetes, synthetisch dargestelltes weinsaures Chinolin auf Grund seiner fiebertreibenden Wirkungen<sup>1)</sup> in grösseren Mengen auf den Markt. Dem Wunsche der genannten Herren entsprechend, habe ich auf Veranlassung des Hrn. Bernthsen die Zusammensetzung des Salzes ermittelt und theile, weil die erwartete einfache Formel (1 Molekül Säure + 1 oder 2 Moleküle Base) sich nicht bestätigt fand, das Ergebniss kurz mit.

Das durch wiederholtes Krystallisiren aus Alkohol gereinigte Salz bildet grosse, anscheinend rhombische, flache Nadeln, die nach Chinolin riechen und unter dem Mikroskop völlig einheitlich erscheinen. Es enthält kein Krystallwasser; bei der Veraschung hinterlässt es, wie die Analyse zeigt, nur minimalen Rückstand und schmilzt bei etwa 125° (eine scharfe Bestimmung ist nicht möglich, weil das Salz schon vorher unter Chinolinaustritt erweicht).

Eine Weinsäurebestimmung<sup>2)</sup> ergab 61.05 pCt.  $C_7H_6O_6$  (0.2460 g Calciumoxyd auf 1.0788 g Salz).

Es berechnet sich für  $2C_9H_7N + C_4H_6O_6$  . . . 36.76 pCt.  $C_4H_6O_6$ , für  $C_9H_7N + C_4H_6O_6$  . . . 53.76 pCt. Säure; dagegen weist das Resultat auf die Formel:  $3C_9H_7N + 4C_4H_6O_6$ , welche 60.80 pCt.  $C_4H_6O_6$  verlangt.

<sup>1)</sup> Siehe J. Donath, diese Berichte XIV, 178 und 1769.

<sup>2)</sup> Die wässrige Lösung des Salzes wurde mit Ammoniak versetzt und kochend mit Chlorcalcium gefällt unter starkem Rühren. Nach 3 tägigem Stehen wurde der in Blättchen krystallisirte weinsaure Kalk kalt filtrirt und als Calciumoxyd bestimmt.

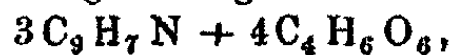
Die Verbrennungen ergaben folgende Zahlen:

	I	II	III <sup>3)</sup>	IV <sup>3)</sup>	V <sup>3)</sup>
C	52.00	52.18	51.68	52.83	51.99 pCt.
H	6.55 <sup>1)</sup>	— <sup>2)</sup>	4.99	5.44	4.61 -

	Berechnet		
	a	b	c
C	64.71	55.91	52.28 pCt.
H	4.90	4.66	4.56 -

(a = 2 Base + 1 Säure, b = 1 Base + 1 Säure, c = 3 Base + 4 Säure.)

Auch die Verbrennung bestätigte also die Formel:



welche, angesichts der Einheitlichkeit des vorliegenden Salzes, nicht wohl durch einen Gehalt von 15.2 pCt. freier Weinsäure im sauren weinsauren Chinolin erklärt werden kann.

Bei dieser Gelegenheit wurden einige weitere Beobachtungen gemacht, die hier eine Stelle finden mögen.

Der Siedepunkt des aus dem Salz durch Natriumcarbonat abgeschiedenen, mit Wasser destillirten, dann dreimal mit festem Natriumhydroxyd getrockneten und schliesslich rektificirten Chinolins, von welchem 200 g zwischen 232 $\frac{1}{2}$ ° und 233° des gerade benutzten Thermometers, der Rest von 100 g bis 233 $\frac{1}{2}$ ° übergang, und welches vollkommen farblos war, fand sich uncorrectirt zu 230.3° und 233.9° (Geissler'sches Thermometer bis 70° und b bis 175° im Dampf), woraus sich der correctirte Siedepunkt zu 235.65° ergibt (n = 160, T - t = 210; n<sub>1</sub> = 59 und T<sub>1</sub> - t = 214).

Zur Erkennung des Chinolins eignet sich besonders das schwerlösliche, schön krystallisirende Chromat.

Bei der trocknen Destillation des Chinolinum tartaricum spaltet sich Kohlensäure ab, dabei geht alles Chinolin unverändert neben einer organischen Säure über; diese scheint nicht Brenztrauben- oder Brenzweinsäure zu sein. Sie bildet ein in prächtigen seidenglänzenden, zolllangen Nadeln krystallisirendes, ziemlich lichtempfindliches Silber-salz, welches schon unter 100° schmilzt und beim weiteren Erhitzen explodirt. Seine Untersuchung ist noch nicht abgeschlossen.

Das salicylsaure Chinolin derselben Firma erscheint als wenig krystallisirtes, etwas röthlichgrau gefärbtes Pulver; seine Verbrennung deutet auf die normale Zusammensetzung: C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N + C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>: gefunden 71.29 pCt. C, 5.57 pCt. H; berechnet 71.91 pCt. C, 4.87 pCt. H.

<sup>1)</sup> Feuchtigkeit des Kupferoxyds nachweisbar.

<sup>2)</sup> Ging verloren.

<sup>3)</sup> Neue Darstellung.

## 511. E. Jahns: Ueber Galangin und Alpinin.

(Eingegangen am 19. December.)

Die Galangawurzel enthält, wie ich kürzlich (diese Berichte XIV, 2385) mitgetheilt habe, mehrere krystallisirbare gelbe Farbstoffe, die früher unter dem Namen Kämpferid zusammengefasst, als Kämpferid, Galangin und Alpinin unterschieden wurden. Ueber die Darstellung dieser Körper und ihre Trennung von einander ist bereits kurz berichtet, ebenso über die Eigenschaften und das Verhalten des Kämpferids und einiger seiner Verbindungen. Das Galangin wurde vom Alpinin durch Krystallisation aus absolutem Alkohol, in dem das letztere leichter löslich ist, getrennt und war durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol rein und von constantem Schmelzpunkt zu erhalten.

Das Galangin,  $C_{15}H_{10}O_5$ , krystallisirt aus absolutem Alkohol in hellgelben schmalen, sechsseitigen Tafeln, oder bei langsamer Abscheidung in flachen Säulen, die  $\frac{1}{2}$  Moleküle Krystallalkohol enthalten und an der Luft durch Verwittern bald trübe und undurchsichtig werden. Aus verdünntem, 60—80 procentigen Weingeist krystallisirt es mit 1 Molekül Wasser in gelblichweissen, luftbeständigen Nadeln. Es schmilzt bei 214—215° und ist, vorsichtig stärker erhitzt, zum Theil unzersetzt sublimirbar. In Wasser ist es fast unlöslich, leicht löslich in Aether, ferner in 68 Theilen kaltem 90 procentigen und in 34 Theilen absolutem Alkohol (als  $C_{15}H_{10}O_5 + H_2O$  berechnet), schwer löslich in Benzol, wenig in siedendem Chloroform. In seinen Reaktionen verhält sich das Galangin dem Kämpferid sehr ähnlich. Es löst sich ebenfalls mit gelber Farbe in Alkalien, in geringem Maasse und ohne Kohlensäure auszutreiben auch in Natriumcarbonatlösung, theilt mit dem Kämpferid ferner die grüne Eisenchloridreaktion, die Fällbarkeit durch Bleiacetat, sowie das Reducirungsvermögen für Silber- und alkalische Kupferlösung. Dagegen unterscheiden sich beide Körper durch ihr abweichendes Verhalten gegen Schwefelsäure. Reine concentrirte Säure löst beide mit gelber Farbe, beim Kämpferid fluorescirt diese Lösung, beim Galangin nicht; rauchende Schwefelsäure nimmt das Kämpferid mit grüner <sup>1)</sup> respektive rother, Galangin mit sich nicht verändernder gelber Farbe auf. Das Galangin ist ebenso wenig wie das Kämpferid glycosidischer Natur.

Der Krystallalkohol entweicht bei 100—110° (gefunden 7.6 bis 7.95 pCt., berechnet 7.81 pCt.). Zum Nachweis desselben wurde das Alkoholat in einem Destillirkölbchen erhitzt, wobei in der Vorlage einige Tropfen einer die Jodoformreaktion gebenden und an

<sup>1)</sup> Durch einen Druckfehler steht in der früheren Mittheilung grau statt grün.

ihren Eigenschaften leicht als Alkohol zu erkennenden Flüssigkeit aufgefangen wurden.

Das Galanginhydrat verliert sein Krystallwasser bei 130—140°. Gefunden wurden bei zwei Versuchen 6.43 und 6.42 pCt. Wasser (berechnet 6.25 pCt.).

Bei der Analyse des getrockneten Galangins wurden folgende Resultate erhalten:

	Gefunden		Berechnet für $C_{15}H_{10}O_5$
	I	II	
C	66.41	66.34	66.66 pCt.
H	3.82	3.85	3.7 -

Mit Basen bildet das Galangin Verbindungen, welche denen des Kämpferids sehr ähnlich sind und auf die gleiche Weise wie jene erhalten werden können. Dargestellt wurden eine Blei-, Baryt- und Kalkverbindung, von denen jedoch nur die erstere analysirt ist.

Die Bleiverbindung,  $C_{15}H_8O_5Pb$ , wird durch Fällung einer heissen alkoholischen Galanginlösung mit einer alkoholischen Lösung von neutralem Bleiacetat als amorpher, orangegelber Niederschlag erhalten. Zur Analyse wurde derselbe bei 120—130° getrocknet.

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_8O_5Pb$
C	37.6	37.89 pCt.
H	1.99	1.69 -
Pb	43.33	43.85 -

Beim Fällen aus kalten Lösungen ist der Bleiniederschlag nicht homogen, sondern enthält zugleich eine, wahrscheinlich bleiärmere, hellgelbe Verbindung, die sich erst allmählich aus der Flüssigkeit abscheidet.

Triacetylgalangin,  $C_{15}H_7O_5(C_2H_3O)_3$ , wurde durch Kochen gleicher Theile getrockneten Galangins und wasserfreien Natriumacetates mit einem Ueberschusse Essigsäureanhydrid dargestellt. Auf Zusatz von Wasser schied sich das gebildete Acetat ab, das nach dem Auswaschen und vollständigen Trocknen durch mehrmalige Krystallisation aus absolutem Alkohol gereinigt wurde. Weniger gut krystallisirte es aus wasserhaltigem Weingeist. Es bildet farblose Nadeln, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist und schmilzt bei 140—142°. In kalter, verdünnter Kalilauge ist es unlöslich und färbt diese nicht, erst nach einiger Zeit findet Einwirkung und Gelbfärbung statt. Die Analyse der bei 110—120° getrockneten Substanz gab folgende Zahlen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{15}H_7O_5(C_2H_3O)_3$
	I	II	
C	63.62	63.66	63.63 pCt.
H	4.26	4.23	4.04 -



Hiermit übereinstimmende und gleichfalls für ein Triacetat entscheidende Resultate lieferte der Versuch, die Anzahl der eingetretenen Acetylgruppen direkt zu bestimmen. Die Verbindung wurde durch Kochen mit Zehntelnormal-Kalilauge zerlegt, die Flüssigkeit mit Zehntelnormal-Schwefelsäure genau neutralisirt und das hierdurch gefällte Galangin nach dem Trocknen bei 130° gewogen. Es besass den unveränderten Schmelzpunkt der reinen Substanz (214—215°), wurde aber in etwas geringerer Menge erhalten, als die Rechnung verlangt:

	Gefunden	Berechnet	
		für 2 Acetyls	für 3 Acetyls
Acetyl	32.11	24.29	32.57 pCt.
Galangin	66.24	76.27	68.18 -

Aus diesen Versuchen ist auf die Anwesenheit von drei Hydroxylgruppen im Galangin zu schliessen.

Dibromgalangin,  $C_{15}H_8Br_2O_5$ , scheidet sich auf Zutropfen von 1 Theil Brom zu einer Lösung von 2 Theilen Galangin in Eisessig in gelben Nadeln aus. Das Bromid ist in Wasser unlöslich, schwer löslich in Weingeist und scheint nicht ohne Zersetzung schmelzbar zu sein. Von Kalilauge wird es leicht mit gelber Farbe gelöst. Gefunden wurden 36.76 pCt. Brom (berechnet 37.28 pCt.).

Ganz analog dem Kämpferid bildet auch das Galangin ein leichter lösliches, höher bromirtes Produkt.

Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf das in alkalischer Lösung befindliche Galangin entsteht aus letzterem ein durch Säuren fällbarer rother Farbstoff, der nicht krystallisirt erhalten werden konnte.

Durch Salpetersäure von 1.18 specifischem Gewicht wird das Galangin, ebenso wie das Kämpferid, beim Erwärmen leicht oxydirt und gelöst. Die anfänglich gelbrothe Flüssigkeit wurde bei fortgesetztem Erhitzen und schliesslichem Kochen heller und hatte nach Beendigung der Oxydation eine blassgelbe Farbe angenommen. Beim Erkalten krystallisirte eine Säure aus, welche sich bei weiterer Untersuchung als identisch mit Benzoësäure erwies. Neben Spuren eines gelben Körpers war ausserdem Oxalsäure gebildet.

Von schmelzendem Aetzkali wird das Galangin schwieriger als das Kämpferid und erst bei höherer Temperatur angegriffen. Unter den Schmelzprodukten wurden Benzoësäure und Oxalsäure bestimmt nachgewiesen, nicht ganz sicher Essigsäure, zweifelhaft blieb die Natur eines phenolartigen Körpers, der mit Eisenchlorid eine schmutzig violette Farbenreaktion gab. Wegen Mangel an Material konnte der Schmelzversuch nur mit sehr wenig Substanz angestellt werden und es musste daher auf eine eingehendere Untersuchung der entstandenen Produkte verzichtet werden.

Erhebliche Schwierigkeit machte die Reindarstellung des Alpinins. Vielfache Versuche, das bereits früher erwähnte, bei 180—190° schmelzende alpininhaltige Gemenge weiter in seine Bestandtheile zu zerlegen, scheiterten grösstentheils an den nahezu gleichen Löslichkeitsverhältnissen der hier vorliegenden Körper, die zudem isomorph zu sein schienen. Am besten gelang fraktionirte Krystallisation aus 70—80 procentigem Weingeist, bei der eine kleine Menge Alpinin in hellgelben Nadeln vom Schmelzpunkte 172—174° erhalten wurde, daneben unentwirrbare Gemenge von unregelmässigem Schmelzpunkt (180—190°), die möglicherweise noch andere, von den bisher beschriebenen verschiedene Farbstoffe enthielten. Auch bei fortgesetztem Umkrystallisiren war das Alpinin nicht von ganz constantem Schmelzpunkt zu erhalten, doch schwankte derselbe immerhin nur um 1—2 Grade, woraus zu schliessen war, dass die Substanz vom Zustand völliger Reinheit nicht ganz weit entfernt sein konnte.

Das Alpinin gleicht, abgesehen von dem niedrigeren Schmelzpunkte und der leichteren Löslichkeit, in seinen Eigenschaften und Reaktionen durchaus dem Kämpferid und verhält sich namentlich gegen gewöhnliche und rauchende Schwefelsäure ganz wie dieses. Es enthält ebenfalls 1 Molekül Krystallwasser, das bei 130—140° entweicht. Die Analyse der bei dieser Temperatur getrockneten Substanz gab folgende, am besten für die Formel  $C_{17}H_{12}O_6$  stimmende Zahlen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{17}H_{12}O_6$
	I	II	
C	65.45	65.46	65.38 pCt.
H	4.06	3.95	3.84 -

Eine Controlirung dieser Formel durch Untersuchung von Verbindungen des Alpinins war bei der geringen Menge Substanz, welche zur Verfügung stand, nicht ausführbar.

Die gelben Farbstoffe der Galangawurzel, deren Reihe, wie bereits angedeutet, mit den beschriebenen drei Körpern wohl noch nicht erschöpft sein dürfte, stehen zu einander in offenbar naher Beziehung. Diese klarzustellen, muss späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben, denn die mitgetheilten Versuche, in erster Linie auf die Ermittlung der Zusammensetzung und die Begründung der aufgestellten Formeln gerichtet, haben in jener Hinsicht nur wenige Anhaltspunkte ergeben. Dahin gehört das Verhalten des Kämpferids und des Galangins bei der Oxydation mit Salpetersäure, bei der das erstere Anissäure, das letztere Benzoësäure liefert. In der That weisen die empirischen Formeln des Kämpferids,  $C_{16}H_{12}O_6$ , und des Galangins,  $C_{15}H_{10}O_5$ , ebendieselbe Zusammensetzungsdifferenz auf, wie jene Säuren, das Kämpferid enthält die Methoxylgruppe an Stelle eines Wasserstoff-

atomes im Galangin. Das Auftreten von Phenolen beim Schmelzen mit Aetzkali, deren nähere Charakterisirung allerdings noch aussteht, lässt es ferner als möglich erscheinen, dass die in Rede stehenden Farbstoffe neben den Säureresten  $C_6H_5$ ,  $C$  — resp.  $C_6H_4$ ,  $OCH_3$ ,  $C$  — zugleich Phenolreste, in irgend einer Weise mit jenen verknüpft, enthalten. Vielleicht ist eine ketonartige Bindung, wie sie von Hlasiwetz für das in mancher Beziehung ähnliche Gentisin nachgewiesen ist, anzunehmen.

512. F. Wunderlich: Trennung des in Gesteinen vorhandenen Quarzes von Silicat Kieselsäure.

(Eingegangen am 10. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In meiner Dissertation „Beiträge zur Kenntniss der Kieselschiefer, Adinolen und Wetzschiefer des nordwestlichen Oberharzes“<sup>1)</sup> wird bei Erörterung der Frage, ob es überhaupt möglich sei, in einem Gestein die als Quarz vorhandene Kieselsäure von der als Silicat vorhandenen, also chemisch gebundenen Kieselsäure zu trennen, auch der von E. Laufer angegebenen Methode gedacht.

Letzterer hatte (diese Berichte XI, 60) saures Ammonnatriumphosphat als geeignetes Mittel empfohlen. Meinen, an reinem Bergkrystall, Orthoklas, Oligoklas und Kieselschiefer vorgenommenen Versuchen zufolge hatte sich hingegen jenes Salz für erwähnten Zweck als unbrauchbar erwiesen.

Auf eine Zuschrift des Hrn. E. Laufer hin erkenne ich selbstredend unbedenklich an, dass er selbst bereits in demselben Jahrgange dieser Zeitschrift S. 935 durch direkt an Bergkrystall vorgenommene Versuche die Unzulänglichkeit jener Methode dargethan, muss aber ausdrücklich constatiren, dass der chemische Theil meiner Arbeit zu Anfang des betreffenden Jahres bereits fertiggestellt und die spätere Notiz Laufer's mir völlig unbekannt war, — ich hätte mir ja eonst die eigenen direkten Versuche mit Phosphorsalz gänzlich ersparen können.

Dampfförmige Salzsäure, concentrirte Schwefelsäure, Monokaliumsulfat, Borsäure, Phosphorsäure und Phosphorsalz sind demnach zur Trennung des Quarzes von chemisch gebundener Kieselsäure ungeeignet. Natürlich handelt es sich hier nicht nur um die Trennung

<sup>1)</sup> Abdruck aus den Mittheil. des brandenburg. und hannov. Vereins Maja zu Clausthal, Neue Folge, Heft II.

von als lösliches Silicat, sondern auch von der als unlösliches Silicat vorhandenen Kieselsäure.

Calcinierte Borsäure führte sogar, in hinreichender Menge angewendet, von völlig reinem, zerriebenen Bergkrystall 98.747 pCt. in die lösliche Modification über, ein Umstand, der darauf hindeutet, dass man es hier mit einer ähnlichen Verbindung zu thun hat, wie es beispielsweise mit der Kieselsäure-Wolframsäure und der Phosphorsäure-Wolframsäure der Fall ist.

513. O. Doebner und W. v. Miller: Ueber eine dem Chinolin homologe Base.

Seit geraumer Zeit ist auf synthetischem Wege der Nachweis geliefert, dass eine erhebliche Zahl von Basen vom Anilin durch Eintritt der Radicale einatomiger Alkohole in den Benzolkern abstammt. In neuester Zeit ist über eine andere Gruppe von im Steinkohlentheer enthaltenen Basen, das Chinolin und seine Homologen, durch die schöne *Seraup'sche* Synthese des Chinolins unerwartetes Licht verbreitet worden, insofern der Ursprung dieser Basen auf eine Verbindung des Anilins und seiner Homologen mit dem Radical eines dreiatomigen Alkohols, des Glycerins, zurückgeführt wurde. Angesichts der relativ beträchtlichen Menge, in welcher die Radicale zweiatomiger Alkohole in Form des Aethylens und der ihm homologen Kohlenwasserstoffe unter den Produkten der Destillation der Kohle auftreten, drängt sich die Vermuthung auf, dass im Steinkohlentheer auch Basen vorhanden seien, die der Verknüpfung der Radicale zweiatomiger Alkohole mit dem Anilin ihre Entstehung verdanken. Es ist ferner nicht undenkbar, dass solche Basen auf dem Wege der Synthese aus Anilin und zweiatomigen Alkoholen in ähnlicher Weise sich erzeugen lassen möchten wie die Homologen des Anilins ausgehend von einatomigen Alkoholen<sup>1)</sup>, oder wie andererseits das Chinolin mittelst eines dreiatomigen Alkohols, des Glycerins. Von diesem Gesichtspunkte aus sind die folgenden Versuche über die Einwirkung des Glycols, des einfachsten Vertreters der zweiatomigen Alkohole, auf Anilin ausgeführt worden.

Die Wirkung der Halogenverbindungen zweiatomiger Alkohole, speciell des Aethylenbromids auf Anilin, ist bekanntlich zuerst von *A. W. Hofmann*<sup>2)</sup> studirt worden. Nach diesen Untersuchungen nehmen stets zwei Moleküle Anilin an der Reaction Theil, indem

<sup>1)</sup> *A. W. Hofmann*, diese Berichte V, 704 und 720; VII, 526. *A. Studer*, diese Berichte XIV, 1472, 2186.

<sup>2)</sup> *A. W. Hofmann*, Jahresber. 1858, 352; 1859, 387.

sich Aethylendiphenyldiamin und Diäthylendiphenyldiamin bilden. Eine Reihe isomerer Basen, das Aethylidendiphenyldiamin und Diäthylidendiphenyldiamin, hat H. Schiff<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Acetaldehyd auf Anilin und später aus Aethylidenchlorid und Anilin<sup>2)</sup> gewonnen. Derselbe Chemiker hat die Verbindungen kohlenstoffreicherer Aldehyde mit Anilin untersucht, während die entsprechende Verbindung der Methylenreihe, das Methyldiphenyldiamin von Julie Lermontoff<sup>3)</sup>, mittelst Methylenjodid dargestellt wurde. Die Wechselwirkung des Aethylenoxyds mit Anilin wurde von Demole<sup>4)</sup> untersucht; sie verläuft analog der Bildung der Würtz'schen Oxyäthylenbasen unter Erzeugung von Oxyäthylenanilin.

Bei allen den erwähnten Combinationen des Anilins mit zweiwerthigen Radicalen tritt nur der Ammoniakrest des Anilins in den Bereich der Reaction, während der Benzolkern des Anilins nicht afficirt wird.

Der Eintritt zweiwerthiger Radicale der Fettreihe in den Kern des Anilins ist bis jetzt nur bei tertiären, vom Anilin abstammenden Basen beobachtet worden; so hat u. a. der Eine von uns<sup>5)</sup> die Verbindungen des Methylenjodids und Acetons mit Dimethylanilin beschrieben.

Die Möglichkeit lag vor, dass ein Eingriff zweiatomiger Radicale in den Kern des Anilins unter Mitwirkung der entsprechenden Nitroverbindung, des Nitrobenzols und Schwefelsäure erfolgen könne. Bis jetzt ist allerdings diese eigenthümliche Reaction nur für das Glycerin nachgewiesen worden, welches auf Nitroalizarin wirkend nach Graebe Alizarinblau erzeugt, und mittelst dessen, ausgehend vom Anilin resp. Nitrobenzol und ihren Derivaten, die erfolgreichen Synthesen des Chinolins und seiner Abkömmlinge von Scaup ausgeführt wurden.

Der Versuch hat nun ergeben, dass nicht nur der einfachste zweiatomige Alkohol, der Aethylenalkohol, sondern auch Aldehyd beim Erhitzen mit Nitrobenzol, Anilin und Schwefelsäure ganz ähnlich reagiren wie das Glycerin, indem ihre Einwirkung gleichzeitig auf den Kern und die Amidogruppe des Anilins sich erstreckt.

#### Einwirkung des Aethylenalkohols auf Anilin, Nitrobenzol und Schwefelsäure.

Die Reaction geht am besten unter ähnlichen Bedingungen vor sich, wie sie Scaup für die Darstellung des Chinolins angiebt. Am geeignetsten erwiesen sich folgende Verhältnisse:

<sup>1)</sup> H. Schiff, Ann. Chem. Pharm. Suppl. 8, 844.

<sup>2)</sup> H. Schiff, Ann. Chem. Pharm. Bd. 181, 118.

<sup>3)</sup> J. Lermontoff, diese Berichte VII, 1253.

<sup>4)</sup> Demole, Ann. Chem. Pharm. Bd. 178, S. 127.

<sup>5)</sup> O. Doebner, diese Berichte XII, 810.



Die Platinbestimmungen gehören verschiedenen Präparaten an. Vom Platinsalz des Chinolins unterscheidet sich das beschriebene Salz prägnant sowohl in der Zusammensetzung als in seinen Eigenschaften, was durch einen direkten Vergleich bestätigt wurde. Das Chinolinplatinsalz enthält 29.51 pCt. Platin (gefunden 29.50 pCt.), ist in heissem Wasser weit leichter löslich als das Platinsalz der neuen Base und krystallisirt in hellgelben dünnen Nadeln, während das andere Salz in orangerothern Prismen krystallisirt.

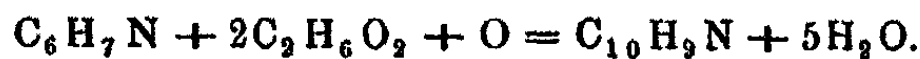
Die Stickstoffbestimmungen der freien Base bestätigten die Formel  $C_{10}H_9N$ .

	Berechnet		Gefunden		
			I	II	III
$C_{10}$	120	83.92	—	—	—
$H_9$	9	6.29	—	—	—
$N$	14	9.79	9.72	10.11	10.32
	143	100.00			

Die Base stellt im reinen Zustande ein farbloses lichtbrechendes Liquidum von schwachem an Chinolin erinnernden Geruch dar, welcher intensiv beim Verdampfen der Base hervortritt. Der Siedepunkt liegt wie schon erwähnt bei  $238 - 239^\circ$ .

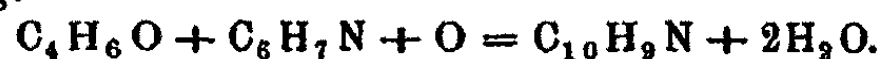
Die Salze der Base sind meist sehr leicht in Wasser löslich, so das Chlorhydrat, Nitrat, Sulfat, besonders schön krystallisirt das chromsaure Salz aus heissem Wasser. Goldchlorid fällt aus der wässerigen Lösung des Chlorhydrats das Goldsalz in gelben Krystallen. Ueber die Salze und die Umwandlungsprodukte der Base werden wir später berichten.

Der Bildungsprocess der Base  $C_{10}H_9N$  aus Anilin und Aethylenalkohol findet, rein empirisch betrachtet, in der Gleichung seinen Ausdruck:



Das in der Gleichung fungirende Sauerstoffatom wird offenbar vom Nitrobenzol geliefert.

Die empirische Formel  $C_{10}H_9N$  ergiebt zunächst, dass nicht ein Molekül Aethylenalkohol, sondern ein vier Kohlenstoffatome enthaltender Complex in das Anilinmolekül eingegriffen hat. Hierbei kommt die Thatsache in Betracht, dass Glycol bei Einwirkung wasserentziehender Agentien, z. B. beim Erhitzen mit Chlorzink auf  $250^\circ$  Wasser, Aldehyd und Crotonaldehyd liefert<sup>1)</sup>. Die Vermuthung drängt sich demnach auf, dass es auch bei der vorliegenden Reaktion der primär gebildete Crotonaldehyd ist, welcher, mit dem Anilin und Nitrobenzol in Wechselwirkung tretend die Base  $C_{10}H_9N$  erzeugt nach der Gleichung:



<sup>1)</sup> Nevolé, Bull. soc. chim. 25, 289,

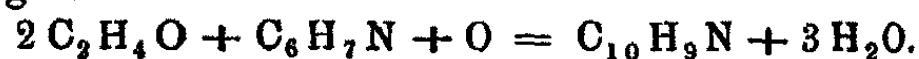
Diese Auffassung, dass der Crotonaldehyd der Erzeuger der Base sei, findet eine gewichtige Stütze in einer zweiten Bildungsweise derselben Base, aus Acetaldehyd. Bekanntlich hat Kékulé nachgewiesen, dass Acetaldehyd mit wasserentziehenden Agentien erhitzt in Crotonaldehyd übergeht. Acetaldehyd, welcher in Form von Paraldehyd angewandt wurde, liefert nun unter denselben Verhältnissen wie Glycol bei Behandlung mit Anilin, Nitrobenzol und Schwefelsäure dieselbe Base. Und zwar ist diese Bildung eine weit einfachere als diejenige aus Glycol, und gestattet in beliebiger Menge die Base zu gewinnen.

**Einwirkung des Paraldehyds auf ein Gemisch von Anilin, Nitrobenzol und Schwefelsäure.**

80 Theile Paraldehyd, 40 Theile Anilin, 45 Theile Nitrobenzol und 100 Theile concentrirter Schwefelsäure werden in einem Kolben mit langem Kühler in der Weise gemischt, dass man anfangs durch einen Tropftrichter unter Abkühlung den Paraldehyd allmählich zufließen lässt. Man erhitzt dann 4—5 Stunden auf dem Sandbad zum gelinden Sieden, verdünnt die dunkelgefärbte Masse mit Wasser und destillirt mit Wasserdampf das Nitrobenzol über. Man scheidet sodann die Rohbase durch Natronlauge ab und treibt sie ebenfalls mittelst Dampf über. Die Rohbase siedete von  $190^{\circ}$  bis gegen  $250^{\circ}$  und ergab bei der Fraktionirung neben einer niedriger siedenden Base, deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist, in überwiegender Menge eine bei  $238$ — $239^{\circ}$  siedende Base. Dieselbe ist absolut identisch mit der beschriebenen Base aus Glycol, was auch durch die Analyse des Platinsalzes bestätigt wurde. Das Platinsalz bildet die charakteristischen orangerothern Prismen und zeigt der Analyse zufolge die Zusammensetzung  $(C_{10}H_9N, HCl)_2 + PtCl_4$ .

	Berechnet		Gefunden		pCt.
			I	II	
$C_{20}$	240	34.33	34.31	—	
$H_{20}$	20	2.86	3.41	—	-
$N_2$	28	4.01	—	—	-
$Cl_6$	213	30.47	—	—	-
Pt	198	28.33	—	28.26	-
	699	100.00			

Die Bildung der Base aus Aldehyd wird durch die Gleichung wiedergegeben:



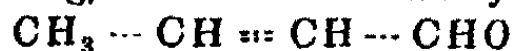
Es ist sehr wahrscheinlich, dass die Base dem zunächst gebildeten Crotonaldehyd ihre Entstehung verdankt, ebenso wie die Annahme Berechtigung hat, dass die Entstehung des Chinolins aus Glycerin auf der intermediären Bildung von Acrolein beruht.

Unter dieser Voraussetzung erscheint die Bildung des Chinolins und diejenige der neuen ihm homologen Base vollkommen

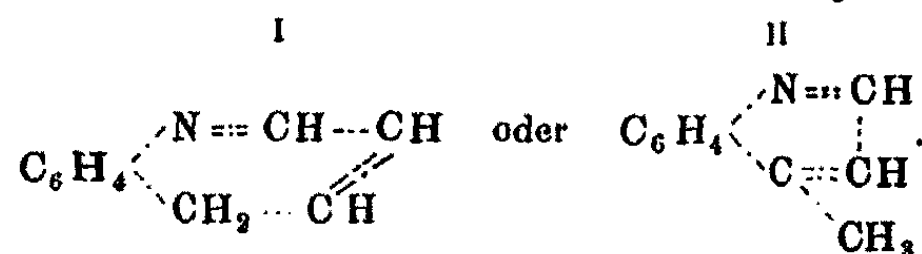


analog den von Baeyer entdeckten Bildungsweisen des Picolins  $C_6H_7N$  aus Acroleinammoniak<sup>1)</sup> und des Collidins (Aldehydins)  $C_8H_{11}N$  aus Aldehydammoniak<sup>2)</sup>, welche letztere Reaktion der genannte Forscher<sup>3)</sup> ebenfalls als auf der Bildung von Crotonaldehyd beruhend erklärte.

Was die Constitution der neuen Base betrifft, so gestattet ihre empirische Formel  $C_{10}H_9N$  unter Berücksichtigung ihrer Entstehungsweise und ihrer Beziehungen zum Chinolin verschiedene Auffassungen. Unter der Voraussetzung, dass der Crotonaldehyd



mittelst der Formylgruppe in die Amidogruppe des Anilins eingreift, sind folgende beiden rationellen Formeln die nächstliegenden:



Gegen die erstere Formel, welche einen aus vier Kohlenstoffatomen zusammengesetzten Seitenring annimmt, würden die Erfahrungen Baeyer's<sup>4)</sup> bezüglich der Bildung der Homologen des Chinolins sprechen; der zweiten Formel zufolge würde die Base ein Methylchinolin darstellen, isomer mit dem von Scaup aus Toluidin gewonnenen. Welche Struktur der Base thatsächlich zukommt, wird die weitere Untersuchung derselben, namentlich ihres Verhaltens bei der Oxydation, ergeben, welche im Gange ist.

Noch sei bemerkt, dass die Theorie als Produkt der Einwirkung des Glycols sowohl als des Aldehyds auf Anilin die Bildung einer vom Anilin durch Aufnahme eines Complexes von zwei Kohlenstoffatomen sich ableitenden Base voraussehen lässt, welcher die Formel  $C_8H_7N$ , also die empirische Formel des Indols zukommen würde. Die Untersuchung dieser Base, welche nach den bis jetzt vorliegenden Beobachtungen wahrscheinlich in der niedriger siedenden Fraktion enthalten ist, wird den Gegenstand einer späteren Mittheilung bilden. Wir sind damit beschäftigt, die in ihren ersten Ergebnissen mitgetheilte Untersuchung auch auf andere Amidverbindungen und Aldehyde auszudehnen.

<sup>1)</sup> A. Baeyer, diese Berichte II, 355. — Ann. Chem. Pharm. 155, 281.

<sup>2)</sup> Ador und Baeyer, diese Berichte I, 189. — Ann. Chem. Pharm. 155, 294.

<sup>3)</sup> A. Baeyer, diese Berichte II, 398.

<sup>4)</sup> Baeyer und Jackson, diese Berichte XIII, 118.

## Referate.

### Allgemeine und physikalische Chemie.

Ueber den durch Licht erzeugten electrischen Strom von P. Laur (*Compt. rend.* 98, 851). Es wird ein complicirter Apparat beschrieben, welcher die Beobachtung, dass bei der durch Licht hervorgebrachten chemischen Action Electricität entsteht, gestattet. Dazu bemerkt Hr. Becquerel, dass er schon vor langer Zeit einen einfacheren Apparat für denselben Zweck beschrieben habe. Plauer.

Versuch einer Bestimmung des Reaktionswerthes der Componenten der Alkohole von N. Menschutkin (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1881 (2), 299 und *Journ. pr. Chem.* 24, 49—74). In vorliegender Abhandlung macht Verfasser den Versuch die Esterbildung zur Bestimmung des Reaktionswerthes der Componenten der Alkohole zu verwenden. Unter Componenten versteht er, bei der allgemeinen Formel  $R \cdot C H_2 (H O)$  für primäre Alkohole z. B., die Variable R und die Constante  $C H_2 (H O)$ . Die Methode der Bestimmung besteht nun darin, dass man die Differenzen in der Zusammensetzung der Alkohole durch die Differenzen in der Anzahl der Moleküle des sich bildenden Esters ausdrückt. Als Ausgangspunkt zum Vergleichen ist der Methylalkohol sowohl als Aetherificirungs-, als auch als Zusammensetzungseinheit gewählt worden. Auf diese Weise entwickelt Menschutkin die Bestimmungsmethode ganz unabhängig von den Hypothesen über die Constitution der organischen Verbindungen. Als Beispiel sei die Ableitung der Reaktionswerthe der Variablen für die normalen primären Alkohole angeführt. Dieselben ergeben sich aus folgender Tabelle, in welcher die Grenze des methylessigsäuren Systems = 100 gesetzt ist, wodurch nämlich angegeben wird, dass aus einer gleichen Anzahl von Molekülen des Alkohols und der Säure in der Periode des Gleichgewichts 100 Moleküle neutralisirt werden, von denen in der ersten Stunde schon 80 Moleküle in den Ester übergegangen sind.

		Geschwindigkeit	Grenze
Methylalkohol . . .	H . $C H_2 (H O)$	80	100
Aethylalkohol . . .	$C H_3 \cdot C H_2 (H O)$	67.3	95.6
Propylalkohol . . .	$C_2 H_5 \cdot C H_2 (H O)$	66.9	96.0
Norm. Butylalkohol .	$C_3 H_7 \cdot C H_2 (H O)$	67.4	96.6

Hieraus ergeben sich die Reaktionswerthe der Variablen  $C_nH_{2n-1}$ :

		Geschwindigkeit	Grenze
Methyl . . . .	$CH_3$	-12.7	-4.4
Aethyl . . . .	$CH_3(CH_2)$	-13.1	-4.0
Norm. Propyl . .	$CH_3(CH_2)_2$	-12.6	-3.4.

Am Schlusse der Abhandlung giebt Verfasser die wichtigsten Resultate derselben in der von der Strukturtheorie gebrauchten Ausdrucksweise wieder. An dieser Stelle möge davon nur Folgendes erwähnt sein.

1) Die Bildung einer Kette von Kohlenstoffatomen oder die Ersetzung einer Wasserstoffbindung an dem hydroxylirten Kohlenstoffatom durch eine Kohlenstoffbindung erniedrigt die Aetherificirungsfähigkeit des Methylalkohols.

2) In den auf diese Weise entstandenen primären Alkoholen übt die Verlängerung der Kohlenstoffkette nur einen geringen Einfluss auf die Aetherificirungsfähigkeit aus.

3) Die Einführung von Nebenketten ruft, je nach dem Kohlenstoffatom der Hauptkette, an welches sie sich anlagern, eine verschiedene Veränderung des Aetherificirungsvermögens hervor.

4) Durch Einführung elektronegativer Elemente, des Chlors z. B. oder dem Hydroxyl analoger Gruppen wird das Aetherificirungsvermögen erniedrigt.

5) Die Vermehrung der Zahl von Bindungen, das Erscheinen von Doppelbindungen oder die grössere Sättigung der Kohlenstoffvalenzen durch eben solche Kohlenstoffvalenzen erniedrigt, bei sonst gleichbleibenden Bedingungen, gleichfalls das Aetherificirungsvermögen.

Jawein.

Ueber die Dissociation des Ammoniumcarbonats von A. Moitessier (*Compt. rend.* 93, 595). Von der Ansicht ausgehend, dass Dissociation nicht stattfinden kann, wenn in Folge Zusatzes eines der Bestandtheile der sich dissociirenden Substanz die Tension dieses Bestandtheils grösser ist als die der betreffenden Temperatur entsprechende Tension der Substanz selbst, hat der Verfasser Ammoniumcarbonat bei Gegenwart überschüssiger Kohlensäure auf seine Dissociationsspannung untersucht und seine Ansicht bestätigt gefunden. Hr. Debray bemerkt hierzu, dass vor kurzem Hr. Isambert auf directem Wege nachgewiesen habe, dass das Ammoniumsulfhydrat bei Gegenwart eines Ueberschusses eines seiner Bestandtheile sich nicht mehr verflüchtige.

Plüner.

## Anorganische Chemie.

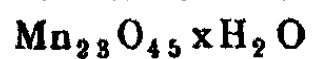
Ueber das unterschweflige Natron von Aug. Bernthsen (*Ann. Chem.* 202, 142—182; s. diese Berichte XIV, 438).

Ueber Osmylditetramin von Wolcott Gibbs (*Americ. chem. J.* 8, 233). Der von Fremy entdeckten, als Osmiamidchlorammonium  $2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{OsO}_2 \cdot (\text{NH}_3)$  beschriebenen Verbindung wurde von Gibbs und Genth (*J. B.* 1858, 214 und 1860, 217) die Formel  $4\text{NH}_3 \cdot \text{OsO}_2 \cdot \text{Cl}_2$  zuerkannt. Gegen die von Claus und Jacoby (*J. B.* 1863, 295) aufgestellte Formel  $4\text{NH}_3 \text{OsCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  spricht der Umstand, dass das angebliche Krystallwasser bei Temperaturen unter dem Zersetzungspunkte der Verbindung nicht zu entfernen ist. Verfasser schlägt vor die Atomgruppe  $\text{OsO}_2 \cdot 4\text{NH}_3$  Osmylditetramin zu nennen und beschreibt die bei einer früheren Arbeit erhaltenen Verbindungen. — Das Chlorid wird durch starke Salzsäure als gelbes oder orangegelbes Pulver gefällt, welches in heissem etwas Salzsäure haltendem Wasser mit orangegelber Farbe löslich ist und beim Abkühlen in kleinen braungelben Krystallen sich abscheidet. Beim Erhitzen wird das Chlorid vollkommen zersetzt unter Abscheidung von reinem Osmium, welches ebenso leicht wie Platin die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff bewirkt, aber dabei selbst Oxydation erleidet. — Mit gelbem Blutlaugensalze giebt das Chlorid eine schön violette Färbung. Diese Reaktion ist so empfindlich, dass mit derselben noch Mengen entdeckt werden können, welche durch den Geruch der Ueberosmiumsäure nicht mehr beobachtet zu werden vermögen. Zur Ausführung der Reaktion schreibt der Verfasser vor, die zu unternehmende Legirung oder Verbindung im Silbertiegel mit Kalihydrat und Salpeter zu schmelzen, die Schmelze mit Salpetersäure zu destilliren, das Destillat mit Kali und einem Tropfen Alkohol in osmiumsaurer Kali zu verwandeln, und hierzu erst Chlorammonium und sodann Ferrocyankalium zu geben. — Die Platinchloridverbindung  $\text{OsO}_2 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{Cl}_2 \cdot \text{PtCl}_4$  bildet schöne orangegelbe Krystalle, wenig löslich in Wasser. — Das Sulphat:  $\text{OsO}_2 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ , durch Eingiessen einer Lösung von osmiumsaurem Kali ( $\text{OsO}_4\text{R}_2$ ) in die concentrirte kalte Lösung von schwefelsaurem Ammoniak dargestellt, zeigt schöne kleine orangegelbe Krystalle und ist in heissem Wasser leicht, in kaltem wenig löslich. — Das Nitrat zerfällt schon in kalter Lösung unter Entstehung von Ueberosmiumsäure. — Das Oxalat  $\text{OsO}_2 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{C}_2\text{O}_3$  scheidet sich in schönen gelben, in der Kälte schwer löslichen Krystallen aus. — Wird Ammoniak zu einer Lösung von osmiumsaurem Kali gegeben, so nimmt dieselbe eine Sherryfarbe an; nach Zufügen eines Ueberschusses von Salzsäure und nachfolgen-

der Neutralisation mit Ammoniak giebt die Lösung krystallinische Niederschläge mit Ammoniumoxalat, Gold- und Quecksilberchlorid; vielleicht Verbindungen der dem Platindiamin und Platinditetramin entsprechenden Basen. — Osmylditetraminchlorid vermag keine Additionsprodukte mit Brom oder Jod zu bilden und scheint sonach das Osmium in dieser Verbindung vieratomig aufzutreten, entsprechend der Formel:  $O_4 = Os(NH_3 \cdot NH_3 - Cl)_2$ . — Verfasser bemerkt, dass die Resultate der Analysen des Chlorides und Sulfates besser mit dem Atomgewichte 194 für Osmium stimmen. Schertel.

Notiz über Phosphoroxijodid von Biverley und Burton (*Americ. chem. J.* 8, 280). — Bei Darstellung von Aethyljodid waren im Retortenrückstande mehrfach goldgelbe Schuppen beobachtet worden. Dieselben wurden durch Lösen in Wasser und Filtriren vom rothen Phosphor getrennt. Das durch Eindampfen sehr concentrirte Filtrat setzte nach dem Erkalten rothe körnige Krystalle ab, welche durch Umkrystallisiren rein erhalten wurden. Dieselben lösen sich in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht zu farbloser Flüssigkeit, bei  $140^\circ$  schmelzen sie und liefern nach dem Erkalten eine tief braunrothe krystallische Masse; bei höherer Temperatur werden gelbe, Stärke bläuende Dämpfe entwickelt, welche sich zu gelbrothen Krystallen condensiren, die mit der ursprünglichen Substanz identisch sind. Die Analyse wies auf die Formel  $J_6P_3O_8$ ; eine Probe, welche aus dem Rückstande von der Darstellung rauchender Jodwasserstoffsäure gewonnen wurde, gab Zahlen, welche mit  $J_2PO_2$  stimmen. Schertel.

Ueber die Oxyde des Mangans von V. H. Veley (*Chem. News* 44, 241). — Der Verfasser giebt nach Kopp's Geschichte der Chemie die Entwicklung unserer Kenntniss der Manganoxyde von Hippokrates bis zur Neuzeit und schliesst daran die von ihm selbst angestellten Beobachtungen, dass das von Görgeu dargestellte Hydrat des Oxydes  $Mn_8O_{11}$  bei Temperaturen zwischen  $60 - 200^\circ C.$  im Luftstrome in ein wasserärmeres Oxyd  $Mn_{12}O_{23}$ , im Sauerstoffstrome in eine Verbindung, von welcher die Zusammensetzung



angegeben wird, übergeführt werde. Schertel.

Mittheilungen von D. Mendelejew (*Protok. d. J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1881, 517). Von den vielen neu entdeckten Cerit- und Gadolinitmetallen können ausser den schon längst bekannten Ce, La, Di und Y nur noch zwei als endgültig festgestellte Elemente betrachtet werden, nämlich das Scandium und das Ytterbium. Da nun das Scandium vollkommen dem von Mendelejew vorausgesagten Ekabor entspricht, so ist auch die Stellung desselben im periodischen System der Elemente schon im Voraus bestimmt. Das Ytterbium

findet eine seinen Eigenschaften entsprechende Stellung, wenn man das Atomgewicht nach Nilson = 173 setzt und dem Oxyde die Formel  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  zuschreibt. Dem periodischen System der Elemente giebt Mendelejew jetzt folgende Form, die er auch in der erscheinenden 4. Auflage seiner „Grundlagen der Chemie“ angenommen hat:

		Periode:					
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
$\text{R}_2\text{O}$	I	Li 7	K 39	Rb 85	Cs 133	—	—
$\text{RO}$	II	Be 9	Ca 40	Sr 87	Ba 137	—	—
$\text{R}_2\text{O}_3$	III	B 11	Sc 44	Y 99	La 138	Yb 173	—
$\text{RO}_2$	IV	( $\text{H}_4\text{C}$ ) C 12	Ti 48	Zr 90	Ce 142	—	Th 231
$\text{R}_2\text{O}_5$	V	( $\text{H}_3\text{N}$ ) N 14	V 51	Nb 94	Di 146	Ta 182	—
$\text{RO}_3$	VI	( $\text{H}_2\text{O}$ ) O 16	Cr 52	Mo 96	—	W 184	U 240
$\text{R}_2\text{O}_7$	VII	(HF) F 19	Mn 55	—	—	—	—
$\text{RO}_4$	VIII		Fe 56	Ru 103	—	Os 192?	—
			Co 58	Rh 104	—	Jr 193	—
			Ni 59	Pd 106	—	Pt 195	—
$\text{R}_2\text{O}$	I	H 1 Na 23	Cu 63	Ag 108	—	Au 196	—
$\text{RO}$	II		Mg 24	Zn 65	Cd 112	—	Hg 200
$\text{R}_2\text{O}_3$	III		Al 27	Ga 69	Jn 113	—	Tl 204
$\text{RO}_2$	IV	( $\text{H}_4\text{R}$ ) Si 28	?? 72	Sn 118	—	Pb 206	—
$\text{R}_2\text{O}_5$	V	( $\text{H}_3\text{R}$ ) P 31	As 75	Sb 120	—	Bi 209	—
$\text{RO}_3$	VI	( $\text{H}_2\text{R}$ ) S 32	Se 79	Te 125?	—	—	—
$\text{R}_2\text{O}_7$	VII	(HR) Cl 35,5	Br 80	J 127	—	—	—

Alle genauer erforschten Cerit- und Gadolinmetalle finden in dem System eine entsprechende Stellung, und es ist augenblicklich kein Grund vorhanden, dasselbe zu verändern, wie es Nilson und Petterson wollen (*diese Berichte* 1880, 1459). Gestützt auf dieses System kann man z. B. die Existenz des Ekamangans voraussagen, dessen Atomgewicht etwa 100 betragen wird und das gefärbte Verbindungen und eine ganze Reihe von, den Oxyden des Mangans entsprechenden, Oxyden bilden muss. Die von Mendelejew auf Grundlage des periodischen Gesetzes schon im Jahre 1870 vorgeschlagenen Veränderungen der Atomgewichte des Ceriums, Yttriums u. a., haben sich ja allen neueren Forschungen nach als vollkommen berechtigt erwiesen. Die Stellung des Berylliums darf nicht in die III. oder gar V. Gruppe verschoben werden, da die Abnahme der Atomwärme

in der Reihe Li, Be, B, C ganz analog derjenigen in der Reihe Na, Mg, Al, Si ist. Folgende drei wichtige Umstände scheinen bei der Erforschung der Cerit- und Gadolinitmetalle nicht genügend berücksichtigt zu werden. 1. Die Untersuchung der höheren Oxyde, namentlich in Gegenwart von Alkalien und energischen Oxidationsmitteln. 2. Die mögliche Existenz basischer Salze. 3. Die, für das Thorium schon bewiesene, Möglichkeit der Entstehung von Metaverbindungen.

Jaweln.

Untersuchungen über die Affinität des Schwefels und des Selens zu den Metallen von A. Orłowsky (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1881 (1), 547). Der Untersuchung sind folgende Metalle unterworfen worden: Au, Pt, Hg, Pb, Cu, Cd, Bi, Co, Ni, Fe, Cr, Al, Zn, Mn, Mg, K und Na. Dieselben wurden gepulvert oder als Plättchen entweder mit trockner Schwefelmilch längere Zeit stehen gelassen oder im Mörser mit letzterer zusammengerieben, oder auch der Einwirkung einer Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff ausgesetzt; oder es wurde der Schwefel in Stangen in die wässrigen Lösungen der Salze der Metalle gebracht, oder es wurden endlich Metallplättchen in die wässrige Lösung eines Salzes desselben Metalles, unter welcher sich noch eine Schicht in Schwefelkohlenstoff gelösten Schwefels befand, getaucht. Als Resultat der Untersuchung erwies sich, dass der Schwefel die grösste Affinität zu den alkalischen Metallen besitzt, mit denen er hauptsächlich Polysulfide bildet. Unter den schweren Metallen ist es das Kupfer, dessen Vereinigung mit Schwefel mit besonderer Leichtigkeit vor sich geht, zumal wenn das Kupfer als Oxydulsalz vorhanden ist. Schon bedeutend geringer ist die Affinität zu Hg, Ag, Fe, Pb und ganz unbedeutend zu Pt, Cr, Al, Mg. Ebenso verhält sich das Selen, jedoch mit dem Unterschiede, dass es sich mit Silber energischer als mit Kupfer vereinigt. Das angeführte Verhalten des Schwefels zu Kupferoxydulsalzen lässt eine Entdeckung derselben in Gegenwart von Salzen des Kupferoxyds und anderer Metalle zu, indem eine durch Salzsäure angesäuerte, mit Schwefelmilch versetzte Lösung beim Kochen sich sofort schwärzt, wenn Kupferoxydul zugegen ist. Freier Schwefel, in Schwefelkohlenstoff z. B., kann sofort durch ein blankes Kupferblech erkannt werden.

Jaweln.

Ueber das Molekulargewicht des Quecksilberchlorürs von M. Fileti (*Gazz. chim.* 1881, 341—346). Die von Mitscherlich und von Deville und Troost ermittelte Dampfdichte des Quecksilberchlorürs, 8.21—8.35, gestattete immer noch die Annahme der beiden Formeln  $\text{HgCl}$  und  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , nachdem Odling nachgewiesen hatte, dass im Dampf des Calomel sich auf einem gekühlten Goldblatt Quecksilber niederschlägt, also Dissociation stattfindet. Den Grad dieser Dissociation hielt Debray (*diese Berichte* IX, 1443) auf Grund eigener

Versuche freilich für gering. Trotzdem blieb noch immer ein Zweifel gestattet. Diesen zu heben, hat sich der Verfasser bemüht, nachdem er zunächst nach Einführung eines gekühlten Kupferrohres mit vergoldeter Aussenfläche in ein Gemisch von Quecksilberchlorür- und -Chloriddampf an dessen unamalgamirt bleibender Goldfläche erkannt hatte, dass in diesem Falle Dissociation nicht stattfindet. Die hierauf mittels des Apparates von V. Meyer in einer Quecksilberchloridatmosphäre ausgeführte Dampfdichtebestimmung des Quecksilberchlorürs lieferte die Zahlen 8.01 und 8.30 statt 8.14, der sich für HgCl berechnenden Dampfdichte.

Mylius.

Liquor Stibii chlorati von E. Reichardt (*Arch. Pharm.* 16, 347—354). Zur Bereitung bleifreien Antimonchlorids kann folgende Vorschrift benutzt werden: 1 Theil gepulvertes Schwefelantimon wird in 4 Theilen roher Salzsäure gelöst, filtrirt, mit dem 6fachen Gewicht Wasser verdünnt, das ausgeschiedene Oxychlorid 2 bis 3 mal mit Wasser gewaschen, bei 30° getrocknet, 1 Theil desselben in 3½ Theilen officineller Salzsäure gelöst und vom ungelöst bleibenden Bleichlorid abfiltrirt.

Mylius.

Ueber die Einwirkung der Stickstoffoxyde auf Glas von Th. M. Morgan (*Chem. News* 44, 253). Es wird darauf aufmerksam gemacht, dass Untersalpetersäure bei Rothgluth Glas angreift, indem sich salpetrigsaure und salpetersaure Salze bilden (0,002—0,0048 g lösliche Substanz aus einem Rohr von 50 ccm Inhalt). Daran wird die Befürchtung geknüpft, dass hierdurch bei der Dumas'schen Stickstoffbestimmung ein Verlust erwachsen könnte.

Mylius.

Ueber die Basalte Siciliens von L. Ricciardi und S. Speciale (*Gacc. chim.* 1881, 359—392). Diese rein mineralogisches Interesse bietende Arbeit ist im Original einzusehen.

Mylius.

Wasseraufnahme durch Salze und Oxyde von C. F. Cross (*Chem. News* 44, 209). In einer mit Wasser andauernd gesättigten Atmosphäre nahm wasserfreies Kupfersulfat mit abnehmender Schnelligkeit 5 Moleküle Wasser auf; die Wasseraufnahme geht, wenn auch sehr langsam, über diesen Punkt noch hinaus und das Salz zerfliesst. Auch die Sulfate von Natrium, Kalium (!), Magnesium zerfliessen in solcher Atmosphäre. Von der Krystallwasseraufnahme bis zur Auflösung verläuft der Process stetig. Eisenoxydhydrat von der Formel  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  hatte nach 203 Stunden in wassergesättigter Atmosphäre noch 4 Moleküle Wasser angezogen; der gewöhnlichen Luft ausgesetzt, hatte es nach 21 Stunden die Zusammensetzung  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

Schertel.

Ueber die Zusammensetzung des Kohle haltenden Rückstandes von der Lösung des Stahles in Kupferchloridchlorammonium von Andrew A. Blair (*Americ. Chem. Journ.* 3, 241)



Als Zusammensetzung dieses Rückstandes fand der Verfasser 64.54 C, 21.03 H<sub>2</sub>O, 8.01 O, 3.76 Cl, 0.45 N, 2.53 Asche, während Schützenberger und Beourgeois (*Comp. rend.* 1875) in einem durch Lösung weissen Eisens in Kupfersulfat erhaltenen Rückstande 64.0 C, 26.1 H<sub>2</sub>O, 8.1 kieselhaltende Asche, 1.8 nicht bestimmte Bestandtheile gefunden hatten.

Schertel.

### Organische Chemie.

Beitrag zur Kenntniss des Conchinamins von A. C. Oudemans (*Ann. Chem.* 209, 38—62; s. *diese Berichte* XIV, 2248).

Ueber die Einwirkung von Zinkmethyl auf Chloracetyloxyd verschiedener Chlorirungsstufen von J. Bogomolez (*Ann. Chem.* 209, 70—93; s. *diese Berichte* XIV, 2066).

Ueber einige Aether des Naphtalins von C. Gräbe (*Ann. Chem.* 209, 132—134).

Ueber Naphtyläther von C. Gräbe (*Ann. Chem.* 209, 147—151; vergl. *diese Berichte* XIII, 1849).

Ueber  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtylen-Phenylendioxyd von J. v. Arx (*Ann. Chem.* 209, 141—147; vergl. *diese Berichte* XIII, 1726).

Ueber  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtyl-Phenylamin von J. Streiff (*Ann. Chem.* 209, 151—161; grösstentheils enthalten in *diesen Berichten* XIII, 1851).

Ueber  $\alpha$ - und  $\beta$ -Dinaphtylenoxyd von W. Knecht und J. Unzeitig (*Ann. Chem.* 209, 134—141; vergl. *diese Berichte* XIII, 1724).

Die Condensationen der Brenztraubensäure von Carl Böttinger (*Ann. Chem.* 208, 122—142); ist grösstentheils vom Verfasser bereits mitgetheilt.

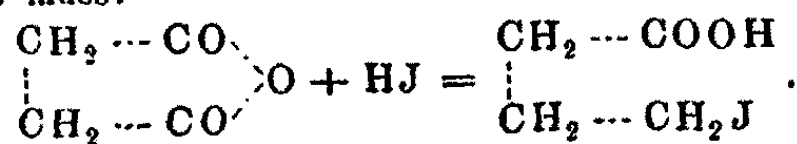
Ueber die Alkaloide der Belladonnawurzel und des Stechapfelsamens von E. Schmidt (*Ann. Chem.* 208, 196—223; vergl. *diese Berichte* XIV, 196—223).

Ueber die Einwirkung von Zinkäthyl und Zinkmethyl auf gechlorte Aldehyde von Karl Garzarolli-Thurnlackh (*Ann.* 210, 63—79). Lässt man zu einer ätherischen Lösung von Zinkäthyl eine ätherische Chlorallösung tropfenweise zufließen, so erstarrt allmählich unter mässiger Gasentwicklung der Kolbeninhalt zu einem aus kleinen Nadeln bestehenden Krystallbrei. Ihrem Chlorgehalt nach haben die Krystalle die Zusammensetzung  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}_2\text{O}(\text{ZnC}_2\text{H}_5)$ . Wird darauf nach 14tägigem Stehen die Reaktionsmasse in kleinen Portionen in Wasser eingetragen, so scheidet sich unter Gasentwicklung ein

schweres Oel ab, dessen Hauptmenge bei 151° (Bar. = 737 mm) siedet und in einer Kältemischung zur grossblättrigen Krystallmasse erstarrt. Die Krystalle sind  $C_2H_3Cl_3O$  zusammengesetzt, demnach Trichloräthylalkohol, schmelzen bei 17.8°, besitzen angenehmen ätherischen Geruch und sind wenig in Wasser, in allen Verhältnissen in Weingeist und Aether löslich. Die Dichte der Verbindung ist bei 23.3° = 1.55. Mit Acetylchlorid giebt die Verbindung ein Acetat,  $C_2H_2Cl_3O \cdot C_2H_3O$ , welches unter geringer Zersetzung bei 167° siedet und die Dichte 1.3907 bei 23.3° besitzt. Bei der Oxydation mit rauchender Salpetersäure liefert der Trichloräthylalkohol Trichloressigsäure. Durch Kalilauge wird der Alkohol in eigenthümlicher Weise zersetzt. Lässt man dieselbe anfangs unter Erwärmen zu dem Alkohol tropfen, bis die Flüssigkeit schwach alkalisch bleibt, so scheidet sich beim Ansäuern ein dunkelgefärbtes Oel ab, das allmählich erstarrt und Trichloräthylglycolsäure ist, während der wässerigen Lösung durch Aether neben derselben Verbindung Monochloressigsäure entzogen werden kann. Die Trichloräthylglycolsäure,  $CCl_3 \cdot CH_2O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ , krystallisirt in rhombischen Blättchen, schmilzt bei 69.5° und ist wenig in kaltem, leicht in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether löslich. Ihr Calciumsalz,  $(C_2H_4Cl_3O_3)_2Ca + 3H_2O$ , bildet ziemlich leicht lösliche, glänzende Nadelbüschel, das Silber-salz,  $C_2H_4Cl_3O_3Ag$ , dünne, breite, sich schwärzende Nadeln. Verfasser stellt für die Entstehung dieser Verbindungen folgende Gleichungen auf:  $CCl_3 \cdot CHO + Zn(C_2H_5)_2 = CCl_3 \cdot CH_2O \cdot ZnC_2H_5 + C_2H_4$ ,  $CCl_3 \cdot CH_2OZnC_2H_5 + 2H_2O = CCl_3 \cdot CH_2OH + Zn(OH)_2 + C_2H_6$ , endlich  $2CCl_3 \cdot CH_2OH + 4KHO = CCl_3 \cdot CH_2O \cdot CH_2 \cdot CO_2H + 3KCl + 3H_2O$ . Aus Zinkmethyl und Chloral erhält man bei gleicher Behandlung Trichlorisopropylalkohol,  $CCl_3 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2OH$ , welcher in kleinen, farblosen Nadeln krystallisirt, bei 49.2° schmilzt, zwischen 150 und 160° siedet, leicht in Weingeist und Aether sich löst und mit Wasser zusammengebracht zu einem Oel zerfliesst.

Pinner.

Ueberführung des Butyrolaktone in die normale Buttersäure von A. Saytzev (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1881 (I), 555). Wenn von einer wässrigen Lösung von ungefähr 2 g Butyrolakton mit 15 g Phosphorjodid ungefähr  $\frac{1}{3}$  abdestillirt wird, so kann dem Rückstande durch Ausschütteln mit Aether Jodbuttersäure entzogen werden, welche also aus dem Lakton nach folgender Gleichung entstanden sein muss:



Durch Behandeln mit Natriumamalgam ist die so erhaltene Jodbuttersäure in die normale Buttersäure übergeführt worden.

Jawein.

**Ueber Aldehyddisulfite von Aminsäuren und von Aminen** von Hugo Schiff (*Ann.* 210, 123—132). Wie die schwefligsauren Amine vereinigen sich auch die äusserst leicht zersetzlichen schwefligsauren Amidosäuren mit Aldehyden zu stabileren neutralen Verbindungen. Die mit schwefliger Säure gesättigten, wässerigen Lösungen der Amidosäuren nehmen Aldehyde reichlich auf und bilden damit sehr leicht lösliche Verbindungen, deren Lösungen beim Verdunsten einen nur sehr langsam erstarrenden Syrup hinterlassen. So wurden dargestellt Benzaldehydamidobenzoësäuredisulfit,  $C_6H_4 \cdot CO_2H \cdot NH_2 + H_2SO_3 + C_6H_5 \cdot CHO$ , Oenantholglycocolldisulfit,  $CO_2H \cdot CH_2NH_2 \cdot H_2CO_3 \cdot C_7H_{14}O$ , Benzaldehydglycocolldisulfit, Helicinglycocolldisulfit, Isatinglycocolldisulfit, Oenantholleucindisulfit (hinterbleibt als nicht krystallisirender Syrup), Helicinleucindisulfit. Diese Verbindungen können nicht ohne Zersetzung umkrystallisirt werden. — Mit Hrn. Piatti gemeinschaftlich hat Hr. Schiff ausserdem die von ihm früher dargestellten analogen Verbindungen nochmals analysirt, um die mehr oder weniger vorgeschrittene Zersetzung derselben nach vieljähriger Aufbewahrung zu ermitteln.

Pinner.

**Ueber Glycerindiformin** von P. van Romburgh (*Compt. rend.* 93, 847). In der Absicht, das beim Erhitzen von Glycerin mit Oxalsäure nach Lonin entstehende Monoformin des Glycerins zu isoliren, hat Verfasser den nach dem Erhitzen des Gemenges auf  $140^\circ$  bleibenden Rückstand mit Aether ausgezogen und die ätherische Lösung nach Verjagung des Aethers im Vacuum destillirt. Die Hauptmasse ging bei 20 mm Druck zwischen  $165$  und  $178^\circ$  über. Der bei  $165$ — $170^\circ$  übergehende Anteil bestand hauptsächlich aus Diformin,  $C_3H_5(OH)(OCHO)_2$ , welches durch nochmalige Destillation im Vacuum gereinigt bei  $163$ — $166^\circ$  siedet (20—30 mm Druck), erst bitter, dann sauer schmeckt, in Alkohol, Aether, Chloroform, nicht in Schwefelkohlenstoff sich löst, durch Wasser in Glycerin und Ameisensäure zersetzt wird, die Dichte 1.304 bei  $15^\circ$  besitzt und beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck in Kohlensäure und Allylformiat zerlegt wird. Mit 5 Theilen Glycerin auf  $220^\circ$  erhitzt, liefert das Diformin erst Kohlensäure, dann in immer steigendem Masse Kohlenoxyd und Allylalkohol. Beim Erhitzen mit Oxalsäure geht es nicht in Triformin über. Verfasser glaubt daher, dass bei der Darstellung der Ameisensäure nicht das Monoformin, sondern das Diformin als Zwischenprodukt der Einwirkung der Oxalsäure auf Glycerin angenommen werden muss.

Pinner.

**Ueber alkylensubstituirte Amidosäuren** von Hugo Schiff (*Ann.* 210, 114—123). Verfasser beschreibt eine Anzahl von Verbindungen, die durch Vereinigung von Amidosäuren mit Aldehyden unter Wasseraustritt erhalten worden sind. Auf Zusatz einer warmen

wässrigen Lösung von Salicylaldehyd zu einer 60° heissen, 5—8 procentigen Lösung von *m*-Amidobenzoësäure scheidet sich allmählich *o*-Oxybenzylamidobenzoësäure,  $C_6H_4 \cdot CO_2H \cdot N = CH \cdot C_6H_4OH$ , in gelblichen Nadeln ab, die sehr leicht in Alkohol und Benzin sich lösen und bei 190° zur orangefarbenen Flüssigkeit schmelzen. Durch heisses Wasser wird die Verbindung zum Theil dissociirt. Eine ähnliche, bei 245° unter Zersetzung schmelzende Verbindung scheidet sich aus der Mischung von Amidosalicylsäure und Salicylaldehyd ( $C_6H_3(OH)CO_2H \cdot N = CH \cdot C_6H_4OH$ ) in fast farblosen Nadeln ab. Aus Acetaldehyd und Amidobenzoësäure erhält man als unkrystallinische, weisse, käsig, bald röthlich sich färbende Masse Aethylidenamidobenzoësäure,  $C_6H_4CO_2H \cdot N = CH \cdot CH_3$ , welche unter kochendem Wasser schmilzt und bei längerem Kochen mit Wasser unter Kohlensäureentwicklung zu einer lebhaft rothen, erst oberhalb 200° schmelzenden Verbindung erhärtet und alsdann zum Theil aus dem Salze der Aethylidenamidobenzoësäure mit Aethylidenanilin,  $C_6H_5N = CH \cdot CH_3$ , besteht. Isobutylaldehyd giebt mit Amidobenzoësäure in verdünnter Lösung Isobutylidenamidobenzoësäure, die in feinen, bei 145—150° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Amylaldehyd giebt eine bei ca. 130° schmelzende Verbindung. Die aus Oenanthaldehyd gewonnene Verbindung ist zähflüssig und Benzaldehyd vereinigt sich nur schwierig mit Amidobenzoësäure. Dagegen erhält man leicht aus Isatin und Amidobenzoësäure die Isatamidobenzoësäure,  $C_6H_4CO_2H \cdot N = C \cdot C_7H_5NO$ , in harten, gelben, unter Zersetzung bei 251—253° schmelzenden Krystallen. Die aus den Aldehyden der Fettsäuren erhaltenen Verbindungen geben mit concentrirter Salpetersäure, die durch etwas Kaliumbichromat gelb gefärbt ist, eine schnell verschwindende, intensiv rothviolette Färbung. Amidocuminsäure verhält sich wie Amidobenzoësäure; dagegen konnten aus Glycocoll, Leucin, Tyrosin und Asparagin ohne wasserentziehende Mittel analoge Derivate nicht erhalten werden.

Pinner.

Ueber das Metaisocymol von Werner Kelbe (*Ann.* 210, 1—63). Wie in diesen Berichten (XIII, 1157) bereits mitgetheilt ist, hat Verfasser in der sogenannten Harzessenz ein neues Cymol (*m*-Isopropyltoluol) aufgefunden und beschreibt jetzt in sehr ausführlicher Weise eine Anzahl von Derivaten dieses Cymols. Zunächst wird erwähnt, dass durch die Chloraluminiumsynthese aus Toluol und Isopropyljodid ein mit dem *m*-Isocymol identisches Cymol erhalten worden ist. Die  $\alpha$ -Sulfosäure (deren Baryumsalz schwer löslich ist) bildet perlmutterglänzende, rasch zerfliessende, bei 88—90° schmelzende Blättchen, das Bleisalz,  $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Pb + H_2O$ , grosse, glänzende, ziemlich schwer lösliche Blätter, das Kaliumsalz,  $C_{10}H_{13} \cdot SO_3K + 3H_2O$ , und das Natriumsalz,  $C_{10}H_{13}SO_3Na + H_2O$ ,

leicht lösliche Tafeln, das Kupfersalz,  $(C_{10}H_{13}SO_3)_2 Cu + 2 H_2O$ , hellblaue Blätter. Die Brom- $\alpha$ -Metaisocymolsulfosäure,  $C_{10}H_{12}BrSO_3H$ , entsteht neben Bromcymol auf Zusatz von Brom zur Lösung der Sulfosäure. Durch Ueberführen in das in Weingeist leicht lösliche Bleisalz gereinigt kann sie nach vorsichtiger Concentration ihrer Lösung durch viel rauchende Salzsäure gefällt werden und bildet langsam zerfließende, bei  $108 - 109^\circ$  schmelzende, perlmutterglänzende Blätter. Das Bleisalz krystallisirt aus 70procentigem Weingeist mit  $3 H_2O$  in farblosen Nadelbüscheln. Das *m*-Isocymophenol,  $C_{10}H_{13}OH$ , durch Schmelzen der Sulfosäure mit Kali hergestellt, ist eine farblose, bei  $231^\circ$  siedende, bei  $-25^\circ$  nicht erstarrende, nicht unbedeutend in Wasser lösliche Flüssigkeit von thymolähnlichem Geruch, die mit Eisenchlorid schwach violette Färbung giebt, das Brechungsvermögen 1.525 besitzt und eine Benzoylverbindung,  $C_{10}H_{13}O \cdot C_7H_5O$ , in glänzenden, bei  $73^\circ$  schmelzenden monosymmetrischen Krystallen liefert. Durch die Einwirkung von Chlor und Brom auf das Cymol sind bis jetzt fassbare Produkte nicht erhalten worden. Durch Salpeterschwefelsäure wird das Cymol in eine Trinitroverbindung,  $C_{10}H_{11}(NO_2)_3$ , welche gelbweisse, bei  $72-73^\circ$  schmelzende Blättchen bildet, übergeführt. Durch anhaltendes Kochen mit verdünnter Salpetersäure wird das Isocymol zu Metatoluylsäure oxydirt.

Pinner.

Ueber einige Derivate der Mono- und Dibromanissäure von P. Crespi (*Gazz. chim.* 1881, 419—430). Monobromanissaures Natrium,  $C_8H_6BrO_3Na + 2 H_2O$ , ist leicht löslich in Wasser, das Ammoniaksalz in fester Form nicht zu erhalten. Das Silbersalz bildet in heissem Wasser lösliche Nadeln, das Baryumsalz, mit  $4 H_2O$  Krystallwasser, haarförmige, in heissem Wasser schwer lösliche Nadeln; das Calciumsalz mit  $6 H_2O$  Krystallwasser hat dem letzteren ähnliche Eigenschaften. Das wasserlösliche Magnesiumsalz, mit  $5 H_2O$  und das Zinksalz mit  $3 H_2O$  sind ebenfalls wasserlöslich, nicht aber das Bleisalz,  $(C_8H_6O_3BrO_3)_2Pb + 3 H_2O$ . Der Aethyläther der Monobromanissäure bildet farblose Nadeln vom Schmelzpunkt  $73.5-74^\circ$ , ihr Amid in Alkohol, Aether und Benzol lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt  $185.5^\circ$ .

Bibromanissäure wurde durch Mischen der berechneten Mengen der Bestandtheile bei gewöhnlicher Temperatur und nachfolgende geringe Erwärmung als Krystalle erhalten, deren Schmelzpunkt nach gehöriger Reinigung bei  $213.5-214.5^\circ$  lag (nach Reinecke  $207-208^\circ$ ). Ihr Natronsalz ist schwerer löslich als dasjenige der Monobromanissäure, so dass beide Säuren als Natronsalze leicht zu trennen sind. Das Silbersalz und das mit  $4\frac{1}{2} H_2O$  krystallisirende Baryumsalz sind in Wasser schwer lösliche Niederschläge von feinen Nadeln.

Ihr Aethyläther krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt  $88^{\circ}$ .

Myllus.

**Versuch der Synthese des Pyrogallols** von G. Magatti (*Gazz. chim.* 1881, 353—357). Der Versuch, mit Hilfe der Diazotirung von Monoamidhydrochinon-Dimethyläther Pyrogalloldimethyläther zu erhalten, führte nicht zum Ziel. Der benutzte Amidhydrochinondimethyläther war aus Nitrodimethylhydrochinon (*diese Berichte* XI, 1037) durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure als farblose, bei  $80^{\circ}$  schmelzende, sich leicht röthende in Alkohol und Aether lösliche Nadeln von basischen Eigenschaften gewonnen worden. Das Hauptprodukt neben einigen Oeltropfen, welches durch die Zersetzung des Diazokörpers des Amidhydrochinondimethyläthers entstand, war ein in Säuren mit fuchsinrother Farbe lösliches Harz. (Vergl. Mühlhäuser, *diese Berichte* XIV, 1569).

Myllus.

**Synthese der Naphtylacrylsäure** von F. Lugli (*Gazz. chim.* 1881, 393—396). Unter Benutzung der Reaktion von Perkin (*diese Berichte* XI, 299) wurde Naphtoaldehyd mit seinem halben Gewicht Natriumacetat und dem zehnfachen Essigsäureanhydrid 10 Stunden am Rückflusskühler gekocht, das Essigsäureanhydrid durch Wasser zersetzt, die aufschwimmende Masse in Aether aufgenommen, letzterer verdampft, der Rückstand in Alkali gelöst und die durch Salzsäure entstehende Fällung aus Alkohol nach Behandlung mit Thierkohle mehrmals durch Wasser niedergeschlagen. Die so gereinigte Naphtylacrylsäure krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt  $205\text{—}207^{\circ}$ , ist wenig löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser, noch leichter in Alkohol und Aether. Ihr Silbersalz,  $C_{13}H_9AgO_2$ , ist schwer löslich.

Myllus.

**Ueber die Einwirkung von Brom auf Naphtalin** von G. Magatti (*Gazz. chim.* 1881, 357—359). Die den Untersuchungen von Glaser (*Ann. Chem.* 135, 40) widersprechende Behauptung von Jolin (*Soc. chim.* 28, 514), dass ein bei  $76^{\circ}$  schmelzendes Bibromnaphtalin (dessen Existenz durch Guareschi, *diese Berichte* X, 293 und *Gazz. chim.* VII, 24, bestätigt wurde) nicht existire, wohl aber ein solches von  $60.5\text{—}61^{\circ}$  Schmelzpunkt, veranlasste die nochmalige Untersuchung der Einwirkung von Brom auf Naphtalin. Unter den Produkten der Einwirkung von 750 g Brom auf 300 g Naphtalin wurde in der That, indem nach Jolin (a. a. O.) verfahren wurde, eine Krystallmasse erhalten, welche von  $67\text{—}76^{\circ}$  schmolz und 55.94 pCt. Brom enthielt, bisher jedoch noch nicht in ihre Bestandtheile von verschiedener Schmelzbarkeit zerlegt werden konnte.

Myllus.

**Derivate des  $\delta$ - und  $\epsilon$ -Dichlornaphtalins** von J. E. Alén (*Bull. soc. chim.* 36, 433—436). Wird  $\delta$ -Dichlornaphtalin vom Schmp.  $114^{\circ}$  (vgl. P. T. Cleve, *diese Berichte* X, 1724) mit Salpetersäure vom

spec. Gew. 1.21 in geschlossenen Röhren auf  $140^{\circ}$  erhitzt, so bildet sich Monochlorphtalsäure,  $C_6H_3Cl(COOH)_2$ , welche den Analysen zufolge zum Theil nitriert worden ist. Im  $\delta$ -Dichlornaphtalin ist demnach in jedem Benzolrest ein Chloratom enthalten. Wenn man dasselbe Dichlornaphtalin eine Woche lang bei gewöhnlicher Temperatur mit concentrirter Salpetersäure stehen lässt, so erhält man neben unveränderter Substanz zwei Mononitrodichlornaphtaline, von denen das eine durch wiederholte Krystallisation gereinigt bei  $141.5$ — $142^{\circ}$ , das andere, nicht ganz rein, bei ungefähr  $95^{\circ}$  schmilzt. In Eisessig gelöst und mit rauchender Salpetersäure einige Minuten erhitzt, liefert das  $\delta$ -Dichlornaphtalin ein Dinitroprodukt,  $C_{10}H_4Cl_2(NO_2)_2$ , in Form blassgelber Prismen, welche an der Luft grün werden und bei  $245$ — $246^{\circ}$  schmelzen, während durch Kochen der  $\delta$ -Verbindung mit rauchender Salpetersäure ein Trinitroprodukt,  $C_{10}H_3Cl_2(NO_2)_3$ , in sehr blassgelben, flachen Nadeln vom Schmelzpunkt  $200$ — $201^{\circ}$  auftritt, welches ebenfalls an der Luft grün wird.

$\epsilon$ -Dichlornaphtalin vom Schmelzpunkt  $135^{\circ}$  (vgl. P. T. Cleve, diese Berichte X, 1724) giebt mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.20 bei  $150^{\circ}$  Monochlorphtalsäure gemischt mit ihrem Nitroprodukt; durch Sublimation liess sich daraus Monochlorphtalsäureanhydrid,  $C_6H_3Cl(CO)_2O$ , vom Schmelzpunkt  $95^{\circ}$  in farblosen Nadeln erhalten; das Ausgangsmaterial enthielt also je ein Chloratom in jedem Benzolring [überdies nimmt eines derselben die  $\beta$ -Stellung ein, weil aus Phosphorpentachlorid und  $\beta$ -Naphtholsulfosäure  $\epsilon$ -Dichlornaphtalin erhalten werden konnte; Röden]. Es wurden ausserdem aus der  $\epsilon$ -Verbindung erhalten: 1) bei schwacher Hitze und durch mässig concentrirte Salpetersäure: zwei Mononitrodichlornaphtaline, in bräunlichen Nadeln, welche sich an der Luft braunviolett färben und bei  $113.5$ — $114^{\circ}$  resp. bei  $139$ — $139.5^{\circ}$  schmelzen; 2) durch rauchende Salpetersäure auf eine Lösung in Eisessig: ein Dinitroprodukt,  $C_{10}H_4Cl_2(NO_2)_2$ , in Form von sehr hellbraunen, am Licht sich röthenden, kleinen Nadeln vom Schmelzpunkt  $252$ — $253^{\circ}$ ; 3) durch kochende, rauchende Salpetersäure: ein Trinitroprodukt,  $C_{10}H_3Cl_2(NO_2)_3$ , hellbraune, bei  $198$ — $200^{\circ}$  schmelzende, flache Nadeln; 4) durch Phosphorpentachlorid: ein Tetrachlornaphtalin in verfilzten, bei  $159.5$ — $160.5^{\circ}$  schmelzenden Nadeln. Das Dinitroprodukt,  $C_{10}H_4Cl_2(NO_2)_2$ , (Schmp.  $252$ — $253^{\circ}$ ) wird durch Zinn, Essig- und Salzsäure zu einem Diamidokörper,  $C_{10}H_4Cl_2(NH_2)_2$ , bei  $204$ — $205^{\circ}$  schmelzende Nadeln, reducirt, während es bei Einwirkung von alkoholischem Kali in die anisolartige Verbindung  $C_{10}H_4(NO_2)_2(OC_2H_5)_2$  übergeht, welche kleine, braune, bei  $228$ — $229^{\circ}$  schmelzende Nadeln darstellt.

Gabriel.




Zur Kenntniss des Codeïns von E. v. Gerichten (*Ann.* 210, 105—114). Um einen neuen Beweis dafür zu erbringen, dass im Codeïn ein Hydroxyl noch vorhanden ist, hat Verfasser die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Alkaloid studirt. Wird unter guter Kühlung trockenes Codeïn zu überschüssigem, mit der fünffachen Menge Phosphoroxychlorid vermischem Phosphorpentachlorid gesetzt und die Flüssigkeit vorsichtig in Wasser eingetragen, so scheidet sich ein harziger Niederschlag aus, der allmählich sich wieder löst. In dieser Lösung entsteht durch Ammoniak eine flockige Fällung, die erst harzig zusammenballt, in der Kälte aber krystallinische Struktur annimmt und nach dem Trocknen aus absolutem Alkohol, schliesslich aus Ligroïn, umkrystallisirt in farblosen, perlmutterglänzenden Blättern anschiesst. Diese Verbindung,  $C_{18}H_{20}ClNO_2$  (Codeylchlorid), in welcher ein Hydroxyl des Codeïns gegen Chlor ausgetauscht ist, ist leicht in Alkohol, Aether, Benzol, ziemlich leicht in Ligroïn löslich, schmilzt bei  $147-148^{\circ}$  und liefert ein Chlorhydrat als farblosen, zähen Syrup und ein leicht zersetzliches Platindoppelsalz. — Wird dagegen eine Mischung von Codeïn und Phosphorpentachlorid rasch in Phosphoroxychlorid eingetragen, so findet unter Salzsäureentwicklung heftige Reaktion statt. Wird hierbei zu starke Erwärmung (über  $80^{\circ}$ ) vermieden und durch schliessliches Erwärmen auf  $60-70^{\circ}$  die Reaktion zu Ende geführt (bei höherer Temperatur entweicht Chlormethyl), die Masse in Wasser gegossen und mit Ammoniak gefällt, so erhält man die Verbindung  $C_{18}H_{19}Cl_2NO_2$ , welche nach der Reinigung in diamantglänzenden, bei  $196-197^{\circ}$  schmelzenden Prismen krystallisirt und leicht in Alkohol u. s. w. sich löst. Das Chlorhydrat krystallisirt in wasserhaltigen, schwer löslichen Nadelgruppen, das Platindoppelsalz ist ein lichtgelber, krystallinischer Niederschlag. — Bromcodeïn,  $C_{18}H_{20}BrNO_2$ , welches am besten durch Zusatz von Bromwasserstoff zu Codeïn dargestellt wird und bei  $161-162^{\circ}$  schmilzt, giebt mit Phosphorpentachlorid in der Kälte die Verbindung  $C_{18}H_{19}ClBrNO_2$ , welche in bei  $131^{\circ}$  schmelzenden Prismen krystallisirt, ein syrupartiges Chlorhydrat und ein flockiges Platindoppelsalz liefert. In analoger Weise geben Chlorcodeïn und Nitrocodeïn mit Phosphorpentachlorid Basen, deren Hydroxyl durch Chlor vertreten ist.

Pinner.

Zur Kenntniss des Cotarnins von E. von Gerichten (*Ann.* 210, 79 — 105). In Fortsetzung seiner in den *Berichten* XIV, 310 veröffentlichten Untersuchungen über das Cotarnin kommt Hr. Gerichten zu dem Schluss, dass die bei der Oxydation des Cotarnins entstehende Apophyllensäure nicht, wie er früher angenommen hat, der saure Methyläther einer Pyridindicarbonsäure, sondern eine lactid-



oder betaïnartige Verbindung  $C_6H_3N.CO_2H.CH_3$   sei.

Folgende neue Beobachtungen werden mitgeteilt. Bei der Oxydation mit Chromsäure und Schwefelsäure liefert das (*diese Berichte* XIV, 310) erwähnte Bromtarconin,  $C_{11}H_8BrNO_3$ , unter Brom- und Bromoformentwicklung Apophyllensäure,  $C_8H_7NO_4$ . Mit 2 Theilen Brom und 8 Theilen Wasser in geschlossener Röhre auf  $120^\circ$  erhitzt, geht das Bromtarconin in Bromapophyllensäure,  $C_8H_6BrNO_4$ , über. Dagegen liefert die Base auf Zusatz von Bromwasser eine gelbe Fällung, die rasch verschwindet, bis etwa  $\frac{1}{2}$  Theil Brom hinzugesetzt ist. Wird nun die Flüssigkeit rasch zum Kochen erhitzt, so entsteht unter Entwicklung von Kohlensäure und Bildung von Ameisensäure eine durch Soda zu fällende, kupferglänzende, in durchfallendem Licht grüne Base, Cuprin (bei Zusatz von mehr Bromwasser bildet sich Bromapophyllensäure, schliesslich Dibromapophyllin). Das Cuprin,  $C_{11}H_7NO_3$ , ist mit grüner Farbe löslich in Wasser und Weingeist, unlöslich in Aether, löst sich in verdünnten Säuren mit tiefblauer, in concentrirten Säuren mit braunrother Farbe und zersetzt sich oberhalb  $280^\circ$  unter Verbreitung von Pyridingeruch. Durch warme, concentrirte Schwefelsäure wird es nicht verändert. Aus seinen Salzen wird es schon durch die Bicarbonate der Alkalien gefällt. Das Chlorhydrat krystallisirt in wasserhaltigen, über Schwefelsäure verwitternden Nadeln mit braungelbem Metallglanz, das Platindoppelsalz ist ein tiefblauer, flockiger Niederschlag. Die Bromapophyllensäure,  $C_8H_6BrNO_4 + 2H_2O$ , bildet farblose Prismen, schmilzt unter Zersetzung bei  $204-205^\circ$  und ist löslich in heissem Wasser, schwerer in kaltem Wasser, sehr schwer in kaltem Weingeist. Das Baryumsalz,  $(C_8H_5BrNO_4)_2Ba + 3H_2O$ , bildet kleine, verfilzte Nadeln, das Platindoppelsalz,  $(C_8H_6BrNO_4.HCl)_2PtCl_4$ , orangerothe, hexagonale Tafeln. Mit concentrirter Salzsäure auf  $200^\circ$  erhitzt, spaltet die Bromapophyllensäure Kohlensäure und Chlormethyl ab und geht in eine bei  $199^\circ$  schmelzende Säure über. — Das oben erwähnte Dibromapophyllin,  $C_{14}H_{10}Br_4N_2O_4$ , wird zunächst als basisches Bromhydrat erhalten, aus welchem es durch Kochen mit Baryumcarbonat in Freiheit gesetzt wird. Es krystallisirt in grossen, sechsseitigen, farblosen Tafeln, ist ziemlich leicht in kaltem, noch leichter in warmem Wasser, nur spurenweise in Aether löslich, färbt sich bei ca.  $215^\circ$  braun, schmilzt unter Gasentwicklung bei  $229^\circ$ , färbt alkalische Lösungen beim Kochen tief braunroth und bildet zwei Reihen von Salzen. Das neutrale Bromhydrat scheidet sich in tetraëderartigen Krystallen aus und geht beim Kochen mit Wasser in das in Nadeln krystallisirende, leicht in Wasser, schwer in Weingeist

lösliche, bei 170° sich zersetzende, aber erst bei 204 — 205° unter Aufschäumen schmelzende, basische Salz,  $C_{14}H_{10}Br_4N_2O_4 \cdot HBr$ , über. Das aus concentrirter Salzsäure in rhombischen Tafeln krystallisirende, neutrale Chlorhydrat giebt schon an feuchter Luft Salzsäure ab. Das basische Salz,  $C_{14}H_{10}Br_4N_2O_4 \cdot HCl$ , krystallisirt in Nadeln. Das Platindoppelsalz,  $(C_{14}H_{10}Br_4N_2O_4 \cdot HCl)_2 PtCl_4 + H_2O$ , bildet orangerothe, monosymmetrische Prismen. Das Nitrat bildet wasserhelle Prismen, das Sulfat farblose Nadeln. Erhitzt man Dibromapophyllin mit Salzsäure auf 180°, so wird es in Chlormethyl, Kohlensäure, Dibrompyridin und das Chlorid einer Ammoniumbase, des Methyldibrompyridylammoniumhydrats,  $C_5H_3Br_2N \cdot CH_3Cl$ , gespalten. Dasselbe krystallisirt in farblosen Blättern, ist sehr leicht in Wasser, schwer in Weingeist, nicht in Aether löslich und giebt mit feuchtem Silberoxyd (ebenso mit Natronlauge) eine stark alkalisch reagirende, sehr leicht zersetzliche Base. Das Platindoppelsalz,  $(C_5H_3Br_2N \cdot CH_3Cl)_2 PtCl_4$ , bildet orangerothe, glänzende Blättchen, die sehr leicht in heissem Wasser, sehr schwer in heissem Alkohol sich lösen. Dieselbe Ammoniumbase erhält man aus Dibrompyridin mit Jodmethyl und Ueberführen des Jodids in die freie Base. Das Dibrompyridin ist identisch mit dem von Hofmann (*diese Berichte* XII, 788) beschriebenen. Pinner.

Ueber die Einwirkung von Benzylchlorid und Zink auf natürliches Thymol von G. Mazzara (*Gazz. chim.* 1881, 346—352). Die in offenem Kolben durch Erwärmen ausführbare Umsetzung zwischen Benzylchlorid und Thymol bei Gegenwart von Zink liefert Benzylthymol, ein unter 8 mm Druck bei 255° siedendes Phenol, aus dem ein Acetyläther von 245° Siedepunkt bei 8 mm Druck dargestellt werden kann, und Dibenzylthymol, Blättchen oder Nadeln vom Schmelzpunkt 76°, dessen Acetyläther ebenfalls, als nadelförmige, bei 82—85° schmelzende Krystalle erhalten worden ist. Beide Benzylthymole sind in Wasser unlöslich, in den meisten anderen der gewöhnlichen Lösungsmittel löslich, färben sich mit Eisenchlorid in Lösung bei gewöhnlicher Temperatur gelb, beim Kochen roth und lösen sich nicht in kaustischen Alkalien. Mylius.

Ueber die Hydrocellulose und ihre Derivate von Aimé Girard (*Ann. chim. phys.* (5) 24, 337—384). Die früher bereits erwähnte Hydrocellulose (*diese Berichte* XII, 2085 und 2158),  $C_{12}H_{22}O_{11}$ , ist das feine Pulver, welches aus Cellulose unter dem Einfluss starker Säuren entsteht. Um sie darzustellen wird Baumwolle bei 15° 12 Stunden lang in Schwefelsäure von 1.453 specifischem Gewicht getaucht, vorsichtig mit Wasser alle Säure ausgewaschen und der Rückstand bei niedriger Temperatur getrocknet. Auch durch einen Strom von feuchtem Salzsäuregas wird Baumwolle in kurzer Zeit in den

zerreiblichen, die Hydrocellulose charakterisirenden Zustand übergeführt. Andere Säuren eignen sich weniger für diesen Zweck, wenn auch viele organische Säuren — Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure, selbst Essigsäure — bei höherer Temperatur eine Wirkung in der ange-deuteten Richtung auszuüben vermögen. Trockne gasförmige Säuren, z. B. Chlorwasserstoff, greifen die Cellulose nicht an, auch bei mehr-tägiger Berührung nicht. Ganz geringe Mengen Feuchtigkeit aber genügen um die mit Salzsäuregas behandelte Baumwolle in das zer-reibliche Produkt zu verwandeln. (*Diese Berichte* XII, 2086, Zeile 2 von oben steht irrtümlich „Licht“ statt „feuchte Luft“.) Uebrigens ist bemerkenswerth, dass die Baumwolle durch ihren Uebergang in Hydrocellulose nicht an Gewicht gewinnt, sondern um 10 pCt. abnimmt, wahrscheinlich durch Bildung von Glycose. — Die chemischen Eigen-schaften der Hydrocellulose sind im allgemeinen die der Cellulose, nur oxydirt sich erstere leicht bei Temperaturen über 40° unter Gelb-färbung und löst sich in kochendem Essigsäureanhydrid zu einem Syrup, unter Umständen, unter denen Cellulose unangegriffen bleibt.

Durch Nitrirung erhält man aus der Hydrocellulose zerreibliches Pyroxylin von der Zusammensetzung der Schiessbaumwolle und deren Eigenschaften. Als Pulver schmilzt dasselbe wenn es mit einer Flamme in Berührung kommt und brennt langsam ab, während es durch Stoss heftig explodirt.

Mylus.

### Physiologische Chemie.

Das Verhalten der Bacterien des Fleischwassers gegen einige Antiseptica von Nicolai Jalan de la Croix (*Arch. exp. Pathol.* 13, 175—255). Bucholtz (l. c. 4) untersuchte die Wirkung antiseptischer Mittel auf Bacterien, welche aus Tabakinfusen stammten und in künstlicher Nährflüssigkeit (Zucker 10 g, Ammoniumtartrat 1 g, Kaliumphosphat 0.5 g aq. dest. 100 ccm) gezüchtet wurden. Haberkorn (*Das Verhalten der Harnbacterien* etc. J. D. Dorpat 1879) fand bei den aus alkalischem Harn stammenden und darin weiter gezüchteten Bacterien grössere Resistenz gegen Antiseptica als bei Bucholtz's Bacterien und erklärte dieselbe durch die verschiedene Abstammung, während Kühn (*Ein Beitrag zur Biologie der Bacterien* J. D. Dorpat 1879) den Einfluss der verschiedenen Nährflüssigkeiten betonte. Die vom Verfasser zusammengestellten corrigirten Tabellen über die Re-sultate genannter Autoren zeigen, dass Bacterien verschiedener Ab-stammung in der gleichen Bucholtz'schen Nährflüssigkeit im allge-

I a		I b		II a		II b		III a	
Die Entwicklung von Bakterien aus Fleischwasser stammend in Verd. von:		deren Fortpflanzungsvermögen in Verd. von:		die Ertötung schon entwickelter Bakterien in Verd. von:		deren Fortpflanzungsvermögen in Verd. von:		die Entwicklung von in gekochtes Fleischwasser hineinfallenden Bakterienkeimen in Verd. von:	
1: 25250	1: 50250	1: 10250	1: 12750	1: 5805	1: 6500	1: 1250	1: 5250	1: 10250	1: 12750
1: 30208	1: 37649	1: 4911	1: 6824	1: 22768	1: 30208	1: 431	1: 460	1: 28881	1: 34589
1: 11135	1: 13092	1: 488	1: 678	1: 3720	1: 4460	1: 170	1: 258	1: 3148	1: 4716
1: 6448	1: 8515	1: 135	1: 223	1: 2009	1: 4985	1: 190	1: 273	1: 8515	1: 12649
1: 6308	1: 7844	1: 769	1: 1912	1: 2550	1: 4050	1: 336	1: 550	1: 13931	1: 20875
1: 5731	1: 8020	1: 205	1: 306	1: 2020	1: 3353	1: 116	1: 205	1: 5734	1: 8020
1: 5020	1: 6687	—	1: 2010	1: 1548	1: 2010	1: 410	1: 510	1: 10020	1: 20020
1: 4268	1: 5435	1: 59	1: 80	1: 427	1: 835	1: 64	1: 92	1: 4218	1: 4778
1: 3353	1: 5734	1: 220	1: 306	1: 591	1: 820	1: 28	1: 40	1: 3353	1: 5734
1: 2867	1: 4020	1: 50	1: 77	1: 410	1: 510	1: 121	1: 210	1: 2877	1: 4020
1: 2860	1: 3777	1: 303	1: 394	1: 72	1: 110	1: 30	1: 50	1: 1343	1: 1694
1: 2005	1: 3041	1: 706	1: 841	1: 1001	1: 1433	1: 150	1: 200	1: 2005	1: 3041
1: 1340	1: 2229	1: 109	1: 212	1: 109	1: 212	1: 20	1: 36	1: 1340	1: 2229
1: 1003	1: 1121	1: 343	1: 454	1: 60	1: 78	—	1: 35	1: 3003	1: 6004
1: 1001	1: 1433	1: 100	1: 150	1: 150	1: 200	1: 150	1: 200	1: 2005	1: 3041
1: 669	1: 1002	1: 22	1: 42	1: 22	1: 42	1: 2,66	1: 4	1: 402	1: 502
1: 90	1: 112	—	1: 0,8	1: 112	1: 134	—	1: 0,8	—	—
1: 62	1: 77	—	1: 14	1: 48	1: 69	—	1: 12	1: 30	1: 43
1: 21	1: 35	1: 4,4	1: 8	1: 4,4	1: 6	—	1: 1,18	1: 11	1: 21
1: 14	1: 20	—	1: 2,03	1: 116	1: 205	—	1: 5,83	1: 20	1: 29
—	1: 30	—	—	—	—	—	—	—	—
verhin- dert	nicht verhin- dert	aufge- hoben	nicht aufge- hoben	erzielt	nicht erzielt	aufge- hoben	nicht aufge- hoben	verhin- dert	nicht verhin- dert

III b deren Fortpflanzungs- vermögen in Verd. von:		IV a die Entwicklung von in ungekochtes Fleisch- wasser hineinfallenden Bakterienkeimen in Verd. von:		IV b deren Fortpflanzungs- vermögen in Verd. von:		Antiseptica
1: 6500	1: 10250	1: 7168	1: 8358	1: 2525	1: 3358	
1: 1008	1: 1027	1: 15606	1: 23182	1: 1061	1: 1364	- Chlor
1: 109	1: 134	1: 286	1: 519	1: 153	1: 286	- unterchlorigsaur. Kalk
1: 325	1: 422	1: 12649	1: 16782	1: 135	1: 223	- schweflige Säure
1: 493	1: 603	1: 5597	1: 8375	1: 875	1: 1153	- Brom
1: 306	1: 420	1: 3353	1: 5734	1: 72	1: 116	- Schwefelsäure
1: 510	1: 724	1: 2010	1: 2867	1: 843	1: 919	- Jod
1: 937	1: 1244	1: 6310	1: 7535	1: 478	1: 584	- Aluminiumacetat
1: 772	1: 1037	1: 3353	1: 5734	1: 407	1: 607	- Senföl
1: 50	1: 77	1: 1439	1: 2010	1: 77	1: 121	- Benzoessäure
1: 35	1: 50	1: 2860	1: 3777	1: 35	1: 50	- borsalicylsaur. Natron
1: 200	1: 300	1: 2005	1: 3041	1: 100	1: 117	- Pikrinsäure
1: 109	1: 212	1: 1340	1: 2229	1: 20	1: 36	- Thymol
1: 603	1: 1003	1: 1121	1: 1677	1: 343	1: 450	- Salicylsäure
1: 101	1: 150	1: 300	1: 403	1: 35	1: 50	- Kali hypermangan.
1: 22	1: 42	1: 502	1: 669	—	1: 10	- Carbonsäure
—	—	1: 103	1: 134	—	1: 1,22	- Chloroform
—	1: 14	1: 107	1: 161	—	1: 37	- Borax
1: 1,77	1: 2,03	1: 21	1: 30	—	1: 1,42	- Alkohol
—	1: 14	1: 205	1: 308	—	1: 30	- Eucalyptol
—	—	—	1: 13	—	—	- Kali chloricum
aufge- hoben	nicht aufge- hoben	ver- hindert	nicht verbin- dert	aufge- hoben	nicht aufge- hoben	

meinen sich nicht allzu verschieden verhielten. Dagegen sprechen für ein verschiedenes Verhalten in verschiedenen Nährflüssigkeiten die Versuche von Böhlendorff (*Ein Beitrag zur Biologie einiger Schizomyceten*, J. D. Dorpat 1880); auch in Kühn's Versuchen waren z. B. die Eiweissbakterien in ihrer Mutterflüssigkeit resistenter gegen Salicylsäure als in Bucholtz's Flüssigkeit; wie Verfasser nachwies, verhalten sie sich ebenso gegen Sublimat. Die Hauptversuche des Verfassers wurden mit Bacterien angestellt, welche in Fleischwasser (1 Theil zerkleinertes Rindfleisch auf 40 Theile Wasser) durch spontane Infection mit Keimen aus der Luft entwickelt und in ihrer Mutterflüssigkeit weiter gezüchtet wurden; die Versuche dauerten in der Regel 3 Tage.

Vorhergehende Tabelle auf Seite 2836 und 2837 veranschaulicht die Resultate.

Die Differenz der bei verschiedener Versuchsanordnung (I—IV) erhaltenen Zahlen erklärt manche Widersprüche in den Angaben der Autoren. Um entwickelte Bacterien zu tödten bedarf es viel stärkerer Concentration der Antiseptica als um die Entwicklung derselben zu verhindern. Nach Meyer (*Ueber das Milchsäureferment* etc. J. D. Dorpat 1880), welcher die Milchsäurebakterien in Milchserum, also ebenfalls in ihrer Mutterflüssigkeit züchtete, verhielten sich dieselben gegen Antiseptica ähnlich wie des Verfassers Fleischwasserbakterien. Verfasser experimentirte mit Hinsicht auf therapeutische Anwendung besonders mit solchen Stoffen, welche nach Wernitz (*Ueber die Wirkung der Antiseptica* etc. J. D. Dorpat 1880) sich recht unwirksam gegen lösliche Fermente erwiesen hatten und macht in dieser Hinsicht besonders auf das Aluminiumacetat, Thymol und Senföl aufmerksam; er empfiehlt ferner borsalicylsaures Natron, Benzoësäure, Pikrinsäure; dagegen erwies sich Kaliumpermanganat und Borax gegen lösliche Fermente wirksamer als gegen Bacterien.

Herter.

Ueber die Wirkung der das Leben der Bacterien schädigenden Stoffe von William M. Hamlet (*Journ. chem. soc.* 1881, I, 326—331). Verfasser inficirte verschiedene organische Infuse durch Bacterien, welche in Heuaufguss oder Pasteur'scher Lösung cultivirt waren und prüfte die Wirkung der Antiseptica auf die in geschlossenen Gefässen bei 25° C. erhaltenen Flüssigkeiten. Besonders über das Chloroform wurden Versuche angestellt. Dasselbe vermochte zu 2½ pCt. nicht die Bacterien zu tödten (gegen Müntz, *Compt. rend.* 80, 1251; vgl. auch de la Croix, vorhergehendes Referat). Bacterien, deren Bewegungen durch Chloroform aufgehoben wurden, können in frischer Nährflüssigkeit sich normal entwickeln. Verfasser betont die Desinfectionskraft der starken Oxydationsmittel, besonders des activen Sauerstoffs.

Herter.

**Ueber den Harnstoff in der Leber** von F. Hoppe-Seyler (*Zeitschr. physiol. Chem.* 5, 348). Harnstoffbestimmungen, welche Verfasser in Blut und Leber von Hunden anstellte, stimmten mit denen von Munk und von Pechelharig überein, aber die Darstellung reinen Harnstoffs gelang nur aus Blut; die frische Leber lieferte statt dessen neben in Alkohol unlöslichen Körpern eine allmählich krystallisirende alkohollösliche Base. Leucin und Tyrosin fehlt in der Norm in Blut und Leber; nach Verfasser hat man demnach kein Recht, dieselben als Vorstufen des Harnstoffs anzusehen. Herter.

**Ueber einige neue Gehirnstoffe** von Eugen Parcus (*Journ. pr. Chem.* 1881, 310—340). Die historische Einleitung behandelt unter anderem das Verhältniss von Fremy's und v. Bibra's Cerebrinsäure zu Liebreich's Protagon (cf. Gamgee und Blankenhorn, *diese Berichte* XII, 1229, 2167). Verfasser stellte, im Wesentlichen nach Müller (*Ann. Chem.* 105, 361) aus dem Gehirn durch Aufkochen mit concentrirtem Barytwasser, Waschen des Rückstandes mit heissem Wasser und mehrmaliges Auskochen desselben mit Alkohol Cerebrin dar, beim Erkalten der alkoholischen Lösung in kleinen Kugeln ausfallend. Das mit Kohlensäure haltendem Wasser gewaschene und aus Alkohol von 60° C. öfter unkrystallisirte Cerebrin ist ein weisses, wenig hygroskopisches Pulver, leicht löslich beim Erwärmen in Methylalkohol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol, nicht in Aether. Concentrirte Schwefelsäure bildet eine gelbe Lösung, welche an der Luft allmählich eine purpurrothe Haut absetzt. Es quillt nur wenig in heissem Wasser. Trocken erhitzt wird es erst bei 145° gelb, bräunt sich und schmilzt bei 160° und verbrennt leicht. Die trockene Destillation liefert neben einer reducirenden Säure einen neutralen krystallisirbaren in Aether löslichen Körper, bei 55° schmelzend. Abweichende Angaben der Autoren werden durch Verunreinigung oder theilweise Zersetzung ihrer Präparate durch zu langes Kochen mit Barytwasser (cf. Geoghegan, *diese Berichte* XII, 2250) erklärt. — Die Mutterlaugen geben eine gallertige Abscheidung, bestehend aus Cerebrin und zwei ähnlichen Körpern. Das schwerer lösliche Cerebrin wird daraus durch langsame Abkühlung der alkoholischen Lösung abgeschieden, die beiden neuen Körper durch Aceton getrennt. Das „Homocerebrin“ bildet feine Nadeln, welche sich bei 130° gelb färben. Es ist wachsartig, schwer zerreiblich, nicht hygroskopisch; es bildet übersättigte Lösungen, wie das Cerebrin, von welchem es sich durch Löslichkeit in heissem Aether unterscheidet. In heissem Wasser quillt es. — Das „Enkephalin“ bildet Blättchen oder körnige Massen; es zersetzt sich bei 125° und schmilzt bei 150°. Mit heissem Wasser bildet es einen Kleister. Eben so wie die beiden anderen Körper reducirt es Kupferoxydsalz

nach dem Kochen mit Salzsäure. Die Zusammensetzung der drei Körper fand Parcus im Mittel:

	Cerebrin	Homocerebrin	Enkephalin
C	69.08	70.06	68.40 pCt.
H	11.47	11.595	11.60 -
N	2.13	2.23	3.09 -
O	17.32	16.115	16.91 -

Er stellt die Formeln  $C_{80}H_{160}N_2H_{15}$ ,  $C_{80}H_{158}N_2O_{14}$ ,  $C_{109}H_{208}N_4O_{19}$  auf. Das Homocerebrin würde demnach als Anhydrid des Cerebrin erscheinen, kann nach Raber aber auch als Homologon desselben aufgefasst werden; das Enkephalin hält er für ein Zersetzungsprodukt.

Hertor.

Zur Frage der Ausscheidung gasförmigen Stickstoffs aus dem Thierkörper von J. Seegen und J. Nowak (*Pflüger's Arch.* 25, 383—398). Pettenkofer und Voit hatten vor Kurzem (*diese Berichte* XIV, 1006) die von den Verfassern in einer früheren Arbeit (*diese Berichte* XII, 1703) gewonnenen Resultate einer Kritik unterzogen und waren dabei, zum Theil gestützt auf eigene Versuche, zu dem Schlusse gelangt, dass die von Seegen und Nowak gefundene Ausscheidung gasförmigen Stickstoffs auf Fehlerquellen in der Versuchsanordnung zurückzuführen sei. Die Verfasser treten dieser Kritik entgegen und begegnen dem Einwande, dass der von ihnen gebrauchte Sauerstoff stickstoffhaltig und ihre Temperaturmessungen ungenau gewesen seien, mit dem Hinweis auf ihre Controlversuche, aus welchen hervorgeht, dass ihre Versuche von den von Pettenkofer und Voit namhaft gemachten Fehlerquellen nur in sehr minimaler Weise berührt gewesen sein konnten. Am Schlusse machen die Verfasser geltend, dass die Versuche von Gruber, welcher in einer 17 tägigen Versuchsreihe an einem Hunde bei Einnahme von 368.53 g Stickstoff im Harn und Koth 368.25 g Stickstoff gefunden hatte, gegen ihren Nachweis der Ausscheidung von gasförmigem Stickstoff Nichts beweisen könnten, weil das Versuchsthier von Gruber während der Dauer des Versuches um 940 g an Körpergewicht verloren hatte; bezöge man diese Abnahme nicht auf Verlust an Wasser und Fett, sondern auf umgesetztes Fleisch, so blieben etwa 34.8 g Stickstoff übrig, die in den Excreten nicht nachgewiesen seien, somit in der exspirirten Luft vorhanden gewesen sein konnten. Baumann.

Ueber die Wirkung der Bacterien auf Gase von Frank Hatton (*Journ. chem. soc.* 1881, I, 247—258). Verfasser liess bacterienhaltige Fleischinfuse, mit verschiedenen Gasen über Quecksilber abgeschlossen, wochenlang bei Zimmertemperatur stehen; von Zeit zu Zeit wurden Proben der Flüssigkeit mikroskopisch, und solche der darüber stehenden Gase chemisch untersucht. In Sauerstoff wurde



am meisten Kohlensäure ausgeschieden, weniger in Luft und Stickstoff, am wenigsten in Wasserstoff. Kohlenoxyd sowie Leuchtgas schädigte die Bacterien nicht; aus einem Gasgemisch, welches neben 50.51 pCt. Stickstoff 46.94 pCt. Kohlenoxyd enthielt, war nach 14 Tagen das Kohlenoxyd fast ganz verschwunden (oxydirt); etwas Wasserstoff und Grubengas war entwickelt. Knallgas, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Acetylen waren ebenfalls unschädlich, auch Stickoxydul und Stickoxyd, welches theilweise zersetzt wurde. Cyan schädigte die Bacterien, aber nach der allmählich eingetretenen Zersetzung desselben, (es entwickelt sich Stickstoff und Kohlensäure), waren die übrig gebliebenen Keime vollständig lebensfähig. — Fein vertheiltes Eisen wirkte schädlich; über die Wirkung verschiedener Antiseptica vgl. Original. Eine Lösung von 0.978 Harnstoff mit etwas Kaliumphosphat in 100 cm Wasser entwickelte Gas von der Zusammensetzung  $\text{CO}_2$ : 0.53, O: 2.64, N: 96.82 pCt.

Hertor.

Ueber die Verbreitung des Peptons im Thierkörper von F. Hofmeister (*Zeitschr. Physiol. Chem.* VI, 51). Verfasser ist der Ansicht, dass die Umwandlung des Peptons entweder in der Darmschleimhaut selbst, oder sofort nach dem Eintritt in das Blut erfolgt. In der Darmwand wurde unter allen Umständen Pepton angetroffen und zwar steigt hier der Peptongehalt während der Verdauung regelmässig bis zur siebenten Stunde, wo er circa 0.3 pCt. beträgt. Im Blut wurde nicht in allen Fällen Pepton gefunden. Wenn es vorhanden war, betrug seine Menge, absolut genommen, meist weniger als die Hälfte des in der Darmwand gefundenen. Ferner wurde in einzelnen Fällen Pepton in der Milz und im Pankreas vorgefunden; dagegen niemals in den Nieren, den Mesenterialdrüsen, dem Mesenterium, dem Herzmuskel, der Leber. Auch gaben vereinzelte Untersuchungen von Hirn, Extremitätenmuskeln und Lungen negative Resultate. Die Bestimmung des Peptons geschah auf colorimetrischem Wege mittels Kupfersulfat in planparallelen Glaströgen von 5 cm Länge im Lichten nach der früher (*diese Berichte* XIII, 1753 und XIV, 1115) angegebenen Methode. Es empfiehlt sich, vor der Ausfällung des Eiweisses durch Eisenchlorid etwas Bleizuckerlösung zuzusetzen, um den Schleim der Schleimbautdrüsen abzuscheiden. Ein geringer Bleigehalt ist für die Peptonbestimmung nicht von Belang, nur ist es nothwendig, vor Prüfung des Filtrats auf Eiweiss mit Ferrocyankalium die entnommene Probe vorher von Blei zu befreien. Bei der Darstellung des Peptons aus der Leber musste zur vollständigen Entfernung des Eiweisses das Filtrat vom Eisenniederschlag mit Bleioxyd und Bleizucker gekocht, das Blei aus dem Filtrat durch Schwefelsäure entfernt und das Pepton durch Phosphorwolframsäure gefällt werden.

Schotten.

**Das Verhalten des Peptons in der Magenschleimhaut** von F. Hofmeister (*Zeitschr. Physiol. Chem.* VI, 64). Wenn man den Magen eines eben verbluteten Thieres in zwei Hälften theilt und die eine Hälfte sofort, die andere nach einiger Zeit auf Pepton untersucht, so findet man, dass der Peptongehalt mit der Zeit abnimmt, um oft schon vor Verlauf einer Stunde auf Null zu sinken. Wenige Minuten langes Erwärmen des Magens in Wasser von 60° ist im Stande, das Verschwinden des Peptons hintanzuhalten. Man hat keinen Grund, diesen Vorgang der Umwandlung des Peptons im Magen verbluteter Thiere nicht als einen vitalen anzusehen. Da das Blut bei der Umwandlung keine Rolle spielen kann, so muss die Ursache derselben in chemischen Vorgängen gesucht werden, die ihren Sitz in der Magenschleimhaut haben. Schotten.

**Untersuchungen über das Mucin von *Helix pomatia* und ein neues Kohlehydrat (Achrooglycogen) in der Weinberg-schnecke** von H. A. Landwehr (*Zeitschr. Physiol. Chem.* VI, 74). Das durch Auspressen der zerschnittenen Schnecken mit Wasser, Ausfällen mit Essigsäure, Decantiren und Auswaschen auf dem Filter gewonnene Mucin wird zur weiteren Reinigung durch Schütteln mit einer  $\frac{1}{100}$  Natriumcarbonatlösung gelöst, filtrirt, und wieder mit Essigsäure ausgefällt und ausgewaschen. Das so hergestellte Mucin, in welchem beiläufig neben 8.7 pCt. Stickstoff 0.4 pCt. Schwefel gefunden wurden, enthält noch ein Kohlehydrat beigemengt. Kocht man es nur wenige Minuten mit 1 procentiger Schwefelsäure, so reducirt es Kupferlösung, ehe man diese zum Sieden erhitzt hat; während die reducirende Substanz des aus der Submaxillardrüse gewonnenen Mucins erst nach längerem Kochen reducirt. Das Kohlehydrat wird dem Mucin durch längeres Kochen mit Wasser nur unvollständig entzogen. Uebergiesst man das Mucin mit Kalilauge von 5 pCt., so quillt es zuerst auf, und geht dann in eine Lösung über, die alle Eigenschaften einer Alkali-albuminatlösung besitzt. Hat man durch abwechselnden Zusatz von Jodquecksilberjodkalium und Salzsäure das Eiweiss ausgefällt, so kann man aus dem Filtrat mittelst Alkohol das Kohlehydrat fällen. Nach wiederholtem Lösen in Wasser und Wiederfällen mit Alkohol stellt das Achrooglycogen ein weisses, geschmackloses Pulver dar. Seine wässrige Lösung zeigt starke Opalescenz, welche auch beim Kochen mit Kalilauge nicht verschwindet. Gegen Kalilauge ist das neue Glycogen weniger beständig, als das Bernard'sche. Es wird von einer weingelben Jodlösung nicht gefärbt. Es löst Kupferoxyd mit blauer Farbe, reducirt es aber nicht beim Kochen. Durch Bleizucker und durch Kalkwasser wird es nicht gefällt, wohl aber durch basisches Bleiacetat und Ammoniak. Kochen mit Säuren, sowie Speichel und Diastase führen das Achrooglycogen bald in Dextrin

und Traubenzucker über. Beim Trocknen geht es, wie das gewöhnliche Glycogen, in eine gummiartige Modification über. Schotten.

Ueber die Einwirkung des benzoësauren und des salicylsauren Natrons auf den Eiweissumsatz im Körper von Carl Virchow (*Zeitschr. Physiol. Chem.* VI, 78). Der Genuss von benzoësaurem, wie von salicylsaurem Natron bewirkt beim Hunde auch im normalen Ernährungszustande eine Vermehrung der Stickstoffausscheidung um 25--40 pCt. Salkowsky (*diese Berichte* I, 45) hat diese Vermehrung nach Eingabe von Benzoësäure im protrahirten Hungerzustande, Wolfsohn (Inaug.-Diss. Königsberg 1876) nach Eingabe von Salicylsäure bei normaler Ernährung beobachtet.

Schotten.

Ueber den Sauerstoffdruck, unter welchem bei einer Temperatur von 35° das Oxyhämoglobin des Hundes anfängt, seinen Sauerstoff abzugeben von G. Hüfner (*Zeitschr. Physiol. Chem.* VI, 94). Werden Hämoglobinlösungen mit einem Gemisch von Sauerstoff und Stickstoff geschüttelt, so nimmt der durch das Schütteln in dem Gasgemisch erzeugte Druckzuwachs mehr und mehr ab, je höher der Sauerstoffdruck in dem überstehenden Gase schon vor dem Schütteln war. Sobald eine gewisse obere Gränze dieses Anfangsdruckes überschritten ist, schlägt der Zuwachs an Druck sogar in eine Abnahme um. Bei geringerem Hämoglobingehalte wird diese Gränze früher erreicht, als bei grösserem. Die zu den Versuchen verwendeten Hämoglobinlösungen waren am Abend vor dem Versuchstage mit Luft geschüttelt und auf Eis aufbewahrt worden. Wurde eine solche Lösung, welche beim Schütteln mit Gas eine Druckabnahme in demselben bewirkte, kurz vor dem Versuch neuerdings mit Luft geschüttelt, so bewirkte sie eine Druckzunahme. Es hatte also im ersten Fall eine Verzehrung des von der Lösung einfach absorbirten Sauerstoffs stattgefunden und die vom Verfasser ermittelten und in Curven graphisch dargestellten Werthe stellen in der That nur den Gang der Dissociation vor, welche das Oxyhämoglobin unter vermindertem Drucke erleidet. Dafür, dass eine Verzehrung des Sauerstoffs wirklich stattgefunden, spricht besonders auch das häufige Auftreten kleiner Mengen von Kohlensäure (0.2 bis 0.4 pCt.) in dem nach beendigtem Versuche analysirten Gase. Als Substanzen, welche den absorbirten Sauerstoff verbrauchen, könnte man sich sowohl unvermeidliche Verunreinigungen des Farbstoffs, als auch das Oxyhämoglobin selbst denken.

Schotten.

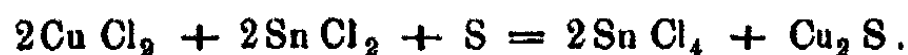
## Analytische Chemie.

**Scheidung und Bestimmung des Arsens** von E. Fischer (*Ann. Chem.* 208, 196—223; *diese Berichte* XIII, 1778)

**Zur Bestimmung der Dampfspannung leicht flüchtiger Substanzen** von W. Thörner (*Repert. anal. Chem.* 1881, 245). Angabe eines Apparates, dessen Zeichnung im Original mitgeteilt ist.

**Ein kleines Dampfstrahlgebläse für Laboratorien** beschreibt W. Thörner (*Repert. anal. Chem.* 1881, 246).

**Eine neue Methode der Entdeckung des Cadmiums in Gegenwart von Kupfer** von A. Orłowsky (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellschaft* 1881 (I), 554). Wenn die blaue Lösung eines Kupfersalzes mit Salzsäure angesäuert, durch Zinnchlorür entfärbt und dann mit Schwefelmilch gekocht wird, so erhält man alles Kupfer im Niederschlage.



Wird nun das Filtrat mit einem Ueberschuss von Ammoniak versetzt, so geht nur das Cadmium in Lösung, in der dann durch Schwefelammon der bekannte gelbe Niederschlag erzeugt wird. Jawein.

**Ueber einige Spectralreactionen der Alkaloide** von C. Hock (*Arch. Pharm.* XVI, 358 und *Compt. rend.* 93, 849). Erhitzt man Digitalin mit concentrirter Salzsäure bis zum Kochen, so erhält man eine grünlich gelbe Lösung. Diese Lösung zeigt bei der Spectralanalyse einen breiten schwarzen Streifen bei *F*, ausserdem ist Violett absorbirt von der Mitte zwischen *F* und *G* an. Die durch Erhitzen von Digitalin mit concentrirter Schwefelsäure erhaltene röthlich braune Lösung giebt zwei Streifen, einen in Grün bei *Eb*, den anderen schwächeren aber breiteren in Grünblau in der Nähe von *F*. Die carmoisinrothe, mit etwas salpetersäurehaltiger Schwefelsäure erhaltene Digitalinlösung zeigt noch einen dritten starken Streifen bei *D*. Die drei Streifen erscheinen noch intensiver, wenn man zur schwefelsauren Digitalinlösung etwas ( $\frac{1}{2}$  pCt.) Eisenchlorid enthaltende Schwefelsäure hinzufügt. Kein Alkaloid zeigt diese charakteristische Spectralreaction. Das mit concentrirter Schwefelsäure behandelte Delphinin giebt ebenfalls eine braune Lösung, zeigt aber nur einen Streifen in Gelbgrün zwischen *D* und *E*. Auch das Belladonnin, welches beim Erhitzen mit Schwefelsäure eine röthliche Lösung giebt, zeigt nur einen breiten Streifen in Blaugrün in der Nähe von *F*. Pinner.

**Methode der quantitativen Analyse der Milch** von M. Giunti (*Gazz. chim.* 1881, 321—330). Der Verfasser theilt mit, welche Operationen zur Milchanalyse ihm als die zweckmässigsten erscheinen,

indem er die Bestimmung von Wasser, Fett, Lactose, Albuminkörpern, unlöslichen und löslichen Salzen ins Auge fasst. Hinsichtlich der Methoden muss auf das Original verwiesen werden. Mylius.

**Darstellung und chemische Constitution des englischen und deutschen Aconitins** von A. Schneider (*Arch. Pharm.* 16, 327—347). Die Arbeit ist durch Vergiftungen veranlasst worden, deren Ursache die bei weitem energischere Wirkung des englischen Aconitins gegenüber dem deutschen war, und hatte den Zweck, für beide Präparate Unterscheidungsmerkmale aufzufinden. Da die erhaltenen Resultate sich nicht in wenig Worten wiedergeben lassen, zumal es unterlassen worden ist, die physiologische Wirkung der untersuchten Substanzen festzustellen, so muss auf das Original verwiesen werden. Mylius.

**Zur Bestimmung von doppelt kohlensauren neben einfach kohlensauren Alkalien** empfiehlt G. Lunge (*Chem. Industrie* 1881, 369) folgendes Verfahren. In einem Theil der kalt bereiteten Lösung des Bicarbonates wird zunächst durch Normalsäure der Gehalt an Alkali bestimmt. Eine zweite Probe wird mit einem Ueberschuss von  $\frac{1}{2}$  normalem Ammoniak und von Chlorbaryum versetzt, nach Abscheidung des entstandenen kohlensauren Baryts durch Filtration das überschüssige Ammoniak mit Säure zurücktitrirt und das fehlende als gleichwerthig der Bicarbonat-Kohlensäure in Rechnung gezogen. Zählt man diese zu der Monocarbonat-Kohlensäure, welche sich aus der beim ersten Versuch verbrauchten Menge Normalsäure berechnen lässt, so erhält man die Gesamtmenge der vorhandenen Kohlensäure.

**Den Gesamtschwefel in Sodalaugen** bestimmt derselbe Verfasser (a. a. O.) durch Chlorbaryum nach Oxydation mittels Bromwasser oder concentrirter Chlorkalklösung.

**Das Ferrocyankalium in den Soda- und Pottaschrohlagen** empfiehlt Lunge (a. a. O.) entweder nach de Haën (Titration des gefällten Berlinerblau mit Chamäleon) oder nach einer näher beschriebenen Modifikation des Kupfervitriolverfahrens von Hurter (Titration mit Kupfersulfat, nachdem durch die gerade ausreichende Menge Chlorkalk alles Ferrocyanür in Ferridcyanür verwandelt ist, bis ein Tropfen mit Eisensulfatlösung die rothe Farbe des Kupferferrocyanürs hervorbringt) zu bestimmen. Ersteres Verfahren hat als Nachtheil vor letzterem nur den Zeitaufwand gegen sich, welcher durch das Auswaschen des Berlinerblaus verursacht wird. Mylius.

**Reaktionen der Galliumsalze** von Lecoq de Boisbaudran (*Compt. rend.* 93, 815). Gallium wird mehr oder weniger stark mit niedrigerissen beim Fällen von Zink, Kupfer, Mangan, Silber, Arsenik und Eisen mit Schwefelwasserstoff in essigsaurer oder ammoniakalischer Lösung. Die Fällung des Galliums durch Ammoniak wird durch die Gegenwart von Weinsäure verhindert. Eine neutrale Galliumalaun-

lösung scheidet nach mehreren Monaten ein weisses basisches Salz aus, welches sich nur langsam in verdünnter Schwefelsäure, schneller in Salzsäure löst. Gelbes Blutlaugensalz giebt mit Galliumsalzen einen in Salzsäure unlöslichen Niederschlag. Diese Reaction ist so empfindlich, dass eine Lösung, welche  $\frac{1}{10000}$  Gallium enthält, nach Zusatz von concentrirter Salzsäure durch Blutlaugensatz noch getrübt wird. Aus den Salzen des Galliums mit starken Mineralsäuren wird nach Uebersättigung mit Ammoniak das Galliumoxyd durch anhaltendes Kochen vollständig gefällt; ebenso wird aus verdünnten Galliumacetatlösungen, die Ammoniumacetat enthalten, durch Kochen der grösste Theil des Galliums niedergeschlagen. Barium- und Calciumcarbonat fallen schon in der Kälte vollständig das Gallium aus. Zur Abscheidung des Galliums empfiehlt Verf. die heissen sauren Lösungen mit Natriumsulfit zu versetzen, um die Eisenoxydsalze zu reduciren, dann Soda bis zur schwach sauren Reaction hinzuzufügen und schliesslich mit einem kleinen Ueberschuss von Calciumcarbonat die Fällung zu bewirken. Pinner.

**Ueber den Kohlensäuregehalt der höheren Luftschichten** von A. Müntz und E. Aubin (*Compt. rend.* 98, 797). Beide Verfasser, welche durch zahlreiche frühere Untersuchungen festgestellt haben, dass der Kohlensäuregehalt der Atmosphäre in den verschiedenen Gegenden der Erdoberfläche schwankt, haben jetzt auf dem Pic du Midi in den Pyrenäen in einer Höhe von 2877 m an 6 verschiedenen Tagen, dreimal täglich, die Kohlensäure der Luft bestimmt und in 10,000 Volumen zwischen 2.69 und 3.01 Volumen  $\text{CO}_2$  gefunden, so dass der Schluss, die Kohlensäure sei in gleicher Weise durch die gesammte Atmosphäre verbreitet, gerechtfertigt ist. Pinner.

**Methode für genaue und rasche Analyse von Luft** von Edw. W. Morley (*Amer. Chem. Journ.* 3, 277). Verfasser giebt Beschreibung mehrerer von ihm gebrauchten Vorrichtungen zu Sammlung der Proben, Ueberfüllung in das Eudiometer, Ablesung u. s. w. Schertel.

**Ueber einen neuen Indicator** von P. Degener (*Zeitschr. des Vereins f. Rübenz.-Industr.* 1881, 357 nach *Chem. Centralbl.* 1881, 411). Hr. Degener hatte über den von ihm entdeckten und als Indicator in der Alkalimetrie, zumal zur Bestimmung von Alkalien und Erdalkalien zusammen mit deren kohlensauren Salzen, angewendeten Farbstoff Phenacetolin ausser dem in dem Referat über die Art der Anwendung durch Lunge (*diese Berichte* XIV, 2603) bereits enthaltenen, noch Folgendes mitgetheilt, worüber nachträglich zu berichten ist. Durch Erhitzen von gleichen Molekülen Phenol, Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure entstehen zwei Farbstoffe, welche schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol sind. Der eine, etwas löslichere,

kann durch Auskochen mit Wasser und Erkalten der Lösung erhalten werden. Er ist von brauner Farbe und wird Phenacetolin genannt. Der schwerer lösliche, grüne, löst sich in Alkohol mit derselben Farbe. Beide lösen sich nicht in Aether. Zu Indicatoren eignen sich beide (daher sie nach Lunge nicht getrennt werden brauchen), besonders aber das Phenacetolin. Da es durch Erdalkalien und Alkalien blassgelb, durch deren kohlensaure Salze aber roth gefärbt wird, so glaubt der Verfasser annehmen zu dürfen, dass es ein Hydroxyl enthält, welches nur durch Alkalien, und ein Carboxyl, welches schon durch Erdalkalien gesättigt wird. Mylus.

Die organische Substanz im Seewasser von William Jago (*Journ. chem. soc.* 1881, I, 320—325). Jago machte quantitative Bestimmungen in Seewasser, welches zwei Monat hindurch annähernd an derselben Stelle geschöpft wurde. Das Verhältniss des organischen N (0.073 — 0.222 in 100 000 Theilen) zum organischen C (0.151 bis 1.188) variierte von 5.3 bis 1.29 (Mitte 3.2). Vom organischen N (durch Verbrennung bestimmt) wurde nur ein kleiner Theil durch alkalische Permanganatlösung als organisches  $\text{NH}_3$  entwickelt (0.001 bis 0.038), auch die Oxydirbarkeit nach Tidy (*diese Berichte* XII, 1912) (den zur Titerstellung benutzten Lösungen wurde der NaCl- und KBr-Gehalt des Seewassers gegeben) war verhältnissmässig gering. Ein Heuinfus. (organ. C = 28.426, N = 2.42), dessen Veränderung durch Fäulnisbakterien verfolgt wurde, enthielt nach 20 Tagen organischen C 22.552, N 2.35; das anorganische  $\text{NH}_3$  war verschwunden, das organische  $\text{NH}_3$ , sowie die Oxydirbarkeit war nach kurz dauernder Zunahme gefallen (vergl. *diese Berichte* XIII, 1365). Verfasser schliesst daraus, dass die organische Substanz des Seewassers ebenfalls zum grossen Theil organisirt sei, was der 6. Bericht der Rivers Commission S. 133 bereits aus den grossen quantitativen Schwankungen vermuthet hatte. Das sich absetzende Sediment war im wesentlichen organisch. Hertor.

Experimentelle Untersuchungen über die besten Methoden, Blei, Silber und Quecksilber bei Vergiftungen im thierischen Organismus nachzuweisen von V. Lehmann (*Zeitsch. Physiol. Chem.* VI, 1—43). Nach Eingeben von Bleisalzen, auch von schwerlöslichen, wie Sulfat und Phosphat, nicht aber von unlöslichem Bleipflaster, ist das Blei nachweisbar im Harn und allen Organen. Wird das Blei in Gaben von 3—4 mg pro Tag Kaninchen eingegeben, so sind Spuren schon nach dem ersten Tag im Harn nachweisbar; die grössere Menge wird in den Organen abgelagert. Nach 4—5 Tagen finden sich im Blute nur Spuren; grössere Mengen in Herz, Lungen, Nieren, Gehirn, Knochen. Zur vollständigen Abscheidung des Bleis aus thierischen Organen oder Flüssigkeiten, muss die organische Sub-



stanz durch chlorsaures Kali und Salzsäure zerstört werden. Aus den so gewonnenen Lösungen wird das Blei mit demselben Erfolge entweder zuvor auf einer Platinelektrode abgeschieden oder direct aus der alkalisch gemachten Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt. Ist die Menge des Schwefelbleis zur Gewichtsbestimmung zu gering, so wird es colorimetrisch bestimmt (vgl. Bischoff, *diese Berichte* XII, 129). Ein Gehalt von 0.01 mg Blei in 100 ccm Lösung giebt sich noch durch eine deutliche Braunfärbung zu erkennen. Die Abscheidung des Bleis auf Platin mittels eines Platin-Aluminiumelementes nach Mayençon und Bergeret (*diese Berichte* VII, 262) und die Abscheidung auf Kupfer nach Reinsch ergeben weit weniger genaue Resultate. — Das empfindlichste Reagens auf Silber ist die Salzsäure. Bei einem Gehalt von 0.25 mg Silbernitrat auf 100 ccm Wasser entsteht durch Salzsäure noch eine deutliche Trübung. Zum Nachweis des Silbers in thierischen Flüssigkeiten oder Organen wird die eingedampfte Flüssigkeit oder das Organ mit Soda und Salpeter geschmolzen, die Schmelze mit Wasser ausgezogen und der, das reducirte Silber enthaltende Rückstand in verdünnter Salpetersäure gelöst. Entsteht auf Zusatz von Salzsäure nur eine Trübung, so wird die Menge des Silbers durch Vergleichung mit einer Trübung von bekanntem Silbergehalt bestimmt. Nach dieser Methode liess sich Silber im Harn eines Kaninchens nachweisen, dem 18 mg Silbernitrat subcutan injicirt waren; im Harn und in der Leber nach Injection von 48 mg Silbernitrat. Weit weniger empfindliche Reactionen auf Silber sind die Abscheidung auf Kupfer, durch Zinkstaub und durch Electrolyse. — Diejenige Methode, welche die kleinsten Mengen von Quecksilber (0.1 mg Quecksilberchlorid in 1 L Harn) nachzuweisen gestattet, ist die Destillation mit Wasserdampf nach A. Mayer (Wiener med. Jahrb. 1877). Um das Schäumen der alkalischen Lösung zu verhindern, setzt man zweckmässig etwas Kochsalzlösung zu. Das in Silbernitrat-Glaswolle aufgefangene Quecksilber wird, nach der Methode von Schneider, durch Erhitzen in ein Cappillarrohr getrieben und in Quecksilberjodid übergeführt. Schneider (Wien, *Acad. Ber.* 1860, Bd. XL) schlägt das Quecksilber nach Zersetzung der organischen Substanz durch chlorsaures Kali und Salzsäure auf einer Goldelektrode nieder. Nach diesem Verfahren lässt sich 0.1 mg  $\text{HgCl}_2$  in 100 ccm Wasser genau erkennen. Etwas weniger genau ist die Methode von Fürbringer (Berl. klin. Wochenschrift 1878), nach welcher das Quecksilber aus dem angesäuerten, auf  $70^\circ$  erwärmten Harn auf Messingwolle abgeschieden wird. Wenig brauchbar sind die Methoden der trocknen Destillation mit Kalk nach Mayer, die der Ausscheidung durch Zinkstaub nach Ludwig (Wiener med. Jahrb. 1877 und 1880), durch ein Platineisenelement nach Mayençon und Bergeret, und die Methode von Byasson,



nach welcher das durch eine Smithson'sche Säule ausgeschiedene Quecksilber in einem Reagirrohr durch Erwärmen ausgetrieben wird und auf ein mittels Goldchloridnatrium und Platinchlorid hergestelltes Reagenspapier wirkt. — Zur quantitativen Bestimmung kleiner Mengen von Quecksilber fertigt man sich nach der combinirten Mayer-Schneider'schen Methode eine Scala von Jodquecksilber-röhrchen an, ähnlich den Otto'schen Arsenspiegelröhren. Nach subcutaner Injection von 3—4 mg Sublimat pro Tag lässt sich beim Kaninchen nach 5 Tagen das Quecksilber im Harn und allen Organen nachweisen. Eine grössere Menge lagert sich in Herz und Lungen, Leber und Muskeln ab, viel weniger im Gehirn und im Knochen. Ebenso geht eine geringere Menge in den Harn über. Schotten.

Ueber die volumetrische Bestimmung des Phenols von P. Giacosa (*Zeitsch. physiol. Chem.* VI, 43.) Man bereitet sich ein Bromwasser von der Stärke, dass ein gemessenes Volum desselben einem gleichen Volum einer 0,05 procentigen Phenollösung entspricht. Nachdem man durch einen vorläufigen Versuch den Gehalt der zu untersuchenden Carbollösung ungefähr bestimmt hat, verdünnt man bis zu einem Gehalt von etwa 0,05 pCt. und lässt von der abgemessenen Lösung soviel zu 20 ccm Bromwasser fliessen, bis eine — von Tribromphenol freie — Probe der Flüssigkeit Jodstärkekleister nicht mehr bläut. — Um den Gehalt von Verbandstoffen an Phenol zu bestimmen, bringt man eine gewogene Menge derselben in ein Rohr, durch welches man einen, durch Salzsäure schwach angesäuerten, Wasserdampfstrom leitet. Enthält das Destillat harzige Substanzen, so filtrirt man, ehe man das Phenol bestimmt. (Vgl. *diese Berichte* XIV, 1574, 1581, 2305.) Schotten.

## General-Versammlung vom 17. December 1881.

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

Nach Begrüssung der zahlreich versammelten, ordentlichen Mitglieder des Vereins giebt der Vorsitzende den heutigen Bestand der deutschen chemischen Gesellschaft im Vergleich mit dem Bestande derselben in den Jahren 1879 und 1880:

	19. Dec. 1879	22. Dec. 1880	17. Dec. 1881
Ehrenmitglieder	14	14	13
Ordentliche Mitglieder	1802	1944	2093
Ausserordentliche Mitglieder	270	307	278
	<u>2086</u>	<u>2265</u>	<u>2384.</u>

Aus diesen Zahlen erhelle, dass die Mitgliederzahl auch in diesem Jahre wieder in bemerkenswerther Weise zugenommen habe, obwohl die diesjährige Zunahme (119 Mitglieder) erheblich geringer sei als die des Vorjahres (179 Mitglieder). Aber auch dieser geringe Zuwachs müsse gerade in diesem Jahre besonders erfreulich erscheinen. Die Anwesenden würden sich erinnern, dass der Vorstand sich in der letztjährigen Generalversammlung veranlasst gesehen habe, eine Erhöhung der Beiträge sämtlicher Mitglieder der Gesellschaft zu beantragen. Dieser Antrag sei mit einer, an Einmüthigkeit grenzenden Majorität angenommen worden, gleichwohl seien einige ängstliche Gemüther besorgt gewesen, es werde diese Erhöhung der Beiträge die Zahl der Mitglieder der Gesellschaft beeinträchtigen. Diese Besorgniss habe wohl angesichts der eben mitgetheilten Ergebnisse jeden Anhalt verloren.

Dagegen habe die Gesellschaft, wie die folgende Zusammenstellung darlege, im Vergleich mit früheren Jahren eine Einbusse an Originalmittheilungen erlitten:

	1878	1879	1880	1881
Mittheilungen	602	604	563	513

Dieser Verlust müsse wesentlich zwei Umständen zugeschrieben werden. Einmal sei in Amerika eine neue chemische Zeitschrift ent-

standen: *The American Chemical Journal*, welches den transatlantischen Chemikern einen sehr schnellen und bequemen Modus der Publication biete; viele Arbeiten, welche früher den „Berichten“ direct zugeflossen seien, gelangten heute erst in zweiter Linie in dieselben. In der letzten Zeit habe die chemische Forschung in Amerika sehr erfreulich zugenommen und es seien der Gesellschaft durch die angedeuteten Verhältnisse nachweislich wohl kaum weniger als 20 bis 30 Originalmittheilungen verloren gegangen. Einen ähnlichen, aber noch schwerer ins Gewicht fallenden Einfluss habe die Begründung der akademischen Monatshefte für Chemie in Wien geübt. Die neue Einrichtung setze die österreichischen Chemiker in den Stand, ihre Arbeiten der Wiener Akademie vorzulegen und gleichzeitig der schnellen Veröffentlichung derselben sicher zu sein. Auf die Vortheile, welche diese Einrichtung sowohl den chemischen Forschern, als auch der Akademie bringe, brauche nicht näher hingedeutet zu werden. Er glaube den Verlust nicht zu hoch anzuschlagen, wenn er annehme, dass die „Berichte“ durch Begründung der Monatshefte um etwa 50 bis 60 Originalarbeiten ärmer geworden seien.

Diese unvermeidlichen Verluste seien aber glücklicher Weise durch die Weiterentwicklung der Referate in befriedigendster Weise gedeckt worden. Diese letztere erhelle bereits aus einem Vergleiche der Seitenzahl des diesjährigen Jahrganges mit demjenigen der drei Vorjahre:

	1878	1879	1880	1881
Seitenzahl der Jahrgänge	2310	2416	2473	2866

Einen noch klareren Einblick in die Entfaltung der laufenden Berichterstattung gewähre aber die folgende Tabelle, in welcher die einzelnen Fächer, über die referirt wurde, und die Zahl der Referate für das Jahr 1880 und 1881 einander gegenübergestellt seien:

	1880	1881
Allgemeine und physikalische Chemie	—	113
Anorganische Chemie . . . . .	143	197
Organische Chemie . . . . .	209	429
Physiologische Chemie . . . . .	104	158
Analytische Chemie . . . . .	188	292
	<u>644</u>	<u>1189</u>

Dass eine so zahlreiche Gesellschaft, wie die chemische, binnen Jahresfrist vom Tode verschont geblieben sein solle, könne nicht erwartet werden; die diesjährige Todtenliste sei aber leider eine sehr umfangreiche. Die Gesellschaft habe, soweit Meldungen bei dem Vorstande eingelaufen seien, im Jahre 1881 folgende Mitglieder verloren:

- 1) J. Gust. Andreoni, Novara.
- 2) Dr. Aronheim, Höchst.
- 3) A. Beringer, Charlottenburg.
- 4) Dr. J. Cohen, Amsterdam.
- 5) M. Firlé, Breslau.
- 6) Carl Grimm, Tübingen.
- 7) G. Henrich, Hermannstadt.
- 8) Dr. Fr. Kessel, Alexandrien.
- 9) Otto Kromberg, Barmen.
- 10) Fred. Kuhlmann jun., Lille.
- 11) Dr. Giuseppe Magatti, Palermo.
- 12) Dr. J. Reincke, Altona.
- 13) Dr. Paul Rothe, Fürth.
- 14) Paul Winkelmann, Leipzig.
- 15) Prof. Wilh. Weith, Zürich.
- 16) A. Stöpel, Göttingen.
- 17) A. Wischnegradski, St. Petersburg.

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

Der Vorsitzende fordert diejenigen, welche in der Lage seien, über die Verewigten Mittheilungen zu machen, auf, mit dem Vorstande der Gesellschaft in Beziehung zu treten. Im vorigen Jahre habe er der Gesellschaft eine Skizze der Lebensarbeit des verstorbenen Ehrenmitgliedes der Gesellschaft, Heinrich Buff in Aussicht stellen können. Er freue sich mittheilen zu können, dass diese Skizze aus der Feder der HHrn. C. Bohn und H. Kopp schon seit längerer Zeit eingelaufen sei und mit dem letzten Hefte des diesjährigen Jahrganges erscheinen werde. Dasselbe gelte von einem Lebensbilde des verstorbenen Ehrenmitgliedes Zinin, welches wir der Güte der HHrn. A. M. Butlerow und A. P. Borodin verdanken.

Noch, führt der Vorsitzende fort, werde die Versammlung mit Genugthuung vernehmen, dass ein Werk, welches durch die Initiative der Gesellschaft in Angriff genommen worden sei, rasch seiner Vollendung entgegengehe. Im vorigen Jahre habe er in der Generalversammlung den Contract vorgelegt, welchen die Executiv-Commission für die Aufstellung der Liebig-Statue in München mit dem Bildhauer, Hrn. Prof. M. Wagmüller, abgeschlossen; heute sei er in der glücklichen Lage mittheilen zu können, dass seiner Ansicht nach mehr als dem Vertrage entspreche in dem abgelaufenen Jahre geleistet worden sei. Durch einen Besuch der Werkstätte des Künstlers gegen Ende September habe er sich überzeugt, dass die Punktirung der Statue nahezu vollendet sei. Die Wahl des Marmors, soweit sich die Dinge überblicken liessen, sei eine überaus glückliche gewesen; blendende Weisse, strahlend krystallinische Structur, glockenhell

tönender Klang unter dem Schlage des Hammers. Bisher seien die Punctirer auf keinerlei schadhafte Stellen gestossen, und angesichts der dünnen Schicht, welche noch hinwegzunehmen sei, dürfe man mit grosser Sicherheit hoffen, dass der Block fehlerlos sei. Auch lasse sich schon jetzt, obwohl der Künstler die letzte Hand noch nicht angelegt habe, erkennen, welchen mächtigen Eindruck das Kunstwerk machen werde. Nach einem von dem Hrn. Dr. Erhardt, erstem Bürgermeister von München, vor einigen Tagen eingelaufenen Briefe seien seit September weitere sehr erhebliche Fortschritte gemacht worden<sup>1)</sup>.

Aus dem Berichte des Hrn. Schatzmeisters werde die Versammlung erschen, wie ganz erheblich sich die Finanzen der Gesellschaft gebessert hätten. Von einer Existenz von Hand zu Mund sei keine Rede mehr; ein regelmässiger Ueberschuss gestatte dem Vorstande, den Bedürfnissen des Vereines nach den verschiedensten Richtungen hin Rechnung zu tragen. Bereits seien mehrfache Vorschläge gemacht und in dem Vorstande erwogen worden. Vor Allem erscheine es erwünscht, Verbesserungen in Aussicht zu nehmen, welche sämtlichen Mitgliedern der Gesellschaft, den auswärtigen sowohl als den einheimischen, zu Gute kämen. In diesem Sinne werde von verschiedener Seite befürwortet, neben einer fortdauernden Sorge für den correcten und umfassenden Inhalt der Berichte, auch die äussere Ausstattung der Zeitschrift nicht aus dem Auge zu verlieren. Stärkeres und weisseres Papier, neue Typen, so wie ein vermehrter Durchschuss der Schrift seien in erster Linie anzustreben. Proben, welche Verleger und Drucker bereits vorgelegt hätten, und welche sich in den Händen der Versammlung befänden, zeigten, dass nach den angedeuteten Richtungen hin noch ausgiebiger Raum für Verbesserungen gegeben sei. Beschlüsse für das nächste Jahr seien indessen noch nicht gefasst worden, da der abtretende Vorstand dem heute zu wählenden die freie Bewegung nicht habe beeinträchtigen wollen.

Die Versammlung schreitet nunmehr zu dem Wahlgeschäft.

Zu Scrutatoren werden die HH. O. Doebner, B. Genz, Paul J. Meyer, H. Römer, C. Schotten und W. Will ernannt.

<sup>1)</sup> Den am 17ten gesprochenen Worten muss ich leider ein trauriges Postscript binzuflügen. Während diese Blätter durch die Presse gehen, bringen die Zeitungen die erschütternde Kunde, dass der edle Schöpfer des herrlichen Kunstwerks, Prof. Michael Wagnmüller schon am 27. December in München gestorben ist. Die Mitglieder der Executiv-Commission sind von tiefster Wehmuth erfüllt, dass das Geschick dem Künstler versagt hat, das Werk, dem während langer Jahre die ganze Kraft seines Geistes gewidmet war, der Vollendung entgegenzuführen. Nach bereits eingeholten Berichten sind aber sämtliche Arbeiten schon soweit gediehen, dass alle Aussicht vorhanden ist, es werde das Denkmal auch nach dem Tode des Künstlers in würdiger Weise zum Abschlusse gelangen.

Der Schriftführer constatirt alsdann durch die Präsenzliste die Gegenwart von 52 ordentlichen Mitgliedern der Gesellschaft und übergibt den Scrutatoren 570 zur Wahl der Ehrenmitglieder und 40 zur Wahl des Präsidenten dem Secretariat übersandte Stimmzettel.

Nach einer von Hrn. Martius angeregten Besprechung der Candidatenliste, an welcher sich Hr. Sell und der Vorsitzende theiligen, werden

Hr. A. Butlerow in St. Petersburg,  
Hr. F. Abel in London,  
Hr. Warren De La Rue in London und  
Hr. Quintino Sella in Rom,

ersterer mit 616, die drei letzteren ein jeder mit 614 Stimmen, zu Ehrenmitgliedern der Gesellschaft erwählt.

Die in sechs Gängen vorgenommene Wahl des Vorstandes pro 1882 liefert das nachstehende Ergebniss:

#### Vorstand für 1882.

Präsident:

A. W. Hofmann.

Vice-Präsidenten:

H. Landolt.            H. Limpricht.  
A. Kekulé.            C. Liebermann.

Schriftführer:

F. Tiemann.        A. Pinner.

Stellvertretende Schriftführer:

E. Baumann.        Eug. Sell.

Schatzmeister:

J. F. Holtz.

Bibliothekar:

S. Gabriel.

Ausschuss-Mitglieder:

Einheimische:

C. A. Martius.  
C. Scheibler.  
G. Krämer.  
H. Wichelhaus.  
A. Bannow.  
A. Geyger.  
O. Doebner.  
E. Salkowski.

Auswärtige:

F. Beilstein.  
A. Classen.  
K. Kraut.  
O. Fischer.  
W. Städel.  
W. Kalle.  
Z. Skraup.  
J. Brühl.

Zu Revisoren des von dem Hrn. Schatzmeister erstatteten, im Nachstehenden abgedruckten, finanziellen Jahresberichts sind schon vorher die HHrn. A. Franck, Br. Kerl und C. Sarnow ernannt worden. Nach vorgenommener Prüfung der Bücher berichtet Hr. A. Franck Namens der Revisions-Commission, dass dieselbe den vorgelegten Bericht richtig gefunden habe, worauf die Versammlung dem Schatzmeister Decharge ertheilt.

Der Vorsitzende dankt den Scrutatoren und Revisoren für die der Gesellschaft geleisteten Dienste und schliesst die Versammlung darauf gegen zehn Uhr.

Der Schriftführer:  
Ferd. Tiemann.

Der Vorsitzende:  
A. W. Hofmann.

---

**Jahres-**  
**der Kasse der „Deutschen**

	M	S	M	S
Cassabestand am 21. December 1880 . . . . .			1,138	40
<b>Einnahmen.</b>				
Lebenslängliche Beiträge: No. 75—77 von 3 Mitgliedern à M 300. . . . .	M		900.00	
Jährliche Beiträge pro 1880: vom 21. December 1880 bis 15. December 1881 . . . . .			- 44,320.00	
Zahlungen für das General-Register: vom 1. März bis 15. December 1880 . . . . .		- 16,505.00	61,725	00
Verkaufte Berichte durch die Buchhandlung . . . . .			4,891	14
Zinsen auf das Gesellschafts-Vermögen pro 1880 . . . . .			2,098	50
Diverse:				
Rückvergütung von Uebersetzungskosten . . . . .	M		51.55	
Verkaufte einzelne Hefte des XII. bis XIV. Jahrganges . . . . .			- 23.50	
CoursgeWINN bei vom Ausland eingegangenen Beiträgen . . . . .			- 14.25	
			89	30
<b>Gesamt-Einnahme . . . . .</b>			<b>69,942</b>	<b>34</b>
Ferner wurden der Kasse zugeführt durch Verkauf von:				
M 3,000 Berliner 4 <sup>o</sup> Pfandbriefe . . . . .		à 101.90	3,049	60
- 3,000 - 4 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> <sup>o</sup> Stadtanleihe . . . . .		à 100.10	3,028	65
- 5,700 - 4 <sup>o</sup> Pfandbriefe . . . . .		à 100.00	5,778	00
- 1,500 - 4 <sup>o</sup> - . . . . .		à 100.10	1,492	70
			13,348	95
<b>Summa . . . . .</b>			<b>83,291</b>	<b>29</b>

**Vermögens-Bestand am 17. December 1881.**

	M	S	M	S
Baare Kasse: Bestand laut Abschluss . . . . .			731	95
Werthpapiere (Börsencours vom 14. December 1881):				
M 6,600 3 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> <sup>o</sup> Priorit.-Oblig. der Berg. Märkischen Eisenbahn . . . . .		à 93.75	6,187	50
- 3,000 4 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> <sup>o</sup> Priorit.-Oblig. der Oberschles. Eisenbahn . . . . .		à 103.75	3,112	50
- 2,400 4 <sup>o</sup> Deutsche Reichsanleihe . . . . .		à 100.90	2,421	60
- 33,000 4 <sup>o</sup> Berliner Pfandbriefe . . . . .		à 100.20	33,066	00
			44,787	60
<b>Summa . . . . .</b>			<b>45,519</b>	<b>55</b>

Berlin, den 17. December 1881.

Der Schatzmeister:  
**J. F. Holtz.**



**Abschluss**  
**Chemischen Gesellschaft“ pro 1881.**

	ℳ	ℳ	ℳ	ℳ
<b>Ausgaben.</b>				
Auszahlung an die Buchhandlung für Drucklegung der Berichte . . . . .	ℳ 19,836.00			
Porti-Auslagen der Buchhandlung auf versandte Berichte . . . . .	- 6,843.94	26,679	94	
Honorar für den Gehülfen der Redaction . . . . .	- 2,250.00			
Honorar für Ordnen der Referate . . . . .	- 2,000.00	4,250	00	
Correspondenzen . . . . .	- 126.00			
Referate . . . . .	- 2,288.70			
Auslagen für die Bibliothek . . . . .	- 1,282.20			
Register pro 1880 (Restzahlung) . . . . .	- 100.00	3,796	90	
Auslagen für das General-Register, Honorar, Druck, Porti u. s. w. . . . .		4,934	00	
Diverse:				
Secretariat: Drucksachen, Remunerationen und kleine Unkosten . . . . .	ℳ 1,285.10			
Redaction: Porti und kleine Unkosten . . . . .	- 242.30			
Casse: Drucksachen, Remunerationen und kleine Unkosten . . . . .	- 995.05	2,522	45	
<b>Gesamt-Ausgabe</b> . . . . .			42,183	29
Ferner wurden der Kasse entzogen durch Ankauf von:				
ℳ 7,800 Berliner 4 <sup>o</sup> Pfandbriefe . . . . .	à 99.70	7,810	40	
- 10,200 do. . . . .	à 99.70	10,221	55	
- 10,200 do. . . . .	à 99.70	10,229	50	
- 6,900 do. . . . .	à 99.90	6,943	00	
- 5,100 do. . . . .	à 100.20	5,171	60	40,376 05
Cassenbestand am 17. December 1881 . . . . .			731	95
<b>Summa</b> . . . . .			83,291	29

Für die Richtigkeit:  
 Berlin, den 17. December 1881.  
 Dr. Franck.            B. Kerl.            C. Sarnow.

Die nachstehend verzeichneten ausserordentlichen Mitglieder sind nach § 4 der Statuten am 1. December 1881 in die Reihe der ordentlichen Mitglieder übergetreten:

Agema, Joh., Universitäts-Apotheker, Leiden.  
 Albersheim, Dr. M., Nottuln, Westfalen.  
 Andresen, Dr. Momme, Chem. Lab. d. Polytechn., Dresden.  
 Arendt, Dr. M., Delavare Avenue, Buffalo N. Y., U. S. A.  
 Armitage, W. S., Hyde Park, London W.  
 Arnold, C. W., Aarau (Schweiz).  
 Arx, Dr. J. v., Oensingen (Solithurn).  
 Aschmann, Camille, Rue de Montons 10, Louvain.  
 Aumann, Dr. C., Hildesheim.  
 Aurep, Dr. B. v., Physiol. Inst., Erlangen.  
 Balsohn, M., Rue Mazarine 41, Paris.  
 Bangel, Georg, Magdalenenhausen bei Wetzlar.  
 Barry, Dr., Halle a. S.  
 Bauer, Carl, Assist. i. Univ.-Laborat., Würzburg.  
 Becker, A., Freiburg i. Br., Chem. Univ.-Laborat.  
 Becker, A., Eupen (Rheinprov.).  
 Behrend, Rob., Physikal.-chem. Laborat., Leipzig.  
 Bennert, Carl, Mühlenbach 24, Cöln a. Rh.  
 Berdet, L., 121 Boulevard Hausmann, Paris.  
 Bergmann, Ferd., Univ.-Labor., Würzburg.  
 Berlinerblau, Jos., Univ.-Laborat. d. Polytechn., Dresden.  
 Bertoni, Dr. Giac., Via Morigi 15, Milano.  
 Biedermann, H., Prem.-Lieut. a. D., Halle a. S.  
 Binder, Felix, Etabl. Boeringer-Zurher & C<sup>ie</sup>, Cernay, Ob.-Els.  
 Blank, Albert, Breitestr. 6, Elberfeld.  
 Bleibtreu, Dr. H., Actienges. f. Appretur u. Druckerei in M. Gladbach.  
 Bloem, Friedr., Düsseldorf, Cavalleriestr. 14.  
 Boeke, Dr. J. D., Alkmaar (Holland).  
 Boehmer, Dr. C., Assist. a. d. landw. Versuchsstat., Münster i. Westf.  
 Bogomolez, Joh., Chem. Univ.-Laborat., St. Petersburg.  
 Boner, Heinr., Chem. Laborat. d. Kantonschule, Chur (Schweiz).  
 Borel, H. H., Zuckerfabrik Klaling Koedoes, Java.  
 Borgmann, Dr. E., Wiesbaden.  
 Bösler, Magnus, München, Laborat. d. Akad. d. Wissensch.  
 Bosshard, Emil, chimiste de la Saline de Dieuze.  
 Bottler, Charles, Freiburg i. Br., Chem. Univ.-Laborat.  
 Brezina, Dr. Arist., Privatdocent, Wien II.  
 Briggs, Th. Lynton, Brentford, Middlesex, England.  
 Brunnemann, Dr. C., Assist., Chem. Univ.-Labor., Greifswald.  
 Buch, Carl, Univ.-Labor., Zürich.

- Bunn de la Salle, C. R., South Kensington, London S.W.  
 Burkhardt, Dr. J. B., Bad. Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh.  
 Campuzano, Jorge, Chem. Univ.-Labor., Freiburg i. B.  
 Caudri, Dr. J. F. M., Lehrer a. d. höh. Bürgerschule, Groningen.  
 (Holland).  
 Chester, Ed. D., Royal School of Mines, London.  
 Colby, Ch. E., Columbia College, New-York.  
 Cornaby, Wm. A., Upper Sydenham, Kent.  
 Cratz, C., Freiburg i. Br.  
 Crismer, Leon, Stavelot, Belgien.  
 Dambergis, Dr. A. K., Athen.  
 Dabney, Ch. W., Hampdon Sidney, Virginia, U. S. A.  
 David, Benj., München, Sonnenstr. 5.  
 Degener, Dr. P., Berlin N., Invalidenstr. 42.  
 Dehnst, Jul., Crefeld, Gerberstr. 16.  
 Dettmer, Dr. H. B., Assist. a. landw. Instit., Poppelsdorf bei Bonn.  
 Deumelandt, Dr. G., Stettin, Kronprinzenstr. 1.  
 Drewsen, V. B., Beutze Brug, Christiania.  
 Dubois, Ch., Laborat. de l'école de méd., Paris.  
 Dumcke, O., Assist. a. chem. Univ.-Laborat., Königsberg i. Pr.  
 Ebell, Dr. P., Hannover, Andreasstr. 26.  
 Ebert, Herm., Leipzig, Kl. Fleischergasse 14.  
 Ebert, Dr. P., Zuckerfabrik, Piesdorf 11, Belleben.  
 Edlich, Rich., Assist., Chem. Laborat. d. Polyt., Dresden.  
 Einhorn, Dr. Alfred, Tübingen, Neustr. 18.  
 Elbs, K., Freiburg i. B., Friedrichstr. 2.  
 Evans, Johns C., Royal College of Chemistry, South Kensington  
 Museum, London.  
 Fischer, Georg, Königsbrückerstr. 59, Dresden-Neustadt.  
 Fischesser, Alfr., Schoenau, Wiesenthal, Baden.  
 Fleitmann, Dr. Theodor, Iserlohn.  
 Förster, Dr. Carl, Assistent, Dresden, Zeughausplatz III.  
 Frankland, Dr. Percy F., Royal College of Chemistry, South Ken-  
 sington Museum, London S.W.  
 Freydl, Julian, Assist. a. d. techn. Hochschule, Graz, Steiermark.  
 Friedrich, Joh., K. Reallehrer, Neumarkt (Oberpfalz).  
 Frische, Paul Friedr., Tübingen, Hotel zum Kaiser.  
 Full, Camill, Lehrer a. d. Kreisrealschule, Würzburg.  
 Gardner, John, 3 Hanover Street, London W.  
 Gastell, Otto, Rue pépinière aux grottes, Genève.  
 Georgievits, Paul, Budapest, Eszterházy-Gasse 24.  
 Gerhardt, Carl, Kupferhütte, Duisburg-Hochfeld.  
 Gerke, Dr. K., Uerdingen a. Rh.  
 German, Ludw., München, Augustenstr. 8.

- Geza, Prof. Lucich, Apotheker, Pressburg.  
 Goebel, Dr. Hugo, Mailand.  
 Goldschmidt, Dr. Heinr., Zürich, Chem. Labor. d. Polyt.  
 Graham, Chr. C., 29 Wilberforce Street, Anlaby Road, Hull.  
 Grether, Dr. W., Assist. u. d. landw. Vers.-Stat., Hildesheim.  
 Grimmer, Henry, Bierbouwerij de Oranjeboom in Rotterdam.  
 Gros, Alfr., Brachsäl in Baden.  
 Grund, Georg, Phys.-chem. Inst. d. Hrn. Prof. Wiedemann, Leipzig.  
 Güssefeld, Dr. O., Hamburg, Rathhausmarkt 3.  
 Haas, Rob., Techn. Labor., Karlsruhe.  
 Habel, Dr. Louis, Hamburg.  
 Hatton, Frank, Royal College of Chemistry, London S.W.  
 Hawliczek, J., Vinnington near Northwich.  
 Hehner, Otto, F. C. S., 11 Billiter Square, E.C. London.  
 Heidenreich, Emil, Chemiker, Eitorf b. Cöln.  
 Heine, Dr. Carl, Niederdodeleben b. Magdeburg.  
 Herold, Dr. Fr., Zweibrücken, Rheinbaiern.  
 Herrmann, Alb., Chem. Lab. d. techn. Hochschule, München.  
 Herscher, Dr. R., Adr.: K. Oehler, Offenbach a. M.  
 Hess, Dr. Chr., Eisenach, Johannisplatz.  
 Heyroth, Dr. A., Berlin S.W., Grossbeerenstr. 93, II.  
 Hoffmann, Leo, München, Arcisstr. 1.  
 Hölzer, Dr. Alb., Göttingen, Agricultur-chem. Labor.  
 Hooker, B. H. H., 17 Silber-Strasse, Clausthal a. H.  
 Huber, Otto, Apotheker, Rue Cherif Pacha, Alexandrien.  
 Hundhauser, Dr. Joh., München, Lab. d. Akad. d. Wissenschaften.  
 Hussy, Hans, Luino, Lago maggiore.  
 Jacobson, Paul, Berlin W., Matthäikirchstr. 6.  
 Jaffé, Dr. M., Berlin N.W., Dorotheenstr. 30.  
 Jutz, Georg, Chem. Labor. d. techn. Hochschule, München.  
 Kelbon, John R. S., London, Royal School of mines, South Kensington Museum.  
 Kemperdick, Dr. H., Freiburg i. B., Gerberau 46.  
 Klepl, Arth., Chem. Laborat., Liebigstr., Leipzig.  
 Klien, Dr. G., Dirigent d. landw. Versuchsstation, Königsberg.  
 Kneis, Ed., Lehrer a. Grossherz. Gymnasium, Freiburg i. Baden.  
 Kobek, Hans, Berlin N., Friedrichstr. 105b.  
 Koch, Dr. Ad., Dresden, Neustadt, Nordstr. 1.  
 Koechlin, Jos., Adr.: A. Poirrier, St. Denis-Paris.  
 Koelliker, A., Würzburg, Hofstr. 5.  
 Koelle, Gust., Berlin N., Kalkscheunenstr. 2, II.  
 Koenig, Dr. Fr., Dir. d. Kgl. Versuchs-Station, Asti, Piemont.  
 Koller, Dr. Th., Rector d. Kgl. Realschule, Aschaffenburg.  
 Kosack, Jos., Kiel.

- Krakau, Alex., Chem. Univ.-Laborat., St. Petersburg.  
 Kramps, J. M. A., Lehrer a. d. Kgl. Militair-Akad., Breda.  
 Krauch, Dr. C., I. Assist. d. agricult.-chem. Versuchsstation, Münster.  
 Kryloff, Alex., Warschau, Bonifraterska-Str. 7.  
 Kuhara, Dr. Mitsuru, University of Tokio, Tokio, Japan.  
 Kühn, Dr. Alfr., Linden-Hannover.  
 Kyber, Arthur, Montreux, Pension Beau-Lieu.  
 Labhardt, Emil, Farbwerke, Höchst a. M.  
 Lange, Heinr., Freiburg i. Br., Hebelstr. 27.  
 Langer, Carl, Budapest, Sandergasse 26.  
 Lawrance, H. A., 9 Compton Terrace, Islington, London N.  
 Led, Arthur S., Trinity College, Cambridge.  
 Lehrfeld, Dr. Th., Darmstadt, Dieburgerstr. 6.  
 Lellmann, Dr. E., Göttingen, Rothestr. 21.  
 Lethem, John, Bonnington, Jerrace, Edinburg.  
 Lewkowitsch, Dr. J., Berlin W., Friedrichstr. 180.  
 Liburnau, Norbert L. v., Wien III., Beatrixgasse 32.  
 Lichtenstein, Ludolf, Lab. d. Prof. Knop, Leipzig.  
 Lidoff, A., St. Baranowo a. d. Moskau-Jaroslauer Eisenbahn.  
 Liebermann, Dr. Leo, Prof. a. d. Thierarzneischule, Budapest.  
 Liesenberg, C., Zuckerfabrik Sedziszow (Galizien).  
 Linnell, Arthur, Royal College of Chemistry, South Kensington  
 Museum, London S.W.  
 Lint, J. de, Leiden, Choorsteg 14.  
 Lintner, Carl, München, Elisenstr. 6.  
 Lnatowice, Bronislaus, Assist. a. Univ.-Labor., Warschau.  
 Ludwig, R., Berlin W., Jägerstr. 8.  
 Lupp, Th., Chem. Univ.-Labor., Freiburg i. Br.  
 Lüscher, Gottl., Anilinfarbenfabrik von K. Oehler, Offenbach a. M.  
 Lwow, Assist., Univ.-Labor., St. Petersburg.  
 Machenhauer, Fr., Assist. of Owens College, Manchester.  
 Maisch, Ch. W., School of Mines, Columbia College, New York.  
 Mann, Wilh., Ecole de chimie, Genève.  
 Markendorf, Lothar, Org. Labor. des Polyt., Dresden, Altstadt.  
 Martinoff, Dr. A., Standt Zolotscheff, Gouvernement Charkoff.  
 Mayer, Dr. Ad., Prof. a. d. Rijkslandsbouwschool, Wageningen.  
 Mayer, Leop., Wien VII., Dreilaufergasse 6.  
 Meier, Franz, Univ.-Labor., Genf.  
 Meisinger, Emil, Ehrenfeld b. Cöln a. Rh.  
 Mensching, Dr. C., Frankfurter Anilinfarbenfabrik, Mainkur bei  
 Frankfurt a. M.  
 Meyer, Arthur, Assist. a. pharmac. Inst. d. Univ., Strassburg i. E.  
 Meyer, Emil, Mülsen b. Zwickau.  
 Meyer, Dr. Georg, Darmstadt, Carlstr. 3.

- Meyer, Dr. Hans, Assist. a. pharmac. Inst., Strassburg i. E.  
Meyer, Rud., Berlin N.W., Georgenstr. 35.  
Meyer, W., Chem. Univ.-Labor., Königsberg i. Pr.  
Michaud, E., Lab. de l'Université, Genève.  
Michel, Dr. Fr., Mainz, Gartenfeldstr. 1.  
Mietzsche, Dr. A., Plauen, Sachsen.  
Miller, Alex. K., Würzburg, Sander Glacis 16.  
Miller, Oswald, Assist. a. Chem. Univ.-Labor. Moskau.  
Mittenzwey, Dr. Otto, Berlin N., Chausseestr. 22.  
Möckel, Rich., Univ.-Labor., Würzburg.  
Mohr, Chs. A., Prof. of Chemistry, Medical College, Alabama.  
Monblit, Dr. Boris, Woitonezy, Zuckerfabrik, Chmelnick (Podoler  
Gouvernement).  
Müller, Jos., Aschaffenburg, Friedrichstrasse.  
Müller, W. H. Max, Berlin W., Mohrenstr. 61.  
Müller, Oswald, Assist. a. chem. Univ.-Labor., Moskau.  
Munier, Dr. J., Amsterdam, Stadhuis, Kamer 52.  
Musculus, L., Freiburg i. B., Hebelstr. 17.  
Nettlfold, Fred., Turnbridge Chemical Works, Huddersfield, England.  
Neuhaus, Alex., Elberfeld, Breitestr. 12.  
Nolthenius, Dr. J. R., Amsterdam, Heerengracht b. d. Lelligracht.  
Nourney, Chem. Fabrik, Barmen-Rittershausen.  
Palfy, A. Fr., Chemiker i. d. Rütger'schen Fabrik, Erkuer.  
Palmer, A. Chas., Johns Hopkins Univ., Baltimore, U. S. A.  
Paul, L. Gordon, Royal College of Chem., London S.W.  
Pedersen, Osc., Hafslund per Sarpsborg, Norwegen.  
Perkin, A. G., 9 Great Georgenstreet, Glasgow.  
Petri, Wilh., Bonn, Bonner Thalweg.  
Philip, Arnold, Royal College of Chem., London S.W.  
Pick, Dr. S., Director of Mssrs. Brunner, Mond & Co., Manufactory,  
Sandbach near Northwich.  
Pictet, Aimé, Cité 24, Genève.  
Pirath, Peter, Freiburg i. B., Katharinenstr. 11.  
Plagemann, A., Marburg, Chem. Institut.  
Polstorff, Dr. C., Privatdocent, Göttingen.  
Pool, Frank V., Newark, New-Yersey, 295 Ferry Street.  
Poznanski, Ch., Quai Pierre Tattio 2, Genève.  
Pröpper, Max, Phys.-chem. Institut des Hrn. Hofrath Wiedemann,  
Leipzig.  
Rave, Hugo jr., Münster i. Westf., Gasstr. 7.  
Recklinghausen, W. v., Cöln, Severinstr. 57.  
Regelsberger, Ferd., Univ.-Labor., Würzburg.  
Rehs, G., Assist. a. Univ.-Labor., Königsberg i. Pr.  
Reis, Dr. M. A. v., Rhenania, Stolberg b. Aachen.

- Rennie, Edw. H., Seafordlodge, 48 Maida Vale, N.W. London.  
Resch, Jos., Färbereibesitzer, Ilz, Steiermark.  
Rös, Ch., Univ.-Labor., Genf.  
Roessler, F., Berlin C., Unterwasserstr. 7.  
Robberg, W. R., St. Petersburg, Nefsky Prospect 67.  
Rohling, Ferd. jr., Münster i. Westf., Wollbeckerstr. 80.  
Roques, Ad., Freiburg i. Br., Rheinstr. 14.  
Röschlau, Rich., Chem. Fabrik, Orenburg am Ural.  
Roser, Dr. Ludw., Mannheim, Fabrik Zimmer.  
Ross, W. A., Lieutenant Colonel, Acton House, Acton, London.  
Roster, Prof. Dr. Giorgio, 2 via Colonna, Firenze.  
Rüf, Eug., Dornbirn, Vorarlberg.  
Ruhemann, Dr. S., Berlin S., Alexandriuenstr. 82a.  
Salis, E. v., Assist. a. Chem. Inst., Mühlhausen i. E.  
Sampaio, Ant. José de, Fluntern-Zürich, Freienstr. 257.  
Sandmann, Benno, Berlin S.W., Friedrichstr. 2.  
Sarauw, Alfred, Chem. Labor. d. Polyt., Zürich.  
Schaare, H., Freiburg i. Br., Schlossbergstr. 24.  
Schäppi, Dr. H., Widnes (England).  
Scharr, Herrn., Wiedemann's Laborat., Leipzig.  
Schiffer, Dr. med., Berlin W., Maassenstr. 17.  
Schmidt, Carl, Laborat. d. Akad. d. Wissensch., München.  
Schmidt, Gust., Grabenstr., Aarau (Schweiz).  
Schöffel, Prof. R., k. k. Bergakademie, Leoben.  
Schöller, Carl, Düren, Rheinprovinz.  
Schöllkopf, J. F., Franklinstreet 486, Buffalo, N. Y., U. S. A.  
Schoop, Paul, Chem. Labor. d. Polyt., Zürich.  
Schröter, Leon, Univ.-Labor., Würzburg.  
Schultze, Dr. W., Kuffner's Brauerei, Döbling b. Wien.  
Schulz, Dr. Henri, Moskau.  
Schulz, Dr. Hugo, Privatdocent, Bonn.  
Schulz, Osc., Coritten b. Sternberg i. Meckl.  
Schulze, Dr. E., Bonn, Meckenheimerstr. 91.  
Schuwirth, E., Berlin NW., Philippstr. 14.  
Schwab, Louis, Tübingen, Universität.  
Schwedes, Carl, Assist. a. chem. Labor. zu Hann. Münden.  
Seiffert, H., Halle a. S., Mühlweg 44.  
Sieminski, Johann v., Dresden, Schnorrstr. 19.  
Silberstein, Heinr., Chem. Labor. d. Polyt., Dresden.  
Simon, Dr. E., Berlin S.O., Adalbertstr. 71.  
Simon, S. E., Berlin C., Organ. Labor. d. Kgl. Techn. Hochschule,  
Klosterstr. 36.  
Singer, Dr. Siegmund, Augsburg, Euggerstr. 5.  
Sinner, G., Genf, Univ.-Labor.

- Skalweit, Dr., Hannover, Andreasstr. 5.  
 Slaughen, H., Lüttich, Rue Davivier 9, Assist. a. anal. Labor.  
 Slawik, Aug., Director, Brüx (Böhmen).  
 Spica, Prof. Pietro, Labor. chim. dell' Univers., Padua.  
 Spiegel, Ad., Labor. d. Akad. d. Wissensch., München.  
 Squire, Dr. W. S., 87 Acacia Road, Regents Park, London N.W.  
 Stallard, George, 40 St. Paul's Churchyard, London E.C.  
 Stein, Gottl., Kattunfabrik, Agathof, Cassel-Bettenhausen.  
 Steinheil, Alb., Wien, Esslinggasse 10.  
 Steinkauler, Th., Hilden, Rheinpreussen.  
 Stephan, J. Victor, Chemiker i. d. Gräfl. Herberstein'schen Zuckerfabrik, Libochowitz (Böhmen).  
 Sternberg, J., Univ.-Labor., Genf.  
 Streiff, Jacob, St. Louis près Bâle.  
 Stockwell, B. M., Royal School of Mines, London.  
 Stscherbakoff, Alex., Assist. a. chem. Univ.-Labor., Moskau.  
 Stüsser, L., Chem. Univ.-Labor., Freiburg i. B.  
 Sundt, Henrik, Bergen, Norwegen.  
 Swaty, Franz, Adr.: Herrn Dr. Th. Schuchardt, Görlitz.  
 Tate, Dr. G., Aln House, Crowborough, Thunbridge Wells, England.  
 Terne, Dr. Bruno, 1429 South 6<sup>th</sup> Street, Philadelphia, Pa.  
 Thate, Alex., Leipzig, Liebigstr. 29.  
 Toepelmann, O. L., landw. Versuchsstation, Marburg.  
 Tompkins, Harry K., Sheffield, 173 Ellesmere Road.  
 Toms, J. Woodland, Camden Road, Bably Place 7, London N.W.  
 Treupel, Dr. W., Petroleum-Raffinerie von A. Korff, Bremen.  
 Troschke, Dr. H., Regenwalde, Landw. Versuchsstation.  
 Ulrich, F., Chem. Univ.-Labor., Freiburg i. B.  
 Unzeitig, Joh., Thun, Schweiz.  
 Valentin, Basil Wm., London, 126 Lacaster Road, Notting Hill.  
 Venable, F. P., Bonn, Heerstr. 106.  
 Venzaghi, Pietro, Bologna.  
 Vernoni, Dr. Alfonso, Rue Cherif Pascha, Alexandrien.  
 Vicari, Ed., Agno, Tessin (Schweiz).  
 Virchow, Dr. C., Berlin W., Blumenthalstr. 16.  
 Voigt, Rich., Phys.-chem. Instit. d. Univ., Leipzig.  
 Vosswinkel, Hugo, Berlin C., Bauhofstr. 2.  
 Waas, Eugen, Phys.-chem. Instit. d. Hrn. Hofrath Wiedemann, Leipzig.  
 Wagner, Dr. H., San Francisco, California, 1615 Fillmore street.  
 Wagner, Reinh., Leipzig, Dresdner Str. 20.  
 Waite, Charles N., Manchester Mills, Manchester, New Hampshire.  
 Waldner, Prof. H., Realschule, Wasselnheim i. E.  
 Wallin, Karl, Assist. a. Univ.-Labor., Lund.  
 Watróbski, F., Chemiker in Zyrardow b. Ruda Guzowska, Polen.



- Weigand, Dr. B., Realschullehrer, Strassburg i. E.  
Weiler, Rob., Strassburg i. E., Kalbsgasse 19.  
Weinberg, Arthur, München, Arcisstr. 1.  
Weiske, Prof. Dr. H., Breslau, Moltkestr. 18.  
Weller, Dr. Albert, Assist. a. Univ.-Labor., Heidelberg.  
Wernekinck, Alex., Berlin S.O., Schmidtstr. 7.  
Wilcock, Edgar, Chem. Labor., London E Hospital, Medical College.  
Williams, M. Whitley, 18 Kempford Gardens, Earls Court,  
London S.W.  
Wingham, A., Royal College of Chem., London S.W.  
Wolf, Dr. N., Susa.  
Wolff, Justus Ph. D., 21 Glendale, Plymouth Street, Broughton,  
Manchester.  
Wolff, Willy, Univ.-Laborat., Genf.  
Wollner, Robert, Chem. Univ.-Laborat., Leipzig.  
Wüsten, Mich., Bonn, Markt 26.  
Zagoumeny, Alex., Assist. a. chem. Labor. d. Akad. d. Wissensch.,  
St. Petersburg.  
Zander, A., Chem. Univ.-Labor., Königsberg i. Pr.  
Zechel, Emil, Assist., Chem. Labor. d. Polytechn., Dresden.  
Zeeden, Dr. A., Apotheker, Osnabrück.  
Zickendraht, Dr. Ernst, Moskau, Butirki, Haus Buis.  
Zimmermann, H., Actien-Zuckerfabrik, Ranthem b. Braunschweig.

F. Tiemann,  
z. Z. Schriftführer.

## Berichtigungen:

Jahrgang XIV, No. 13, S. 1690, Z. 20 v. o. lies:	„Hydrocornicularsäure“	statt
	„Cornicularsäure“.	
- - - - - 1691, - 24 v. o. lies:	„Hydrocornicularsäure“	statt
	„Cornicularsäure“.	
- - - - - 1694, - 5 v. u. lies:	„100°“	statt „170°“.
- - - - - 1696, - 7 v. o. lies:	„Hydrocornicularsäure“	statt
	„Cornicularsäure“.	
- - - - - 1697, - 5 v. u. lies:	„zwar“	statt „zwei“.
- - - 14 - 1944, - 14 v. u. lies:	„Fluorsäure“	statt „Schwefel-
	säure“.	
- - - - - 1697, - 16 v. u. lies:	„physico-chem.“	statt „physiol.-
	chem“.	
- - - - - 2067, - 11 v. u. lies:	„(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C . COH“	statt
	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> COH“.	
- - - - - 2451, - 11 v. o. lies:	„CO(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , CHCl <sub>3</sub> “	statt
	„CO(H <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCl <sub>3</sub> “.	
- - - - - 2452, - 1 v. o. vertausche:	„Gefunden“	und „Be-
	rechnet“.	
- - - - - 2459, - 23 v. u. lies:	„Acetonole“	statt „Acetonale“.
- - - 17 - 2547, - 3, 7, 11, 12, 17, 19 v. u. lies:	„Aepfelsäure“.	
	statt „Malonsäure“.	
- - - - - 2548, - 1, 8, 20, 22, 25 v. o. lies:	„Aepfelsäure“.	
	statt „Malonsäure“.	

Nächste Sitzung: Montag, 9. Januar 1882 im Saale der  
Bauakademie am Schinkelplatz.

## Nekrologe.

### Heinrich Buff's wissenschaftliche Leistungen.

Mit einem Portrait in Lichtdruck. <sup>1)</sup>

Drei Jahre sind bereits verflossen, seit sich das Grab über Heinrich Buff geschlossen hat. Ihm als Ehrenmitglied der Deutschen chemischen Gesellschaft hat in der Sitzung der letzteren am 13. Januar 1879 (Berichte XII, 1) der damalige Vorsitzende, A. W. Hofmann, einen Nachruf gewidmet, in welchem eine Skizze des Lebens des Hingeschiedenen gegeben, der Charakter desselben gezeichnet, an einzelne seiner Arbeiten erinnert und eine vollständigere Besprechung seiner Leistungen und namentlich der der Physik zugehörigen in Aussicht gestellt wurde. Spät erst wird mit Dem, was die folgenden Seiten bringen, dieser Erwartung entsprochen; aber nicht zu spät ist es, den Mitgliedern der Gesellschaft, wenn auch nur in gedrängtester Weise, einen Ueberblick über die Leistungen zu geben, durch welche sich der Verstorbene um die Förderung, die Verbreitung und die Anwendung naturwissenschaftlicher Kenntnisse hochverdient gemacht hat. Das zu thun versuchen die Unterzeichneten, welche Buff in den Zeiten des Zusammenwirkens mit ihm auf verwandten Gebieten oder demselben Gebiet in Giessen nahe getreten, später stets nahestehend geblieben sind: der Eine für die Arbeiten Buff's, welche zu der Chemie in Beziehung stehen, der Andere für die der Physik zugehörigen.

Es ist schwer, diesen Ueberblick innerhalb des verhältnissmässig engen Rahmens zu geben, welchen die Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft dafür gewähren können. Aber nicht blos mit Rücksicht hierauf ist davon abzusehen, bereits in jenem Nachruf über

<sup>1)</sup> Das Portrait ist, nach einer Photographie von Carl Günther in Berlin, von J. Bäckmann in Karlsruhe in photolithographischem Drucke hergestellt.

A. W. H.

Buff Gesagtes noch einmal zur Besprechung zu bringen, Das, was sein Wesen charakterisirte und auszeichnete, noch einmal schildern zu wollen; ist doch dem Bild, welches da von ihm durch einen ihm Nächststehenden entworfen wurde, Nichts hinzuzusetzen, Nichts an ihm zu berichtigen. Die wissenschaftlichen Leistungen Buff's sind hier vollständiger zur Uebersicht zu bringen, aber auf kürzeste Angabe Dessen, was sie behandelten und erbrachten, ist sich zu beschränken, wo der für die Darlegung zulässige Umfang zu der Fülle des Materiales im Missverhältniss steht.

Schon in dem oben erwähnten Nachruf wurde Dessen gedacht, dass Buff — am 23. Mai 1805 zu Rödelheim bei Frankfurt a. M. geboren — nach dem Besuche der Universität Göttingen sich zunächst der Chemie zuwendete: mit der technischen Anwendung derselben sich in der Kestner'schen Fabrik in Thann bekannt machte, in Giessen unter Liebig's, in Paris unter Gay-Lussac's Leitung sich mit chemischen Untersuchungen beschäftigte. Der Chemie zugehörige Gegenstände behandeln die von ihm 1827, in welchem Jahr er in Giessen<sup>1)</sup> promovirte und sich als Privatdocent habilitirte, und in der nächstfolgenden Zeit veröffentlichten Aufsätze: die in Liebig's Laboratorium ausgeführte Arbeit „Ueber Indigsäure und Indigharz“ (Schweigger's Journ. f. Chem. u. Phys. 51, 38; 1827), welcher sich bald noch einige weitere Mittheilungen „Ueber Indigsäure und indigsaure Salze“ (daselbst 54, 163; 1828) und über das Indigharz (Ann. chim. phys. 39, 290; 1828) anschlossen; die in Gay-Lussac's Laboratorium ausgeführte Arbeit über die Zusammensetzung der Verbindungen aus Phosphor und Wasserstoff (Ann. chim. phys. 41, 220; 1829), zu welcher später noch Beobachtungen über das specifische Gewicht und das Verhalten des Phosphorwasserstoffgases zu gelöstem Kupfervitriol (Pogg. Ann. 22, 252; 1831) kamen. Auf speciellere Angabe der Resultate dieser Untersuchungen ist hier nicht einzugehen; dafür, ersehen zu lassen was sie Verdienstliches brachten, müsste ausführlich dargelegt werden, wie die Kenntnisse über die Producte der Einwirkung der Salpetersäure auf Indigo, über die Zusammensetzung des auf eine oder auf eine andere Art dargestellten Phosphorwasserstoffgases zu der Zeit waren, wo Buff zu der Klärung dieser Kenntnisse und zur Entscheidung zwischen den widerstreitenden Resultaten verschiedener Chemiker beizutragen suchte. Zum Abschluss brachten diese Arbeiten die in ihnen behandelten Gegenstände nicht,

<sup>1)</sup> In dem unmittelbar nach der Todesnachricht dem Dahingeshiedenen gewidmeten Nachruf (diese Berichte XII, 1) ist irrthümlich angegeben, dass Buff in Göttingen promovirte. Auch ist irrthümlich der 23. December statt 24. December 1828 als Todestag verzeichnet.

wenn auch manches für jene Zeit Erhebliche; noch ist anerkannt, dass Buff zuerst die vorher durch Chevreul als eine eigenthümliche Säure betrachtete, nachher durch Gerhardt als identisch mit der Nitrosalicylsäure erkannte Indigsäure näher untersuchte, und noch werden die von ihm für die Zusammensetzung derselben gefundenen Zahlen als der später für diese Substanz festgestellten Formel sehr nahe entsprechende angeführt. — Aus jener Zeit, in welcher Buff Privatdocent in Giessen war, datirt auch das, die damals gültigen Lehren über die Zusammensetzung der chemischen Verbindungen mit grosser Klarheit darlegende „Lehrbuch der Stöchiometrie“ (Nürnberg 1829; eine zweite Auflage dieser Schrift erschien 1842).

Bereits in der Zeit, welcher die eben erwähnten Arbeiten angehören, beschäftigte Buff sich eingehend auch mit Physik. Für diesen Theil der Naturwissenschaft thätig zu sein, wurde ihm bald zur Hauptaufgabe: schon in Giessen in den letzten Jahren, welche er da als Privatdocent verlebte; dann in Cassel, wohin er 1834 als Lehrer der Physik, mechanischen Technologie und Maschinenkunde an der höheren Gewerbeschule berufen wurde; nachher in Giessen, wohin er 1838 als Professor der Physik zurückkehrte, wo zu bleiben er vorzog, wenn die Möglichkeit sich ihm darbot, den ihm da gewordenen Wirkungskreis mit einem anderen zu vertauschen, und wo er am 24. December 1878 starb. Aber auch während der Zeit, wo die Physik das eigentliche Gebiet für Buff's Thätigkeit als Lehrer und Forscher abgab, bewährte er sein Interesse für Chemie in mannigfacher Weise. — Den Chemikern gründliche Kenntnisse in der Physik zu vermitteln, war er erfolgreich bemüht. Wie er hierfür namentlich in Giessen als Lehrer thätig war, wussten Diejenigen zu schätzen, welche da chemisches Wissen und die Befähigung zu selbstständiger Förderung desselben zu erwerben strebten; bei der Erinnerung an die Zeit, in welcher Liebig in Giessen so Viele zu erspriesslicher Beschäftigung mit Chemie anleitete und anregte, ist auch an die Mitwirkung Buff's für die wissenschaftliche Ausbildung dieser Chemiker zu denken. In der gleichen Richtung wirkte Buff in noch weiterem Kreis als Schriftsteller schon durch seine „Grundzüge des chemischen Theiles der Naturlehre“ (Nürnberg 1833) und durch mehrfache spätere literarische Leistungen. Mit Recht durfte er seine „Grundzüge der Experimentalphysik“ (Heidelberg 1853) als „mit Rücksicht auf Chemie und Pharmacie“ verfasst betiteln, sofern er darin diejenigen Theile der Physik, welche als vorbereitend für das Studium der Chemie die unentbehrlichsten sind, besonders eingehend behandelte. Dem von ihm gemeinsam mit H. Kopp und F. Zaminer veröffentlichten „Lehrbuch der physikalischen und theoretischen Chemie“ (Braunschweig 1857; 2. Auflage 1863) — einer Neubearbeitung des I. Bandes des als

Graham-Otto's Lehrbuch der Chemie in Deutschland eingeführten Werkes — kam seine Betheiligung wesentlich zu Gute. Die Klarheit, welche Buff in seinen Vorlesungen auszeichnete, fand sich in diesen Lehrbüchern wieder, und vielfach stützte sich, was er in denselben lehrte und wie er es verdeutlichte, auf selbstständige Experimental-Untersuchungen. Werthvoll waren auch die von ihm verfassten Beiträge zu dem durch Liebig, Poggendorff und Wöhler 1837 begonnenen Handwörterbuch der Chemie. In erheblichster Weise hat Buff während längerer Zeit dazu beigetragen, die Chemiker mit neuen Ergebnissen der Forschungen auf dem Gebiete der Physik bekannt zu machen: durch einzelne Uebersichten, welche er in Liebig's Annalen gab, durch die von ihm (für 1847 bis 1856) bearbeiteten Partien des unter seiner Mitwirkung begründeten Jahresberichtes über die Fortschritte der Chemie; auch in diesen Berichterstattungen fügte sich der Angabe der von Anderen gefundenen Resultate vielfach Buff's auf selbstständiger Beschäftigung mit den betreffenden Gegenständen fassende Beurtheilung hinzu.

Es ist nicht thunlich, hier besonders vorführen zu wollen, was Buff als Früchte selbstständiger Arbeiten in diese literarischen Leistungen aufnahm; auch nicht, schon an dieser Stelle solche physikalische Untersuchungen hervorzuheben, welche — wie z. B. die über Elektrolyse — zu der Chemie in näherer Beziehung stehen. Wohl aber ist hier an Anderes zu erinnern, was dafür Zeugniß abgibt, wie bei Buff das Interesse für Chemie lebendig blieb: an einige von Buff gemeinsam mit Anderen unternommenen Arbeiten, deren Resultate ganz der Chemie angehören. Die mit Wöhler ausgeführten Untersuchungen „Ueber eine Verbindung des Siliciums mit Wasserstoff“ und „Ueber neue Verbindungen des Siliciums“ (Lieb. Ann. 103, 218 u. 104, 94; 1857) liessen das Siliciumwasserstoffgas und mehrere andere Substanzen entdecken, die später durch Friedel und Ladenburg bei dem Weiterschreiten auf der durch Buff und Wöhler eröffneten Bahn als Siliciumverbindungen nachgewiesen wurden, deren Zusammensetzung der von Kohlenstoffverbindungen analog ist und welche jetzt darauf hin benannt werden: ausser dem Methan auch das Chloroform, das Bromoform und das Jodoform der Siliciumreihe und die dem noch unbekanntem Ameisensäure-Anhydrid entsprechende Siliciumverbindung. Die mit A. W. Hofmann ausgeführte Untersuchung „Zerlegung gasförmiger Verbindungen durch elektrisches Glühen“ (Lieb. Ann. 113, 129; 1860) erbrachte für eine Anzahl von Gasen und Dämpfen erhebliche Vervollständigung der Kenntniß, wie dieselben sich bei starkem Erhitzen — bei der Einwirkung von Inductionsfunken oder des Flammenbogens, elektrisch glühenden Platins oder Eisens — verhalten und wie die statthabenden Zersetzungen und die Beziehungen zwischen den Volumen des angewen-

deten Gases und Dessen, was nach der Zersetzung gasförmig vorhanden ist, in angemessenster Weise zur Anschauung zu bringen sind.

Weitaus die meisten Arbeiten Buff's gehören der Physik an. Nur eine umfassende und eingehende Besprechung dieser zahlreichen und mannigfaltigen Arbeiten könnte in genügender Weise ersehen lassen, welche Bedeutung denselben gegenüber dem Stande der Forschung zur Zeit ihrer Veröffentlichung und den später vorgeschrittenen Kenntnissen zukommt; nur in einer solchen Besprechung liesse sich alles Verdienstliche auch derjenigen Arbeiten Buff's darlegen, welche — wie Dies öfters der Fall war — von der Wiederholung der Versuche Anderer ausgehend die angegebenen Resultate prüften, bestätigten oder berichtigten, vielfach ergänzten, zuweilen anders auffassten und erklärten, so die Untersuchung weiterführend. Diese Arbeiten haben ihre Bedeutung nicht allein durch das Neue, was sie brachten, sondern sie kommen auch für die Würdigung der Lehrthätigkeit in Betracht, die Buff über den engeren Kreis der Universität hinaus, an welcher er erfolgreich wirkte<sup>1)</sup>, ausgeübt hat, sofern sie im weitesten Umfange durch die geschickte Zusammenfassung und Beleuchtung, durch die öftere Wiederholung der Hauptergebnisse fremder und eigener Forschungen dazu beitragen, Kenntnisse zu verbreiten und zu befestigen. Aber umfänglicher, als für diese Berichte zulässig, würde eine solche Besprechung ausfallen. Hier kann bei der Angabe der einzelnen Publicationen Buff's nur Weniges, auf den Hauptinhalt derselben Bezügliches aufgenommen werden und von der Darlegung der ihrer Gesammtheit nach recht bedeutenden Nebenergebnisse ist abzustehen.

Der Lehrbücher der Physik, welche Buff verfasste, ist mit Rücksicht darauf, wie sie auch dem Studium der Chemie nützten, bereits gedacht worden. Das „Lehrbuch der physikalischen Mechanik“ (2 Bände, XV, 366; XI, 520 S.; Braunschweig 1871, 1873) ist ebenso eine Frucht der Lehr- als der Forscherthätigkeit seines Verfassers, — der letzteren durch Aufnahme vieler selbstständiger (später zu erwähnender) Untersuchungen, als auch durch eigenartige Gestaltung älterer Lehren. Das vortreffliche Werk füllt eine Lücke in der Literatur aus, insofern als die Lehrbücher der Mechanik entweder fast rein mathematisch abgefasst, mit mehr oder wenigen ideellen Körpern und Verhältnissen sich beschäftigen, oder, die Anwendungen auf

<sup>1)</sup> Auch in der Anregung und Anleitung Jüngerer zu physikalischen Untersuchungen, namentlich der Elektrizitätslehre zugehörigen (wie die Arbeiten von E. N. Horsford, Pogg. Ann. 70, 288; 1847; E. Becker, Lieb. Ann. 78, 1; 1850; W. Langsdorf, Lieb. Ann. 85, 155; 1853; H. Meidinger, Lieb. Ann. 88, 57; 1853) oder der Lehre vom Magnetismus (C. Wehrich, Pogg. Ann. 125, 276; 1865).

Künste und Gewerbe fast ausschliesslich im Auge haltend, einseitig technisch sind und die wissenschaftliche Erkenntniss, die ihnen nicht Selbstzweck ist, wenig fördern. Besonderen Werth erhält das Buch durch Herbeiziehung und Würdigung einiger halbverschollener älterer Arbeiten, durch die vielen ausgeführten Beispiele und Anwendungen, die frei von schulmässiger Fassung wirklich practisch und zugleich äusserst belehrend sind. In keiner seiner Schriften hat Buff in so vollem Maasse die Klarheit der Darstellung erreicht als in diesem Werk seiner reifen Jahre.

Auch ausserhalb eigentlich fachmännischer Kreise Kenntnisse zu verbreiten, waren mehrere Schriften Buff's bestimmt. Der physikalischen Geographie zugehörige Gegenstände behandelt in eben so gemeinfasslicher als belehrender Weise die „Zur Physik der Erde; Vorträge für Gebildete über den Einfluss der Schwere und Wärme auf die Natur der Erde“ betitelte (III, 251 S.; Braunschweig 1850; eine englische Uebersetzung erschien bald nachher). Als Vorträge in populär-wissenschaftlicher Form wurden später veröffentlicht „Kraft und Stoff vom physikalischen Standpunkte“ (42 S.; Giessen 1867) und „Ueber den Entwicklungsgang der Naturwissenschaften“ (39 S.; daselbst 1868), fein geschriebene Darlegungen, die in und zwischen den Zeilen auch Polemisches enthalten.

In früheren Zeiten seiner schriftstellerischen, wie seiner Lehrthätigkeit strebte Buff vorwiegend Nutzbarmachung physikalischer Lehren für die Chemie und für die Chemiker, sowie Anwendung der Wissenschaft auf Künste und Gewerbe an. Namentlich für letztere behielt er stets Vorliebe und durch seine beständige Fühlung mit der Gross- und Klein-Industrie auch die glücklichste Befähigung. In der Mehrzahl der Arbeiten ist jedoch die wissenschaftliche Erkenntniss Haupt- oder einziger Zweck.

Rein technischen Inhalts sind die Abhandlungen: „Anwendung der heissen Luft auf den Eisenhütten“ (Lieb. Ann. 13, 129 — 134; 1835); die in Verbindung mit Pfort veröffentlichte: „Ueber den Betrieb der Eisenschmelzöfen mit heisser Luft“ (Studien d. Götting. Vereins Bergm. Freunde 4, 1 — 23; 1836); dann „Ueber Gebläse mit heisser Luft“ (Pogg. Ann. 37, 196 — 199; 1836); „Ueber den Nutzeffekt der Gebläse“ (Stud. d. Gött. Ver. 4, 393 — 397; 1841); „Anleitung den Effekt einer Feuerspritze zu berechnen“ (Verhandl. d. Gewerb. Vereins f. d. Grossherz. Hessen 5. Jahrg. 38 — 45; 1841) ferner: „Ueber die Abdampfung flüssiger Körper mittelst durchgeleiteter Luft“ (Lieb. Ann. 18, 3 — 20; 1836). Sie verwerthen mit Geschick physikalische und chemische Kenntnisse, die damals in technischen Kreisen weniger verbreitet waren, und unterwerfen die betreffenden Vorgänge einer möglichst genauen, auch heute noch gültigen Berechnung.



In den Arbeiten: „Ueber den Widerstand der Luft an den Wänden der Leitungsröhren“ (Stud. d. Gött. Ver. 4, 129 — 214; 1838), „Anleitung zur richtigen Beurtheilung der Verhältnisse der Schornsteine“ (Lieb. Ann. 29, 241 — 261; 1839) und „Ueber den Einfluss des Windes auf den Zug in Schornsteinen“ (Gewerbebl. f. d. Grossh. Hessen 1866, 105 — 110; Polyt. C.-Bl. 20, 794 — 799) ist die Nutzbarkeit nicht mehr Hauptzweck, sondern die rein wissenschaftliche Erklärung und Erforschung tritt mehr in den Vordergrund. In das Wesen der Gasreibung, die in neueren Zeiten zu wichtigen Arbeiten Anlass gab, wird einzudringen versucht, und es gelingt in befriedigender Weise vorhandene empirische Gesetze und Formeln theoretisch zu begründen. Die sorgfältige Beachtung des vorher wenig gekannten und kaum berücksichtigten Gasreibungswiderstands, die sehr bestimmte Fragestellung und umsichtige Würdigung aller beeinflussenden Umstände haben die Einsicht in die Zugverhältnisse der Schornsteine wesentlich und dauernd gefördert, auch erkennen lassen, dass der äussere Wind durchaus nicht stets zughindernd, sondern im Gegentheil in der Mehrzahl der Fälle und bei richtigem Bau der Schornsteine zugfördernd wirkt. Die betreffenden Arbeiten sind mit einigen Erweiterungen in die „physikalische Mechanik“ aufgenommen und dadurch noch belehrender geworden. „Die Ursachen der Wärme-Verluste bei unseren Feuerungs-Anlagen“ und „Ueber Lagerverlust von Kohle“ (Gewerbebl. f. d. Grossh. Hessen 1878, 185 — 187, 195 — 198, 17 — 19) geben populäre Belehrungen im Anschlusse an die eigenen Untersuchungen.

Die aërodynamischen und hydrodynamischen Arbeiten Buff's haben zum Theil ihren Ausgang von technischen Fragen genommen, sind aber ihrer Fassung und Bedeutung nach fast rein physikalisch. Es sind: „Ueber die Ausströmungsgesetze atmosphärischer Luft“ (Stud. d. Gött. Ver. 4, 23 — 58; 1836), „Neue Berechnung der Versuche von Koch über das Ausströmen verdichteter Luft aus Oeffnungen von verschiedener Gestalt“ (Pogg. Ann. 37, 277 — 287; 1836), „Versuche über den Widerstand ausströmender Luft bei Oeffnungen in dünnen Wänden und kurzen cylindrischen Ansätzen“ (Pogg. Ann. 40, 14 — 27; 1837). Durch eine, gegenüber den früheren Bestrebungen auf diesem Gebiete weitergehende und genauere Analyse der Vorgänge, wie auch sorgfältigere Beachtung der beeinflussenden Umstände gelingt es, unterstützt, wo das vorhandene Beobachtungsmaterial nicht ausreichte, durch zweckmässig geleitete Versuche, das was empirisch bekannt war, theoretisch zu begründen, zu verbessern, zu erweitern.

Dass dieses mit den bescheidensten Hilfsmitteln (verglichen mit den grossartigen Apparaten und Zurichtungen Anderer auf diesem Gebiete thätig gewesener Forscher) gelang, bezeugt Buff's grosse Geschicklichkeit und Umsicht in Erfindung und Ausführung beweisender

**Versuche.** Das wichtigste Ergebniss seiner aërodynamischen Arbeiten ist die Feststellung der Thatsache und der Gesetze der Veränderlichkeit des Ausflusscoëfficienten, die theoretische Darlegung der Nothwendigkeit hierfür, die erlangte Kenntniss über das „Verhalten des Luftstrahls ausserhalb seiner Ausflussöffnung“ und die „saugende Kraft des Windes“ (§ 443—445 der physikalischen Mechanik), die geförderte Einsicht in die Vorgänge bei der Gasströmung überhaupt. Mit den gewonnenen Vorstellungen war ein erheblicher Fortschritt gegen die früher bestandenen erzielt; die neuere Physik ist allerdings noch beträchtlich weiter gegangen, doch finden sich bereits in jenen älteren Abhandlungen mehrfach Anfänge und Grundlagen der Untersuchungen, die erst später durch die Anwendung der mechanischen Wärmelehre und der kinetischen Gastheorie ihre volle Entwicklung finden konnten. Dass diese Zweige der Physik bis vor Kurzem theilweise noch der vollen Einbürgerung bei den Physikern ermangelt hatten, mag erklären, dass in der physikalischen Mechanik nur einige wenige Zusätze zu den älteren Arbeiten Aufnahme fanden, nicht aber die neuesten in ihrer Wichtigkeit noch immer deutlicher hervortretenden Ergebnisse. Buff's umsichtige und fleissige Arbeiten werden in der Aëromechanik stets mit Anerkennung genannt werden müssen.

In „Ueber das Wassertrommelgebläse“ (Lieb. Ann. 79, 249—255; 1851) wird eine von Magnus ausgesprochene Erklärung kritisirt, eine andere, die hydraulische Reibung und das Gewicht hängender Flüssigkeitssäulen als Gegenwirkung des atmosphärischen Drucks betonende, mit gutem Erfolg, nebst einer zweckmässigen, die These begründenden Abänderung des Apparates, vorgeführt.

Die aërodynamischen Untersuchungen führten schon auf eine Zusammenziehung des Strahles und veranlassten die besondere Betrachtung dieser Erscheinung. Das wichtigste an der Abhandlung „Ueber das Phänomen der Contraction bei der Bewegung flüssiger Körper durch enge Oeffnungen der Gefässe“ (Pogg. Ann. 46, 227—243; 1839) ist die erstmalige Herbeiziehung der Cohäsion der Flüssigkeit zur Erklärung, die Berücksichtigung des sogenannten Flüssigkeitshäutchens (oder der Capillaritätskraft) und diese findet nützlichste Verwendung wieder in der Abhandlung „Einige Bemerkungen über die Erscheinung der Auflösung des flüssigen Strahls in Tropfen“ (Lieb. Ann. 78, 162—168; 1851) und zur Erklärung der Formen der Wasserstrahlen, über welche handelt das vom 11. Mai 1856 datirte „Schreiben an Herrn Prof. G. Magnus“ (Pogg. Ann. 100, 168—171; 1857). In diesen Arbeiten wird unter andern der Werth und die Veränderlichkeit des Ausflusscoëfficienten bestimmt und discutirt, hübsche Versuche angegeben, das Beobachtungsverfahren verbessert und namentlich auch die Wirkung kurzer cylindrischer und conischer Ansätze durch den Einfluss des Luftdrucks erklärt, sowie in höchst sinnreicher

Weise angestellte Versuche über das Ausströmen in den luftleeren Raum mitgetheilt. Die „Versuche über den Stoss des Wasserstrahls“ (Pogg. Ann. 187, 497—517; 1869) sind der Hauptsache nach erwünschte Wiederholungen und Bestätigungen älterer Arbeiten, die ihre Verwerthung u. a. finden in Buff's letzter hydrodynamischer Arbeit: „Zur Theorie des Segner'schen Kreisrades“ (Pogg. Ann. 153, 12—21; 1874), welche sich durch genaue Berücksichtigung der Centrifugalkraft und ihres Einflusses auf die Abflussmenge auszeichnet.

Dem mechanischen Theile der Naturlehre gehören noch folgende Abhandlungen an: „Wägung einiger Gase“ (Pogg. Ann. 22, 242 bis 255; 1831), die Dichtigkeit durch Abmessung des Volums eines entweichenden Gases und Ermittlung des Gewichtsverlustes des Entwicklungsgefässes bestimmend; — „Ueber Barometerbeobachtungen“ (Pogg. Ann. 31, 266—269; 1834), anweisend aus der beobachteten Standänderung des Quecksilbers im offenen Schenkel eines Heberbarometers die Luftdruckänderung zu finden; „Ursache des veränderlichen Einflusses der Capillarität beim Barometer“ (Lieb. Ann. 36, 113—117; 1840), bestehend in Aenderung der Adhäsion wegen Verunreinigung des Quecksilbers durch Oxyde. Elementar und sehr deutlich durchgeführt sind die Betrachtungen über „Einfluss der Umdrehung der Erde um ihre Axe auf irdische Bewegungen“ (Lieb. Ann. Suppl. 4, 207—226; 1866) und „Ueber die Art der Einwirkung der Erdrotation auf die Richtung des Windes“ (Lieb. Ann. Suppl. 6, 121—125; 1868), interessant durch die Anwendung auf Lauf der Flüsse und des Golfstroms und durch die meteorologischen Folgerungen, — darin einiges Neue bietend und Manches weiter führend, als zuvor geschehen war. Die Abhandlung „Ueber die Biegeelasticität“ (Pogg. Ann. Jubelband, 349—362; 1874), welche werthvolle Bestimmungen des Elasticitätscoefficienten aus Beobachtung der Einbiegungen bringt, hängt zusammen mit Untersuchungen aus der Wärmelehre, da sie auf den Unterschied des aus Schwingungs- und Dehnungsversuchen (dynamischen und statischen Elasticitätserscheinungen) abgeleiteten Elasticitätscoefficienten eingeht und dabei fusst auf einer vorhergehenden Arbeit „Ueber die Ausdehnungswärme fester Körper“ (Pogg. Ann. 45, 621—629; 1872), die, wegen Enthaltung von allgemeinerer Betrachtung zu einem nicht genauen Ergebniss führte, das den Schlüssen der mechanischen Wärmetheorie widerspricht; die Abweichung ist aber für die Anwendung auf Biegeelasticität ohne wesentlichen Einfluss. In: „Ueber specifische Wärme der Gase unter gleichem Druck und bei gleichem Volum“ (Lieb. Ann. 115, 301 bis 313; 1860), werden ganz elementar aus den Grundgedanken der mechanischen Wärmetheorie die Gesetze bezüglich der Wärmecapacitäten verschiedener, namentlich der zusammengesetzten Gase entwickelt. Dass die Ergebnisse dieser Arbeit eigentlich schon in all-

gemeinen Formeln enthalten sind, die Clausius früher aufgestellt hatte, wies Dieser nach; in „Bemerkungen zu der vorhergehenden Abhandlung“ (von Clausius) „über die specifische Wärme der Gase“ (Lieb. Ann. 118, 120–122; 1861) und „Bemerkung bezüglich der specifischen Wärme zusammengesetzter Gase“ (Lieb. Ann. 180, 375 bis 376; 1864) wahrt Buff seine Ansprüche auf Neuheit der Form der Entwicklung jener Gesetze. Eine Abhandlung von Cazin hat Buff übersetzt: „Untersuchungen über Ausdehnung und Zusammendrückung der Gase ohne Aenderung ihres Wärmeinhalts“ (Lieb. Ann. 180, 36–48; 1864) und durch zugefügte Bemerkungen mit feiner Kritik die Schlussfolgerungen berichtigt. Die Abhandlung „Ueber die Beziehung zwischen Temperatur und Spannkraft der Dämpfe“ (Lieb. Ann. Suppl. 2, 137–156; 1863) behandelt die viel erörterte Frage auf eigenthümliche Art. Vollständigeren Erfolg aber hat die Arbeit „Ueber die Theorie des Leidenfrost'schen Versuches und die Versuche von Boutigny“ (Lieb. Ann. 77, 1–17; 1851), welche zu richtigen Erklärungen führt, durch Untersuchung der Adhäsionsverhältnisse und der Berührungsinigkeit (die mittelst Durchleiten electrischen Stromes geprüft wird) und hübsche Veränderungen des Versuchs angiebt. Die Grundlagen der Erklärung waren viel früher schon in einem Aufsätze „Einfluss der Adhäsion auf das Kochen des Wassers“ (Lieb. Ann. 2, 220–228; 1832) gegeben und somit viel frühzeitiger als verwandte Erklärungen Anderer.

In der Wärmelehre, namentlich dem auf Strahlung bezüglichen Theile, war Buff vielfach thätig. Man muss hier seine Berichterstattungen anführen, namentlich das schöne Referat: „Der gegenwärtige Zustand unserer Kenntnisse von der strahlenden Wärme“ (Lieb. Ann. 82, 129–191; 1839), worin selbst an die grundlegenden Arbeiten Melloni's mit Erfolg der kritische Maassstab gelegt wird. Als selbstständigere Leistungen sind zunächst zu nennen: „Der Thermomultiplicator als meteorologische Geräthschaft“ (Pogg. Ann. 159, 553–565; 1876), ergänzt durch die Mittheilung „Ueber Wärmestrahlung aus dem Himmelsraume“ (Tagebl. d. Naturf.-Versamml. 1876). Durch Vorsetzung einer Glasplatte werden die von der Atmosphäre und den in ihr schwebenden Körpern ausgehenden (gering brechbaren) Strahlen von der Thermosäule zurückgehalten und nur die in der Atmosphäre reflektirten Strahlen höherer Brechbarkeit gelangen zur Wirkung. Vergleichende Beobachtungen, namentlich in Zusammenstellung mit einem (Crookes'schen) Radiometer gaben interessante Aufschlüsse.

Von hervorragender Bedeutung ist durch überraschende Ergebnisse Buff's letzte grössere Arbeit: „Ueber die Fähigkeit der Luft und des Wasserstoffgases, die Wärme zu leiten und deren Strahlen durch zu lassen“ (Pogg. Ann. 158, 177–213; 1876; auch Phil. Mag. Dec.

1877, 401—424 und auszüglich Monatsber. d. Berl. Akad. 14. Febr. 1876). Es wird behauptet, die bekannten Versuche von Magnus, welche mit einigen zweckmässigen Abänderungen wiederholt werden, sagten über die Leitfähigkeit der Gase fast nichts, hingegen viel über ihre Diathermanität aus, und ihre richtige Deutung ergäbe, dass Wasserstoff allerdings besser wärmeleitend sei, als Luft, aber durchaus nicht so gut leite, als angegeben worden, ferner, dass Wasserstoffgas für Wärmestrahlen niederer Brechbarkeit fast ebenso durchgängig sei, als der sogenannte leere Raum, während trockene Luft gewöhnlicher Dichte solche Strahlen stark absorbire. Das letzte Resultat in Verbindung mit dem auf's neue constatirten, dass Steinsalz durchaus nicht vollkommen durchlassend und nicht für Wärmestrahlen verschiedener Brechbarkeit gleich verhaltend sei, nöthigt zu einer Revision fast aller bisher über Wärmeabsorption angestellten Messungen: man wird mit leerem Raum experimentiren müssen, um gegen eine vorgängige Siebung der Strahlen gesichert zu sein. In Beziehung auf den bekannten Streit Magnus-Tyndall über die Absorption der Wärme durch Wasserdampf wird ausgesprochen, der Wasserdampf absorbire nur einige Hunderttheile stärker als Luft und auch die angebliche starke Absorption durch ölbildendes Gas sei irrig; dieses Gas habe nur eine wesentlich andere Wärmefarbe als Luft und Steinsalz (deren Wärmefarbe zwar nicht ganz, aber doch nahezu übereinstimmt). Diese Entdeckungen, welche auch für die Meteorologie von grosser Bedeutung sind, wurden bestritten, was Buff nicht mehr erlebte. An einer Erwiderung hätte er es sonst wohl nicht fehlen lassen und diese hätte hervorheben dürfen, dass der Hauptquelle des Irrthums in derlei Versuchen, der Strömung in den Gasen und der Zustrahlung aus der Umgebung durchgehends grosse Aufmerksamkeit gewidmet worden sei.

Buff war, wie schon aus dem Durchlesen der Ueberschriften seiner Abhandlungen ersichtlich wird, ungewöhnlich vielseitig und man darf sagen, dass er jede Frage, mit der er sich beschäftigte, der Lösung näher brachte. Seine erfolgreichsten und wichtigsten Arbeiten sind aber auf dem Gebiete der Elektrizitätslehre. Diese hat sich aus einer ungemein grossen Menge, zum Theil höchst verworrener Thatsachen sehr mühsam entwickelt, und Buff hat durch Feststellung wichtiger, selbst entscheidender Thatsachen und scharfsinnige Interpretation derselben, durch Auffindung von Untersuchungsmethoden und durch eine grosse Anzahl zahlengemässer Bestimmungen reichlich zu jener Entwicklung beigetragen. Was besonders die numerischen Bestimmungen angeht, so kann man diese gegenwärtig als Uebungsaufgabe im Laboratorium von Schülern ausführen lassen; allein als sie Buff vornahm, war die Methode nicht ausgebildet, er hat die Mittel und Wege erst finden müssen und war vielfach darin der erste, wesshalb

in Werken über Elektrizitätslehre Buff — aber nicht blos wegen seiner Zahlenermittlungen — jederzeit und an vielen Stellen als Autorität genannt wird. Wegen der nöthigen Kürze können die zahlreichen elektrischen Arbeiten<sup>1)</sup> nur nach ihrem Hauptinhalte und ihrer Hauptabsicht geordnet werden; die Zusammenstellung ist zuweilen etwas gewaltsam und viele werthvolle Einzelergebnisse können nicht zur Erwähnung gelangen.

Eine Gruppe von Abhandlungen verfolgt den ächt wissenschaftlichen Gedanken, für die verschiedenen Erscheinungen hoch gespannter (Reibungs-) Elektrizität in statischem Zustande und die dynamischen Elektrizitätserscheinungen des Stroms gemeinsame Gesichtspunkte zu finden, ihre ursächliche Verknüpfung darzuthun. Hochinteressant sind „Ueber Volta-elektrische Quantität und Intensität“ (Lieb. Ann. 32, 1—6; 1839) und „Bemerkung zu einem Aufsatz von Henrici „zur Galvanometrie““ überschrieben“ (Pogg. Ann. 54, 408—412; 1841), worin experimentell gezeigt wird, dass die bewegende Kraft des elektrischen Stroms oder was Faraday damals Intensität nannte und für eine eigenthümliche Eigenschaft des Stromes ansah, vollkommen identisch ist mit dem, wofür man in der Elektrizitätslehre (hier im engeren Sinne gegen Galvanismus gemeint) den Ausdruck elektrische Tension oder Spannung gebraucht. Diese Abhandlung ist geschrieben ehe der Verfasser Kenntniss von dem Ohm'schen Gesetz hatte<sup>2)</sup> und man kann die theilweise Wiederentdeckung dieses Gesetzes — aber ohne Erkenntniss seiner Allgemeinheit — in die Arbeit hineinlegen. Vollendete Durchführung erfuhr der Grundgedanke jener frühen Arbeit erst viel später: „Ueber die Gleichartigkeit der Quellen der Reibungs- und Berührungselektrizität“ (Lieb. Ann. 114, 257 bis 279; 1860) durch den Nachweis, dass auch die sogenannten Nichtleiter Berührungselektrizität entwickeln. Wegen der geringen Beweglichkeit der Elektrizität in diesen Körpern kann Anhäufung (grössere Spannung) stattfinden, bei Leitern hingegen ist die Circulation möglich, der Strom entsteht. Die Reibung ist ein die Elektrizitätserregung begünstigender Vorgang, indem sie die Berührungspunkte vermehrt und der Elektrizitätsbewegung förderliche Erscheinungen hervorruft, aber nicht sie ist die Ursache, sondern die Verschiedenheit (chemische oder nur physikalische) der einander berührenden Stoffe. Die

<sup>1)</sup> Die Ergebnisse mancher derselben sind nur gelegentlich veröffentlicht; so Bestimmungen des elektrischen Leitungswiderstandes einiger Metalle (Jahresber. f. 1847 und 28, S. 286), ein hübscher, anschaulicher Beweis für die Gleichheit der Stromwirkung in jedem festen oder flüssigen Querschnitte des Schliessungsbogens (Jahresber. f. 1856, S. 241) u. a.

<sup>2)</sup> Ohm hatte seine Epoche machende Entdeckung schon 12 Jahre früher veröffentlicht, es ist aber bekannt, dass sie erst im Anfange des 5. Jahrzehnts unseres Jahrhunderts allgemeinen Eingang fand und daher von verschiedenen Forschern theilweise Wiederentdeckungen des Gesetzes gemacht worden sind.

Thatsache der Berührungselektricität war lange bestritten, Buff hat auch in dem Streite zwischen Contact- und chemischer Theorie Werthvolles geleistet. Er hat ausgezeichnete Beweise für das Bestehen der Berührungselektricität gegeben: „Zur Berührungselektricität“ (Lieb. Ann. 88, 249—252; 1852), hat das Verständniss der Versuche Anderer gefördert: „Ueber die an den Berührungspunkten zweier Körper verdichtete Elektricität“ (Lieb. Ann. 42, 1—5; 1842), hat die theoretisch wie praktisch wichtige Thatsache der elektrischen Erregung durch die Berührung von Flüssigkeiten mit anderen Körpern dargethan und gemessen: „Ueber die elektrische Aktion zwischen Metallen und Flüssigkeiten“ (Lieb. Ann. 42, 5—14; 1842), „Ueber galvanische Ketten, in welchen zwei Flüssigkeiten eine thätige Rolle spielen“ (Lieb. Ann. 85, 1—17; 1840). In dieser Abhandlung wird die viel besprochene Becquerel'sche Kette (Aetzkali und Salpetersäure) gründlichst erörtert und ihrer theoretischen Bedeutung nach gewürdigt.

Ist die Hervorbringung eines elektrischen Unterschieds durch Berührung ungleichartiger Stoffe erwiesen, so handelt es sich noch darum, zu verstehen, wie beständig, trotz der ausgleichenden Bewegung der Elektricität, dieser Unterschied erhalten bleibt oder wieder geschaffen wird, oder wie man jetzt sagt: aus was wird die im Strome enthaltene mechanische Energie gewonnen? Darüber bringt die Abhandlung: „Ueber den Einfluss des Contacts und der Oxydation auf die Entwicklung und Fortdauer der elektrischen Ströme“ (Lieb. Ann. 84, 137—147; 1840) die befriedigendsten Ansichten. Um deren Verdienst zu würdigen muss man erwägen, dass die jetzt in allen Zweigen der Naturlehre als oberster Grundsatz geltende Wahrheit, von der Erhaltung der Energie und der Aequivalenz der Umwandlungen erst später (obgleich dem Principe nach schon von Leibnitz, den Bernoullis u. s. w. aufgestellt) Aufnahme fand, dass die langsam erfolgende Umgestaltung der Naturlehre von der im Herbst 1842 erschienenen, anfangs gar nicht gewürdigten Abhandlung R. Mayer's datirt. — Dass in den Säulen die Flüssigkeit nicht, wie man meinte, bloß als Leiter diene, sondern die elektromotorische Kraft aus ihrer Berührung mit den anderen Stoffen wesentlich mitwirkt, dass ohne chemische Zersetzung kein fortdauernder Strom möglich ist, wird auch in der oben erwähnten Abhandlung aus 1842 (Lieb. Ann. 42, 5—14) ausgesprochen, am frühesten in der musterhaften Arbeit „über die trockne elektrische Säule“ (Lieb. Ann. 84, 1—23; 1840); — die Lehren sind mit aller Klarheit und Bestimmtheit zusammengefasst in „Der Zusammenhang der neueren Elektricitätslehre mit der Contacttheorie, vorgetragen in der Versammlung D. Naturforscher zu Mainz“ (Lieb. Ann. 44, 129—139; 1842).

Lebhafte Theilnahme widmete Buff stets den die Erregung der Elektricität betreffenden Fragen. Bestätigung und Ergänzung anderer



Arbeiten bringen: „Bemerkung über die von Du Bois-Reymond entdeckte elektromotorische Kraft der Muskeln“ (Lieb. Ann. 70, 366—368; 1849) und „Ueber die von Du Bois-Reymond entdeckte elektromotorische Kraft der Muskeln“ (Lieb. Ann. 71, 239—240; 1849); entscheidende, selbstständige Lösung einer schwebenden Frage bringt: „Ueber die Elektrizitätserregung durch lebende Pflanzen“ (Lieb. Ann. 89, 76—90; 1854), worin gezeigt wird, dass die elektromotorische Kraft der nachgewiesenen Ströme mit dem Vegetationsproceß unmittelbar in keinem Zusammenhange stehe und nur von dem chemischen Gegensatze des Wassers zu den Pflanzensäften abhängt; ähnlich „Ueber Elektrizitätsentwicklung bei der Verdampfung“ (Lieb. Ann. 89, 203—214; 1854), worin, zwar nicht zum erstenmal, aber viel überzeugender bewiesen wird, die Verdampfung selbst sei keine Quelle der Elektrizität. Dass dies auch die Verbrennung nicht ist, wird, vielfach widersprechende Meinungen klärend, bewiesen in „Ueber die elektrische Beschaffenheit der Flammen“ (Lieb. Ann. 80, 1—16; 1851). In „Ueber ein Galvanoskop von grosser Empfindlichkeit, und über das elektrische Leitungsvermögen der Flammen“ (Lieb. Ann. 90, 1—15; 1854) wird abermals auf die rein thermoelektrischen Wirkungen bei der Flammenelektrizität eingegangen, diesmal unter Berücksichtigung der Spitzenwirkung, des Verhaltens glimmender Körper und mit Anwendung auf die Untersuchung der Luftelektrizität. Dem in dieser Abhandlung als Galvanoskop benutzten Apparat ist ein besonderer Aufsatz gewidmet: „Tangentenbusssole mit langem Multiplikator Draht“ (Lieb. Ann. 86, 1—34; 1853), welcher ein vorzügliches, von seinem Erbauer vielfach angewendetes Instrument (auch als Sinusbusssole gebrauchbar) beschreibt, dessen Hauptmerkmal wohl die sehr kurze Magnetnadel von grossem Moment sein mag. — Die Einrichtung ist mit grosser Ueberlegung angeordnet, die experimentelle Prüfung sorgfältigst durchgeführt, wobei nützliche Verwendung fanden die Ergebnisse einer Abhandlung „Ein bequemes Verfahren, die Ablenkungen der Multiplikatornadel vergleichbar zu machen“ (Lieb. Ann. 45, 128—132; 1843); man weiss auch heute nicht wesentlich anders die Aichung vorzunehmen, als in dieser frühen Zeit gelehrt wurde. Es kann hier der Hilfsmittel gedacht werden, deren sich Buff bediente, soweit sie von ihm verbessert wurden. Die Empfindlichkeit jener Tangentenbusssole bezeichnen die erheblichen Ausschläge bei Verbindung seiner Drahtenden mit einer auf dem Zimmerboden liegenden Eisenplatte und einer Bleiplatte, in welche der Blitzableiter ausging; der Zwischenleiter dieser galvanischen Kette wurde vom Holz- und Mauerwerk des Hauses und dem Erdboden gebildet. Der Nachweis chemischer Wirkungen dieser sonderbaren Kette giebt beredtes Zeugnis von der Feinheit der Experimentirkunst. Die Weber'sche Tangentenbusssole mit einfachem Ring hat



Buff durch eigenthümliche Aufhängung und Unterstützung der Nadel verfeinert. „Tangentenbussole zum Gebrauche für Vorlesungen“ (Wiedemann, Ann. Phys. Chem. 8, 494—498; 1878) ist vorwiegend Demonstrationsapparat; „Galvanischer Wasserzersetzungssapparat zum Gebrauche für Chemiker“ (Lieb. Ann. 98, 256—262; 1854) ist ein geschätztes, mit all der Sicherheit, welche grosse Erfahrung verleiht, construirtes Laboratoriumsgeräth. Mit unübertroffener Geschicklichkeit wird das (Benett'sche) Goldblatt-Elektroskop mit und ohne Condensator angewendet und vervollkommenet. Ausgezeichnet ist das „Silbervoltameter“ (Lieb. Ann. 85, 6; 1853), mit welchem Apparat man Poggendorff's Namen in Verbindung zu bringen pflegt, obgleich Buff mindestens den gleichen Anspruch hat. Ferner eine Modifikation der Daniell'schen Kette von fast absoluter Constanz (Lieb. Ann. 85, 4; 1853). Der „Stromanalysator“ (Lieb. Ann. Suppl. 8, 149; 1864) ist später zu erwähnen; zahlreiche Verbesserungen an Versuchs- und Messgeräthen, die gelegentlich anderer Mittheilungen oder auch gar nicht publicirt wurden, müssen hier übergangen werden. Zur Sicherheit von Buff's elektrischen Messungen trugen wesentlich bei die frühzeitig gemachten Studien, welche in der Abhandlung: „Zur Theorie des Elektrophors und über eine Quelle von Fehlern beim Gebrauche des Condensators“ (Lieb. Ann. 41, 129—136; 1842) niedergelegt sind. Diese das Verständniß der genannten Geräthschaften wesentlich fördernde Abhandlung enthält die ersten Untersuchungen über die Bewegung der Elektrizität in Isolatoren, welche in „Ueber die Vertheilung der Elektrizität in Nichtleitern“ (Lieb. Ann. 119, 53—83; 1861) eine Durchführung erhielten, womit die später entwickelte Lehre von den diëlektrischen Körpern anticipirt wird und zu deren Charakterisirung die Notiz beitragen mag, dass in ihr Neues über die fleissigst untersuchte Geräthschaft, die Reibungs-Elektrisirmaschine beigebracht wird, Thatsächliches und Erklärendes, die Wirkung des Ausruhens betreffend.

Die Untersuchungen über die chemische Wirkung des Stroms haben einen sehr hervorragenden Theil an der Entwicklung der Elektrizitätslehre und selbst der theoretischen Chemie. Buff hat auf diesem Gebiete glänzende Arbeiten geliefert, die seinen Namen in der Geschichte der Wissenschaft mit Ehre neben jenen von Faraday stellen. Die Arbeit: „Ueber den Einfluss der Zwischenplatten in der elektrischen Säule“ (Lieb. Ann. 32, 7—15; 1839) und ihre erweiterte und verbesserte Wiederholung: „Ueber den Einfluss der Zwischenplatten in der galvanischen Kette“ (Pogg. Ann. 54, 503—514; 1841) können nach dem heutigen Stande der Lehre nicht mehr befriedigen, waren aber für die Zeit ihres Erscheinens von erheblichem Fortschritt und sind historisch dadurch von Bedeutung, dass die Erscheinung der galvanischen Polarisation eine aufmerksamere Beachtung findet und

die Frage nach dem sogenannten Uebergangswiderstand aufgeworfen wird. Die Abhandlungen: „Ueber die veränderliche Stärke galvanisch-elektrischer Erregungen zwischen Metallflächen und Flüssigkeiten“ (Lieb. Ann. 34, 241–260; 1840) und „Der hydroelektrische Strom und die Ursachen seiner abnehmenden Stärke“ (Lieb. Ann. 45, 137–147; 1843) bringen volle Klarheit über die galvanische Polarisation und über die Passivität der Metalle; die erste, deren Hauptinhalt die Erörterung der Frage Kontaktelektricität oder Elektrochemismus ist, und die Bildung des Stroms nicht als Folge einer eigentlichen chemischen Einwirkung der Schwefelsäure auf das Zink, sondern nur des Strebens<sup>1)</sup> hiernach, kurz als Folge des Kontakts ansieht, verträgt jede Kritik hinsichtlich des Thatsächlichen der Polarisation und enthält fruchtbare Keime; die zweite spricht entschieden aus, was die erste nur vermuthete, dass, auch wo der Augenschein es nicht erkennen lasse, der Oberflächenzustand einer polarisirten Platte geändert sei, durch chemisch niedergeschlagenen oder mechanisch anhaftenden Ueberzug. Damit war das Geheimniss der Polarisation enthüllt; es konnte die schöne Untersuchung: „Ueber die Stellung des Wasserstoffs in der elektrischen Spannungsreihe“ (Lieb. Ann. 41, 136–141; 1842) geführt werden und die besonderen Schwierigkeiten, welche noch viel später das elektrische Studium des (unreinen) Aluminium darbot in „Ueber das elektrische Verhalten des Aluminium“ (Lieb. Ann. 102, 265–284; 1857) glücklich überwunden werden. (Die letzterwähnte Abhandlung enthält noch werthvolle Zahlenangaben über Leitfähigkeit und interessante Vergleichen). Am erfolgreichsten aber ist die Einsicht in die Polarisation verwerthet in der Abhandlung „Ueber das Maass elektromotorischer Kräfte“ (Pogg. Ann. 78, 497–515; 1848) und ausgehend davon, dass die Gegenwirkung höchstens gleichkommen kann der elektromotorischen Kraft zwischen dem Elektrolyten und dem auf den Polplatten befindlichen Ueberzuge, wird die elektrische Differenz zwischen Sauerstoff und Wasserstoff, Wasserstoff und Zink u. s. w. bestimmt.

Eine hochwichtige, grundsätzliche Frage ist: kann durch einen Elektrolyten Strom gehen ohne Zersetzung in äquivalentem Maasse zu bewirken? Buff hat diese Frage mit aller Schärfe verneint und dabei Recht behalten gegen Faraday, der wenigstens neben der elektrolytischen eine sogenannte metallische Leitung für möglich hielt und gegen Foucault, der polemisirende Abhandlungen gegen Buff's Arbeiten brachte. Die sehr bedeutungsvollen Erörterungen finden sich hauptsächlich in zwei Abhandlungen: „Ueber das elektrolytische Gesetz“ (Lieb. Ann. 85, 1–16; 1853 und Lieb. Ann. 88, 117–124; 1853), dann in „Ueber den Vorgang der elektrisch-chemischen Zer-

<sup>1)</sup> Ebenso Faraday zu jener Zeit.

setzung und über die Elektrolyse des Eisenchlorids“ (Lieb. Ann. 94, 1—37; 1855), worin u. a. theoretisch die Nothwendigkeit der strengen Proportionalität der bewegten Elektrizität mit der zersetzten Menge des Elektrolyten dargethan wird, in „Ueber die durch den elektrisch-chemischen Process verzehrte elektromotorische Kraft“ (Lieb. Ann. 94, 37—43; 1855), worin das Vorhandensein einer besonderen Zersetzungskraft neben der Ladung der Elektroden verneint wird, in „Ueber die Zersetzung des Wassers durch sehr schwache elektrische Ströme, insbesondere durch die Maschinenelektricität“ (Lieb. Ann. 96, 257—286; 1855), worin glänzend gewisse Schwierigkeiten und scheinbare Widersprüche gegen die These, dass nicht die geringste Leitung ohne Zersetzung möglich sei, überwunden werden, zugleich auf den wesentlich andern Vorgang (Dissociation bei hoher Temperatur) der Wasserzersetzung bei durchschlagenden Funken eingegangen wird, auch noch in „Ueber die Elektrolyse alkalischer Schwefelverbindungen“ (Lieb. Ann. 110, 257—289; 1859). Die Möglichkeit, dass gewisse Körper, welche im flüssigen Zustand reine Elektrolyten sind, im festen Zustand wohl metallisch leiten könnten, wird zugegeben und bewiesen, dass das auch nur scheinbar sein kann und dass wirklich Elektrolyse vorliegt in „Ueber die elektrische Leitfähigkeit des erhitzten Glases“ (Lieb. Ann. 90, 257—283; 1854), worin u. a. eine interessante Kette beschrieben wird, in der mässig erhitztes (noch lange nicht geschmolzenes, vielleicht kaum erweichtes) Glas die Rolle des flüssigen Zwischenleiters spielt und auch die thermoöktrischen Vorgänge bei Berührung von Glas mit einigen Metallen untersucht werden. Die Polarisation, von Buff zuerst, und nun allgemein für ein sicheres Zeichen von Elektrolyse gehalten, wird für Glas dargethan.

Von grösster theoretischer Bedeutung ist der Nachweis, dass nicht (wie Faraday u. A. meinten) für die Zerlegung einer Verbindung die Stromstärke ein gewisses Minimum (welches für die Stärke des chemischen Zusammenhangs maassgebend wäre) erforderlich ist; die Vorstellungen über das Wesen der Elektrolyse werden dadurch wesentlich beeinflusst. Mit solchen hat sich Buff in vielen seiner Abhandlungen beschäftigt, speciellst in „Ueber die Bewegung der Elektrizität durch die Masse eines Elektrolyten“ (Lieb. Ann. 106, 203—209; 1858), wesentlich auf der Berzelius'schen Ansicht des elektropositiven und elektronegativen Bestandtheils bauend, aber über die Schwierigkeit der Erklärung, der oben erwähnten Thatsache nicht hinauskommand, so vielfach belehrend und aufklärend die aufgestellten Hypothesen auch sonst sind. Die Herbeiziehung jener Vorstellungen, welche die kinetische Wärmetheorie entwickelt hat, förderte neuestens das Verständniss der Elektrolyse über die lange Zeit eingehaltenen Grenzen.

Für die Elektrochemie ist der Vorgang bei der Leitung des Stroms durch ein Gemisch von Elektrolyten von hervorragender Bedeutung. Auch hier hat Buff in „Elektrolytische Studien“ (Lieb. Ann. 105, 145—176; 1858) werthvolle Arbeiten gemacht, welche ein Zurechtfinden in den von verschiedenen Seiten aufgestellten, widersprechenden Ansichten ermöglichen. Dabei wird auch die Wanderung der Ionen erörtert, dem Verständnisse näher gebracht und (später) als untrügliches Hilfsmittel zur Beurtheilung elektrischer Zersetzungsweise erkannt.

Stets, schon sehr früh damit beginnend, hat Buff bei seinen elektrolytischen Arbeiten die Vorstellung zu Grunde gelegt, in den sogenannten Hydraten und Salzen sauerstoffhaltiger Säuren stehe dem Wasserstoff oder dem Metall die damit verbundene Atomgruppe als der andere Bestandtheil gegenüber, und er hat durch seine Arbeiten, diese Vorstellung vom physikalischen Standpunkt aus beleuchtend, zu dem Uebergange von den früher herrschenden Ansichten über Säuren und Salze zu den jetzt geltenden beigetragen. Er förderte diese aber auch durch chemische Betrachtungen im engern Sinne, zu denen er in den Arbeiten „Ueber die Elektrolyse des Eisenchlorids“ (Lieb. Ann. 94, 1—37; 1855); „Ueber das Verhalten der Chromsäure unter der Einwirkung des elektrischen Stroms“ (Lieb. Ann. 101, 1—20; 1857); „Ueber die Elektrolyse höherer Verbindungsstufen“ (Lieb. Ann. 110, 257—289; 1859) und „Ueber die Elektrolyse alkalischer Schwefelverbindungen“ (Lieb. Ann. Suppl. 4, 257—273; 1866) veranlasst wurde. Hierdurch wurde eine genauere Kenntniss der elektrolytischen Zersetzung einer grösseren Anzahl von Verbindungen, eine sorgfältige Sonderung der primären und der, anscheinend dem Faraday'schen Gesetze widersprechende Resultate bedingenden secundären Vorgänge geliefert. Buff's Untersuchungen haben aber auch zu einer wesentlichen Erweiterung des elektrolytischen Gesetzes geführt, welche das Analogon der multiplen Proportionen der Stöchiometrie bildet. Sehr reichhaltig sind ferner die gelegentlich in jenen Veröffentlichungen mitgetheilten Zahlenbestimmungen elektromotorischer Kräfte verschiedener Combinationen. Deren wurde eine sehr grosse Anzahl bei verschiedenen Gelegenheiten geprüft. Zum Theil haben sie, wie die Schwefelalkalien enthaltenden, nur ein wissenschaftliches Interesse (Vieles darüber und über Verwandtes in der zuletzt angeführten Abhandlung), zum Theil aber auch praktische Bedeutung. So die „Galvanische Kette, in welche Eisenchlorid als Bestandtheil eingeht“ (Lieb. Ann. 92, 117—124; 1864), so die an der Stelle von Salpetersäure in der Bunsen'schen Kette saures chromsaures Kali und Schwefelsäure enthaltende, welche Buff 1855 bei seinen Untersuchungen über die Zersetzung des Wassers durch sehr schwache elektrische Ströme (Lieb. Ann. 96, 266) in Anwendung brachte.

Auf dem der Forschung besondere Schwierigkeiten entgegenstellenden Gebiete der Induktion hatte Buff den Erfolg, in „Ueber die Richtung des durch Entladung angehäufter Reibungslektricität erregten Induktionsstroms“ (Lieb. Ann. 86, 293—317; 1853) zuerst die Induktion des Entladungsstroms auf die Masse des eignen Leiters festzustellen, und zwar durch geschickte Benutzung und Ergänzung der Methoden, die Verdet bei den zur Lösung der in der Ueberschrift genannten Frage angestellten Versuchen — die Bestätigung fanden — anwendete<sup>1)</sup>. Die „Experimental-Untersuchungen über die Voltaelektrische Induktion“ (Pogg. Ann. 127, 57—97; 1866) leiten aus kunstvoll combinirten, mit Sicherheit festgestellten Erscheinungen das Gesetz der Induktion für die beobachteten Fälle ab, begründen dieses auch theoretisch mit Hilfe von Ampère's Gesetzen der Elektrodynamik und in einem Anhang zeigt W. Weber Uebereinstimmung mit seiner allgemeinen Theorie der Induktion. Durch Einschaltung einer Zersetzungszelle in den Schliessungskreis, wodurch die Vorgänge scheinbar noch verwickelter werden, gelang sicherer und bequemer als den Vorgängern das Studium „Ueber den Vertheilungseinfluss des elektrischen Stromes auf die Masse seines eignen Leiters“ (Pogg. Ann. 130, 337—367; 1867) und eine Erweiterung der Kenntniss über die Dauer der Ströme; ferner ist in „Ueber Induktionsströme höherer Ordnung“ (Pogg. Ann. 134, 481—494; 1868) der unzweifelhafte Nachweis der vier sekundären Induktionsströme erbracht und deren zeitlicher Verlauf untersucht.

Bei den Arbeiten über Induktion zeigte sich nützlich der Gebrauch des „Stromanalysators“, einer zweckmässigen Abänderung von Dove's Disjunktors, zuerst beschrieben gelegentlich der Untersuchung „Ueber die durch den elektrischen Strom in Eisenstäben erzeugten Töne“ (Lieb. Ann. Suppl. 3, 129—153; 1864). Die beobachtete Verlängerung der Stäbe durch das Magnetisiren stützt jene theoretischen Anschauungen über den Vorgang des Magnetischwerdens, welche zur Nothwendigkeit eines Sättigungszustandes führen und diese geben die Correction für die gegentheilige Meinung, die viel früher in der Abhandlung „Ueber die Magnetisirung von Eisenstäben durch den galvanischen Strom, von H. Buff und F. Zamminer“ (Lieb. Ann. 75, 83—94; 1850) gegen Müller vorgetragen worden war, der nachwies, worin das unrichtige Ergebniss der Untersuchung der Giessener Physiker seinen Grund hatte.

In „Ueber Tonerregungen durch den elektrischen Strom“ (Pogg. Ann. 124, 78—86; 1865) werden die zuerst von Poggendorff beschriebenen, mangelhaft erklärten Erscheinungen auf ihre wahre Ur-

<sup>1)</sup> Die Bemerkungen, welche 1872 Sundell machte, treffen nicht den Kern der Buff'schen Untersuchung.

sache zurückgeführt, gezeigt, dass die Induktion hierbei keine Rolle spielt, sondern ein Klirren, ähnlich wie es das Trevelyan-Instrument zeigt, vorliegt.

Höchst sinnreich sind die Forschungsmittel ausgewählt für die Untersuchung „Ueber die Temperaturveränderungen, welche beim Uebergange des elektrischen Stroms von einem Metalle zum anderen hervortreten“ (Pogg. Ann. 155, 96—116; 1875), und für die Lehre der Thermoëlektricität (insbesondere das Peltier-Phänomen) werden schöne Erfolge gewonnen.

Auffallende Blitzschläge veranlassten „Studien über Blitzableiter“ (Gewerbebl. f. d. Grsherz. Hessen, No. 10, 73—77; 81—85; März 1878), wesentlich schon in „Briefen an Herrn Riess“ (Monatsber. d. kgl. Akad. d. W. z. Berlin, 17. Dez. 1847) und „Nochmals die Bedeutung einer guten Erdleitung bei Blitzableiter-Anlagen“ (Gewerbeblatt etc. No. 32; August 1878). Diese kleinen, mit grösster Sachkenntniss geschriebenen, leicht verständlich dargestellten Arbeiten, wie auch „Ueber Maasse und Gewichte aus Bergkrystall“ (diese Ber. XI, 1076—1078; 1878) geben Beleg dafür, dass der von der tödtlichen Krankheit bereits ergriffene Forscher bis zum Lebensende thätig war und dass das Leiden des Körpers nicht den kräftigen Geist zu unterjochen vermochte.

Unvergesslich ist Heinrich Buff allen Denen, welche ihm näher standen. Ehrende Erinnerung wird aber auch in späterer Zeit die Wissenschaft seinem Namen und seinen Leistungen bewahren.

Heidelberg und Aschaffenburg, im Januar 1881.

*H. Kopp. C. Bohn.*

## Nikolaus Nikolajewitsch Zinin.

Am 6. Februar 1880 ist Nikolaus Nikolajewitsch Zinin, einer der ältesten und berühmtesten Vertreter der Chemie in Russland gestorben. Sein Dahinscheiden hat in erster Linie die chemischen Kreise seines Vaterlandes mit tiefer Trauer erfüllt, da er der Begründer der russischen chemischen Schule ist, welche sich nunmehr schon seit einer Reihe von Jahren im edlen Wettstreit mit den chemischen Schulen der westeuropäischen Länder an dem Ausbau unserer Wissenschaft hervorragend betheilt hat. Der seltene Mann hat weit über die Grenzen seines Vaterlandes hinaus segensreich gewirkt. Es sei daher zweien seiner russischen Schüler gestattet, ihm auch in der Zeitschrift der deutschen chemischen Gesellschaft, welche in Zinin eines ihrer Ehrenmitglieder verloren hat, einige Blätter dankbarer Erinnerung zu widmen.

N. N. Zinin ist am 25. August 1812 im fernen Südosten des russischen Reiches, jenseits des Kaukasus in dem Städtchen Schuscha geboren. Wenige Tage nach seiner Geburt wurden ihm beide Eltern durch den Tod entrissen. Der Fürsorge zweier Stiefschwestern anvertraut, sollte er sich auch dieser nicht lange erfreuen. Zinin's Heimath wurde wenige Jahre später von einer Epidemie heimgesucht, welche ihn und seine Angehörigen in herbster Weise betraf. Als er nach schwerer Krankheit zur Besinnung kam, fand er seine beiden Schwestern todt und stand als Kind allein unter fremden Menschen. Seine noch lebenden Verwandten, eine verheirathete Schwester und ein Oheim, waren in den inneren Provinzen Russlands ansässig. Zinin wurde zu dem letzteren nach Saratow gebracht und besuchte das Gymnasium dieser Stadt. Schon während der Schulzeit zeigten sich seine glänzenden Fähigkeiten. Sein aussergewöhnliches Gedächtniss wurde von seinen Mitschülern fast als ein Wunder angesehen, an Kenntnissen, zumal in der lateinischen Sprache, war er allen überlegen und lenkte bei den Gymnasialprüfungen die Aufmerksamkeit des Gouverneurs von Saratow auf seine hervorragende Begabung. Bereits damals trat seine besondere Vorliebe für die Naturwissenschaften hervor. Die Ferientage wurden von Zinin meist zu



botanischen Excursionen, zum Theil nach sehr entlegenen Orten, benutzt; seine aussergewöhnlichen physischen Kräfte liessen ihn die Anstrengungen weiter Märsche leicht ertragen, und Abends nach Hause zurückgekehrt, besass er immer noch Spannkraft genug, um die eingesammelten Schätze sorgsam zu ordnen.

Zinin beabsichtigte zuerst, sich dem Ingenieurfache zu widmen und war mit den Vorbereitungen zu dem Eintritt in das Institut der Wegebau-Ingenieure in St. Petersburg beschäftigt, als auch sein Oheim starb. Das kleine Vermögen, welches derselbe, sowie seine verstorbenen Schwestern besaßen, ging in die Hände seiner verheiratheten Schwester über, und die eigenen beschränkten Mittel zwangen den jungen Mann, den Gedanken an einen Aufenthalt in dem schwer erreichbaren St. Petersburg aufzugeben. Seine Vorliebe für eine wissenschaftliche Thätigkeit wurde durch diesen Zwischenfall jedoch nicht erschüttert, sondern veranlasste ihn vielmehr, die Universität Kasan zu beziehen, wo er sich im Jahre 1830 bei der mathematischen Abtheilung der damaligen philosophischen Facultät einschreiben liess. Hier gelang es ihm, binnen Kurzem die Aufmerksamkeit des ausgezeichneten Mathematikers Lobatschewsky, sowie des Lehrbezirks-Curators Mussin-Puschkin auf sich zu ziehen, zu welchen Männern er bald in nähere Beziehung trat und welche einen wesentlichen Einfluss auf die Gestaltung seiner wissenschaftlichen Laufbahn ausgeübt haben. Es sei daher gestattet, dieser Gönner Zinin's ebenfalls mit wenigen Worten zu gedenken.

Nikolaus Iwanowitsch Lobatschewsky, der berühmte Verfasser der „Géométrie imaginaire“, war ein Mann, unter dessen scheinbar finsternem Wesen sich eine grosse Herzensgüte verbarg. Er verfolgte mit Aufmerksamkeit alle hervortretenden Talente, unterstützte sie nach Kräften und verstand es in hervorragender Weise Anfängern Muth einzuflössen und ihre wissenschaftlichen Arbeiten zu fördern.

Michael Nikolajewitsch Mussin-Puschkin hat manche Personen, namentlich in seiner letzten Stellung als Curator des Petersburger Lehrbezirks, durch sein patriarchalisch autokratisches, oft rauhes und heftiges Wesen, welches im schroffsten Gegensatz zu den äusserlich geschliffenen, hauptstädtischen Gepflogenheiten stand, gegen sich eingenommen; er war aber bei alledem ein Mann von sehr gediegenem Charakter, der das wahre Verdienst wohl aufzufinden und zu schätzen wusste und der die ihm unterstellten wissenschaftlichen Institute stets nach besten Kräften gefördert hat. Seinem ganzen Wesen nach passte dieser Mann weit besser in die patriarchalische Provinz als in das verfeinerte Petersburg. In Kasan war man an etwas rauhere Manieren gewöhnt und besonders von Mussin-Puschkin wusste man, dass er ein energischer und eifriger Beschützer der Interessen sowohl von Lehrern als Schülern war, wengleich er ob unbe-



deutender Fehlritte gewaltig in Zorn gerathen konnte und bei den, den Schuldigen meist mündlich gemachten Vorwürfen sich nicht immer der mildesten Ausdrücke bediente. Dafür war der Zwischenfall aber auch erledigt, sobald der zürnende Vorgesetzte sich ausgesprochen hatte, und kein Stachel blieb in den Wunden zurück, die er zuweilen etwas rücksichtslos schlug.

Ein solcher Mann konnte nur ein Gönner Zinin's sein, und unter diesen Umständen fiel es diesem nicht schwer, seine glänzenden Fähigkeiten an der Universität Kasan zur Geltung zu bringen.

Bereits während seiner Studienzeit zeichnete ihn die Universitätsbehörde durch Verleihung zweier goldener Medaillen aus. Nachdem er im Jahre 1833 die Würde eines Candidaten erlangt hatte, wurde er Repetitor bei dem physikalischen Lehrstuhle, und ein halbes Jahr später, den 5. März 1834, übernahm er ausserdem die Vorträge über analytische Mechanik. Er erhielt damit eine staatliche Anstellung. Die Vorlesungen des jungen Gelehrten fanden so grossen Beifall, dass der Senat der Universität dies im Herbst desselben Jahres öffentlich anerkannte und Zinin auch die Vorträge über Hydrostatik und Hydrodynamik übertrug. Die Umstände fügten jedoch bald, dass unser Forscher einem anderen Gebiete der Wissenschaft seine Kräfte zuwandte. Am 12. August 1835 übernahm derselbe nämlich die Vorträge über Chemie, wurde dafür von den physikalisch-mathematischen Vorträgen dispensirt und kurze Zeit darauf zum Magister befördert.

Derartige plötzliche Uebergänge von einem Fache zum anderen gehörten vor fünfzig Jahren bei den damals nur wenig entwickelten Universitätsverhältnissen und dem derzeitigen Stande der fraglichen Wissenschaften, zumal in Russland, nicht zu den Seltenheiten. Für Zinin sollte die Uebernahme der chemischen Vorlesungen von grösster Bedeutung werden, er ist dadurch veranlasst worden, der Wissenschaft näher zu treten, welche seinen Neigungen am meisten entsprach, und auf deren Gebiet sein unermüdlicher Forschergeist die reichsten Früchte gezeitigt hat. Seit dem Jahre 1835 der Chemie angehörend, hat er gleichwohl die anderen Naturwissenschaften nicht aus den Augen verloren. Er war und blieb ein vielseitiger Gelehrter, welcher auf den verschiedensten Gebieten des menschlichen Wissens die umfassendsten Kenntnisse besass. Seine Sachkenntniss, zumal in den mathematischen Disciplinen, ist von dem Mathematiker der Petersburger Akademie, dem verstorbenen Michael Wassiljewitsch Ostrogradsky, zu wiederholten Malen rühmend anerkannt worden.

Bei der Umgestaltung der Universität Kasan wurde Zinin zum Adjuncten der Chemie ernannt und bald nachher, 1838, zu seiner weiteren wissenschaftlichen Ausbildung in das Ausland geschickt.

Er begab sich zunächst nach Berlin, wo er unter Mitscherlich's und Rose's Leitung chemischen Studien oblag und gleichzeitig zu dem Physiologen Johannes Müller, dem Mikroskopiker Ehrenberg und dem Botaniker Schwann in Beziehung trat. Er lebte in Berlin in einem Kreise russischer Aerzte, mit denen er die Ergebnisse der medicinischen Forschung discutirte, und sich, obwohl er nicht speciell Medicin studirt hatte, auf diesem Gebiete häufig bewanderter als seine Freunde zeigte.

Zu dieser Zeit wirkte in Giessen Justus Liebig als Professor der Chemie. Sein anregendes, begeisterndes Lehrtalent, sowie seine eminenten Erfolge als naturwissenschaftlicher Forscher hatten wissbegierige Schüler aus allen Theilen der Welt nach Giessen gezogen. Diesem Kreise strebsamer junger Männer impfte jener Altmeister unserer Wissenschaft den ihm eigenen Geist streng wissenschaftlicher Forschung, eine selbstlose Hingebung an die Ziele derselben und eine unbegrenzte Liebe zur Wahrheit, kurz alle die Eigenschaften ein, welche ihn selbst so gross gemacht und in den Stand gesetzt haben, eine Reihe von Schülern als Apostel seiner Wissenschaft in die Welt zu entsenden. Es ist bekannt, dass viele derselben sich später als Meister bewährt und neue chemische Schulen gegründet haben. Zu diesen Männern gehört auch Zinin. Er kam anfangs nicht mit der Absicht nach Giessen, längere Zeit dort zu verweilen, aber bald fühlte er, dass er unrecht thun würde, sich Liebig's Einfluss allzurasch zu entziehen. Er blieb daher länger als ein Jahr in Giessen und untersuchte daselbst mit Erfolg eine Anzahl von Abkömmlingen des Bittermandelöls. Er begann damit, ein Thema zu bearbeiten, auf welches er später wiederholt zurückgekommen ist.

Nachdem Zinin noch die Schweiz, Frankreich und England bereist hatte, um durch eigene Anschauung die Methoden kennen zu lernen, welche in diesen Ländern bei dem Lehren der Chemie, der Physik und besonders der Technologie befolgt wurden, kehrte er im Herbst des Jahres 1840 nach Russland zurück und blieb mit Erlaubniss des Ministers der Volksaufklärung zunächst einige Monate in St. Petersburg, um an der dortigen Universität zu promoviren. Die derselben eingereichte Dissertation trug den Titel: „Ueber die Verbindungen des Benzoyls und über neuentdeckte, der Benzoylgattung angehörige Körper.“

Im Frühling des Jahres 1841 traf Zinin in Kasan wieder ein. Er wurde zum ausserordentlichen Professor an der dortigen Universität befördert und erhielt den Lehrstuhl für Technologie. Das Lehramt der Chemie war während seiner Abwesenheit Karl Karlowitsch Claus, dem Entdecker des Rutheniums, übertragen worden.

Trotzdem die neue Lehrthätigkeit Zinin vielfach von den Aufgaben der reinen Chemie abzog, blieb er doch unausgesetzt als

Forscher auf dem Gebiete dieser Wissenschaft thätig. Kaum ein Jahr nach Antritt seines neuen Amtes überraschte er die chemische Welt durch eine der folgenreichsten Entdeckungen. Er zeigte nämlich, dass die Verbindungen der Kohlenwasserstoffe mit Untersalpetersäure, das sind die zur Zeit Nitroverbindungen genannten Substanzen, unter der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs in Basen übergehen, und lehrte so zuerst die Beziehungen der Nitroproducte zu einer Klasse von Körpern kennen, deren Hauptrepräsentanten das Anilin und Naphtylamin, von Zinin damals als Benzidin und Naphtalidin bezeichnet, sind und welche als Ausgangsmaterialien für die Industrie künstlicher Farbstoffe später die grösste Bedeutung erlangt haben.

Von dem Jahre 1844 datiren die persönlichen Beziehungen des einen von uns (A. M. Butlerow<sup>1)</sup>) zu Zinin.

Ich begann damals meine Studien an der Universität Kasan und arbeitete zunächst unter der Leitung von Claus, welcher, wie schon bemerkt, den Unterricht in der allgemeinen Chemie zu leiten hatte, und welchem ich als hülfsbereitem, liebenswürdigem und anregendem Lehrer, ebenso wie Zinin, eine stets dankbare Erinnerung bewahren werde. Claus war ein strenger Anhänger von Berzelius; Zinin folgte natürlich mehr Liebig's Anschauungen, beide Männer stimmten daher in ihren theoretischen Ansichten nicht immer völlig überein. Auf das gedeihliche Zusammenwirken beider hat dieser Umstand jedoch nie störend eingewirkt. Als junger Student wurde ich natürlich von der glänzenden Aussenseite gewisser chemischer Erscheinungen besonders angezogen.

Zinin beschäftigte sich damals mit der Untersuchung des von ihm entdeckten Azoxybenzols, sowie des ebenfalls von ihm aufgefundenen Benzidins. Die silbernen Schuppen des Benzidins, sowie die schönen rothen Krystalle des bei dieser Gelegenheit hergestellten, von Mitscherlich entdeckten Azobenzols erregten meine besondere Aufmerksamkeit. Dieses Interesse brachte mich Zinin näher, welcher mich bald in den Gang seiner Untersuchungen einweihete und mich mit den verschiedenen, von ihm bearbeiteten Derivaten des Benzols und Naphtalins bekannt machte. So fügte es sich, dass ich bald ausschliesslich unter der Leitung von Zinin arbeitete. Derselbe liess seine Schüler vielfach hervorragende Untersuchungen anderer Forscher wiederholen und machte sie so mit den verschiedensten Theilen der Chemie und zumal der organischen Chemie auch praktisch bekannt. Er wusste genau, was er von diesen Arbeiten den jungen Praktikanten überlassen durfte und war immer zur rechten Zeit zur Hand, um den ent-

<sup>1)</sup> In den nachfolgenden Blättern sind persönliche Erinnerungen bald von dem einen und bald von dem anderen von uns geschildert. Um eine Unterscheidung der beiderseitigen Eindrücke zu ermöglichen, sind A. P. Borodin's Schilderungen zwischen Anführungszeichen gesetzt.

scheidenden Versuch mit anzustellen. Man musste bei dieser Art des gemeinsamen Arbeitens lernen, man mochte wollen oder nicht. Zinin verstand es aber auch im höchsten Grade, bei seinen Schülern die rechte Begeisterung für die Wissenschaft zu pflegen und die für ein selbstständiges Forschen unentbehrliche eigene Initiative derselben zu wecken. Er that dies, wenn immer eine Gelegenheit sich dazu bot. Ich erinnere mich noch mit dem grössten Vergnügen der anregenden Unterhaltungen, welche Zinin mit uns führte, wenn er eine Elementaranalyse zu überwachen hatte. Er verwandte zu dieser Arbeit meist die Nachmittage, da die Morgenstunden durch seine Lehrthätigkeit, wie durch anderweitige Experimente vollauf in Anspruch genommen waren.

Die Ausführung einer Elementaranalyse war damals eine recht mühselige Arbeit, denn zu jener Zeit standen für diesen Zweck noch nicht die bequemen Gasöfen zur Verfügung, sondern man musste sich als Heizmaterial der glühenden Kohlen bedienen, welche weit schwieriger als das Gas eine richtige Regulirung der Temperatur gestatten.

Ohne Ueberrock, mit von der Hitze geröthetem Gesichte, ein Buch in der Hand, verfolgte dann der Meister den Verlauf der Verbrennung und belehrte uns gleichzeitig bald über die Kunstgriffe der Analyse, bald über allgemeinere Dinge, die Ziele unserer Wissenschaft u. s. w.

Zinin's Vorlesungen erfreuten sich stets eines grossen Rufes. Ein Jeder, der das Glück gehabt hat, Zinin zu hören, wird mit mir darin übereinstimmen, dass dieser Ruf ein völlig begründeter war. Durch eine lebhafte, bilderreiche Rede wusste er alle Zuhörer für die behandelten Gegenstände zu interessiren; der etwas hohe, fast schrille Ton seiner Stimme, eine in hohem Grade klare Diction, sowie ein ausserordentliches Talent, die rechten Dinge am rechten Orte in das rechte Licht zu stellen, fesselten die Aufmerksamkeit seiner Zuhörer und hielten dieselben in beständiger Spannung. Auch das Aeussere Zinin's unterstützte diese Wirkung seiner Rede. Mittleren Wuchses, mit breiten Schultern und hoher Brust, mit lebhaftem Gesicht und durchdringendem Blick, schwarzen, ziemlich langen, etwas nach rechts gekämmten Haaren machte er den Eindruck eines äusserst energischen, achtungsgebietenden Mannes. Und nicht nur auf den engeren Kreis seiner Schüler hat Zinin anregend gewirkt. Seine vielseitigen Kenntnisse, sein aussergewöhnliches Gedächtniss, seine ungemeine Belesenheit, seine Begeisterung für alle Zweige der Naturwissenschaften, sein scharfer Verstand, verbunden mit einer ausserordentlichen Einfachheit und Offenheit im Umgange, waren Veranlassung, dass auch Studirende, welche anderen Disciplinen als der Chemie, z. B. der Zoologie, der vergleichenden Anatomie, der Physiologie u. s. f. angehörten, sich um ihn scharten und ihn bei ihren Studien um Rath befragten.

Im Laboratorium ging Zinin mit den unter seiner Leitung stehenden Praktikanten durchaus kameradschaftlich um. Häufig wandte er sich an seine Lieblingsschüler mit dem patriarchalisch vertraulichen Du, worin niemals eine Missachtung, sondern immer nur ein Zeichen herzlicher, väterlicher Zuneigung des Lehrers gesehen wurde. Wenn er einem der Praktikanten Vorwürfe zu machen hatte, so begleitete er dieselben zuweilen mit einem leichten Schläge. Niemand nahm das übel, denn Jeder durfte dem Professor ebenso begegnen. Wenige aber wagten das, denn in einem solchen Falle drückte Zinin, welcher ausserordentlich muskelstark war, den Gegner wie in einem Schraubstock zusammen, so dass der Betroffene die Umarmung noch lange fühlte. Die Kämpfenden, sowie die Umstehenden brachen bei derartigen Gelegenheiten natürlich in schallendes Gelächter aus.

Auch in den nichtakademischen Kreisen Kasans erfreute sich Zinin einer allgemeinen Beliebtheit. Man schätzte ihn zumal, weil er einer der wenigen, echt russischen Gelehrten war, welche wirkliche Begabung und wissenschaftliche Verdienste besaßen. Derartige Männer gehörten namentlich in der damaligen Zeit in Russland zu den Seltenheiten, da die meisten Stellen, welche eine gelehrte Ausbildung voraussetzten, mit Deutschen besetzt waren. Das Publicum war gewöhnt, selbst in den Apotheken fast nur Deutsche zu sehen und achtete daher den eingeborenen Gelehrten um so höher. Zinin machte sich allerdings aus der Meinung des nicht wissenschaftlichen Publicums ebensowenig wie aus allen äusseren Auszeichnungen, von denen er eine grosse Anzahl besass<sup>1)</sup>. Für ihn war die Förderung der Wissenschaft Selbstzweck und niemals, wie das leider auch jetzt noch in Russland häufig der Fall ist, Mittel zum Ziel, um Belohnungen, Vortheile und Ruhm ausserhalb der Wissenschaft zu erringen.

Das russische Publicum der damaligen Zeit hielt im Allgemeinen wenig von der Wissenschaft und ihren Vertretern; hohe Geburt, Rang, Beziehungen zu einflussreichen Personen galten weit mehr bei demselben. Ein Gelehrter, welcher damals unbeeinflusst von den erwähnten Anschauungen seiner Mitbürger auf einsamem Wege unentrückt die Ziele seiner Wissenschaft verfolgte, verdient daher eine ganz besondere Anerkennung.

Es erübrigt noch über das Familienleben Zinin's einige Worte zu sagen. Zinin verheirathete sich zum ersten Male um das Jahr 1845 mit einer Wittwe, welche weit älter als er war und bereits erwachsene Söhne hatte. Dies Bündniss hatte mehr die Freundschaft als die Liebe geschlossen, demselben entstammen keine Kinder und der Tod hat es

<sup>1)</sup> Zinin war von seinem Souverain durch den Stanislaus-Orden 1. Classe, den Orden der heiligen Anna 1. Classe, des heiligen Wladimir 2. Classe und den Weissen Adler-Orden ausgezeichnet.

nach kurzer Dauer wieder gelöst. Gegen Ende der vierziger Jahre ging Zinin eine zweite Ehe ein, in welcher er von seiner Gattin mit zwei Söhnen und zwei Töchtern beschenkt wurde. Zinin's Kinder sind jetzt sämmtlich erwachsen. Sie haben den leidenden Vater stets in liebevollster Weise gepflegt und sind nach Kräften bemüht gewesen, ihm die Qualen seiner letzten Krankheit zu erleichtern. Einer seiner Söhne ist jetzt Professor der Mathematik an der Universität Warschau.

Im Jahre 1845 wurde Zinin zum ordentlichen Professor der Technologie an der Universität Kasan befördert und im Jahre 1847 folgte er einem Rufe nach St. Petersburg, wo er die Professur für Chemie an der medicinisch-chirurgischen Akademie erhielt. Die Uebersiedelung von Kasan nach St. Petersburg, sowie die Installirung in die neue Stellung zwangen ihn, seine wissenschaftlichen Untersuchungen für einige Zeit zu unterbrechen.

Sobald die Umstände dies gestatteten, nahm er jedoch die früheren Arbeiten wieder auf und fand auch in St. Petersburg in kurzer Zeit einen Kreis strebsamer Schüler und begeisterter Anhänger der Wissenschaft, welche sich um ihn scharten. Schreiber dieses blieb damals in Kasan, wo er mit den Vorträgen über Chemie betraut war; A. P. Borodin hat es daher übernommen, das Leben Zinin's in der Hauptstadt zu schildern.

„In St. Petersburg fungirte Zinin vom Jahre 1848 bis 1859 als ordentlicher Professor an der medicinisch-chirurgischen Akademie, wurde im letzteren Jahre emeritirter Professor und übernahm 1864 die Direction der chemischen Arbeiten an demselben Institut, welche er bis 1874 beibehielt. An der medicinisch-chirurgischen Akademie hatte Zinin zunächst sowohl über Chemie als auch über Physik vorzutragen, trat aber die Vorlesungen über Physik später an den Adjunct-Professor Ismailow ab. Dagegen las er vom Jahre 1853 bis zum Jahre 1859 auch über Mineralogie und Geologie. Im Jahre 1862 wurde ich (Borodin) mit den Vorlesungen zunächst über organische und 1864 mit dem Lehrstuhl der allgemeinen Chemie an der medicinisch-chirurgischen Akademie an Stelle meines emeritirten Lehrers betraut, für welchen auf Allerhöchsten Befehl eine neue Stellung, nämlich die bereits erwähnte als Director der chemischen Arbeiten geschaffen wurde. In derselben leitete er die praktisch-chemischen Arbeiten der Studirenden und der an der Akademie angestellten Aerzte, las über analytische Chemie und auf die Bitten seiner Schüler auch über Geschichte der Chemie. Das letztere Colleg war besonders interessant, da Zinin, — welcher die Entwicklung unserer Wissenschaft durch eine lange Periode als Augenzeuge verfolgt hatte und zu den bedeutendsten Vertretern derselben in naher Beziehung stand oder gestanden hatte, — dabei Gelegenheit fand, die empfungenen Eindrücke in anziehendster Weise zu schildern. Das im

Anfang der siebenziger Jahre immer mehr hervortretende Streben der russischen Frauen nach höherer Bildung wurde von dem vorurtheilsfreien Manne durchaus gebilligt; und als für Frauen besondere Kurse an der medicinisch-chirurgischen Akademie eingerichtet wurden, übernahm er es, den Zuhörerinnen während zweier Jahre (1873 und 1874) die Grundsätze der Physik zu erläutern. Auch hierbei fand er die allgemeinste Anerkennung. Diese vielseitige Lehrthätigkeit verhinderte ihn nicht, noch anderer Aemter zu walten. Zwölf Jahre lang von 1852 bis 1864 war er als gelehrter Secretär der Akademie, zwei Jahre, 1869 und 1870, als Mitglied und zwei Jahre, 1871 und 1872, als Präsident des akademischen Gerichts thätig, auch hat er während zweier Jahre die Verwaltung der medicinisch-chirurgischen Akademie geleitet.“

„Ausserdem bekleidete er eine ganze Reihe von Nebenstellungen; vom Jahre 1848 an war er Mitglied des Manufactur-Rathes im Finanz-Ministerium, von 1855 an wirkliches und von 1869 an perpetuelles Mitglied des Militair-Medicinischen Gelehrten-Comités, von 1856 an beratendes Mitglied des Medicinal-Collegiums im Ministerium des Inneren, von 1855 an Adjunct, von 1858 an ausserordentliches und von 1865 an ordentliches Mitglied der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften. Nach der Gründung der russischen chemischen Gesellschaft wählte ihn dieselbe alsbald zu ihrem Präsidenten, dasselbe Amt bekleidete er später noch zwei Male und schliesslich ununterbrochen zehn Jahre hindurch. Endlich wurde seine Kraft als Mitglied der verschiedensten, *ad hoc* berufenen Commissionen in Anspruch genommen.“

„Nur selten haben kurze, zu wissenschaftlichen Zwecken unternommene Reisen diese so vielseitig gestaltete Thätigkeit unterbrochen. So wurde Zinin auf Allerhöchsten Befehl nach dem Kaukasus geschickt, um die dortigen Mineralwasser zu untersuchen; 1852 besuchte er im Auftrage der Regierung die Krym zur Prüfung der daselbst vorhandenen Schlamm-bäder, im Jahre 1860 begab er sich in's Ausland, um sich mit den Einrichtungen der neuen chemischen Laboratorien bekannt zu machen, 1866 begleitete er den Herzog Nikolaus Maximiljanowitsch von Leuchtenberg, seinen hohen Schüler, auf einer wissenschaftlichen Reise nach dem Ural, und 1867 ging er zur Ausstellung nach Paris, wo er als Mitglied der Jury fungirte.“

„Eine ausserordentliche Arbeitskraft, sowie eine seltene Arbeitsfreudigkeit gestatteten Zinin, nicht nur den Anforderungen, welche die ihm übertragenen, unendlich mannichfaltigen Aemter an ihn stellten, vollauf zu genügen, sondern auch die Tageslitteratur auf den verschiedensten Gebieten des Wissens genau zu verfolgen; Erholung suchte er nur in dem Wechsel der Arbeit. Der seltene Mann verstand



es endlich, ausserdem einem Jeden seine Zeit zu widmen, der seiner bedurfte. Und wer bedurfte nicht seiner? Seine bewunderungswürdigen Kenntnisse, sowie sein phänomenales Gedächtniss machten ihn zu einer lebendigen Encyclopädie aller möglichen Zweige der Wissenschaft. Wenn es sich darum handelte, Erkundigungen über neue Erfindungen auf den Gebieten der Chemie, Physik, Technologie, Pharmacie, Physiologie u. s. f. einzuziehen oder Litteraturquellen zu erfragen oder Aufschluss über Widersprüche in den vorliegenden Litteraturangaben zu erhalten, oder ein sachgemässes Urtheil über ein neu erschienenes Werk zu hören, so war es immer Zinin, an den die Auskunftsuchenden sich wandten. Seine Rathschläge waren die ausschlaggebenden für alle diejenigen seiner Schüler und Bekannten, welche nach einem Thema zu einer Dissertation oder überhaupt zu einer wissenschaftlichen Arbeit suchten, welche bei der Herstellung irgend eines Präparates oder bei der Handhabung irgend eines Apparates auf Schwierigkeiten gestossen waren. Er besass eine bewunderungswürdig in das Detail gehende Kenntniss aller auf die von ihm bearbeiteten Gebiete bezüglichen Gesetze und Verordnungen, so dass er über dieselben häufig besser als ein Rechtskundiger Auskunft ertheilen konnte. Gutmüthig und einfach im Umgange war er immer bereit, Unglückliche und Nothleidende mit Rath und That zu unterstützen.“

„Es ist daher nicht zu verwundern, dass der Liebe, Achtung und Vertrauen einflössende Mann bald einer der populärsten Professoren der medicinisch-chirurgischen Akademie wurde. Wenn aber die geschilderten Seiten seines Charakters ihm viele Freunde und aufrichtige Verehrer erworben haben, so hat andererseits sein leidenschaftliches und heisses Temperament ihm auch manche Feinde geschaffen. Er ertrug nirgends Falschheit, Ueberhebung, Unwissenheit und Unfähigkeit und hasste zumal jede niedrige Denkungsweise, in der Wissenschaft wie im Leben. Sein klarer Verstand liess ihn diese Eigenschaften schnell bei seinen Mitmenschen entdecken, so maskirt und so sehr durch Autorität gedeckt, sie sich zuweilen auch ihm entgegenstellten. Wenn er auf sie traf, bekämpfte er sie schonungslos. Mit einem Worte zerstreute er häufig die Nebel, in welche falsche Gelehrsamkeit sich zu hüllen pflegt, und legte die Unwissenheit bloss, die sich darunter verbarg. Gekränkte Eigenliebe, entthronte Gottheiten und ihre Verehrer konnten ihm das natürlich niemals verzeihen und rüchten sich an ihm, wann immer sie konnten.“

„Als guter, seinem Vaterlande aufrichtig ergebener Patriot vertheidigte Zinin vor Allem die Autonomie der russischen Wissenschaft und der geistigen Entwicklung des russischen Volkes. Dass er bei seinen vielseitigen Beziehungen zu den Organen der Verwaltung häufig mit widerstrebenden Elementen in Berührung kam und dieselben zu



bekämpfen hatte, ist nicht zu verwundern. Auch dadurch erwarb er sich manche unversöhnliche Feinde, welche ihn um so mehr hassten, als sie den reich begabten, scharfsinnigen, schnell auffassenden, leidenschaftlichen und energischen, mit der vollen Rüstung des Wissens, der Erfahrung, sowie einer glänzenden Dialektik ausgestatteten Mann zu ihren gefährlichsten Gegnern zählen mussten. Es ist erklärlich, dass die Feinde Zinin's bezüglich der Mittel zu seiner Bekämpfung nicht gerade wählerisch verfahren, aber es bleibt immerhin zu bedauern, dass sie sich zuweilen selbst nicht schenten, durch böserartige Verleumdungen die ehrwürdige Erscheinung des grossen Forschers herabzusetzen.“

„Weit davon entfernt, seine Gegner dies entgelten zu lassen, sondern gutherzig, wie die Mehrzahl der begabten russischen Männer, hat sich Zinin den erwähnten Angriffen gegenüber gleichgültig verhalten und sich meist damit begnügt, mit satirischem Lächeln über dieselben zur Tagesordnung zu gehen.“

„Als Professor am medicinisch-chirurgischen Institut vertrat er zumal die Ansicht, dass Chemie und Physik für die Studierenden der Medicin die Bedeutung nicht nur von Ergänzungs- oder Nebengewissenschaften, sondern von Hauptwissenschaften haben, und dass die genannten Studirenden sich daher mit den Methoden dieser Wissenschaften möglichst gründlich und in erster Linie bekannt zu machen haben. Es sei, so meinte Zinin, ein Irrthum, wenn man die Anatomie des Menschen als die fundamentale medicinische Wissenschaft auffasse, der Physik und Chemie gebühre in dieser Beziehung der Vorrang. Denn während die Anatomie nur eine Vorstellung von dem Bau des menschlichen Körpers verschaffe, geben Physik und Chemie die Schlüssel zur Erklärung der in dem Organismus stattfindenden, verwickelten, physiologischen und pathologischen Prozesse. Er beschränkte sich bei seinen Vorträgen jedoch durchaus nicht auf die für Mediciner besonders interessanten Capitel der Chemie, sondern suchte darin nach streng wissenschaftlichen Grundsätzen ein möglichst anschauliches und vollständiges Bild von dem jeweiligen Stande unserer Wissenschaft zu entwerfen. Seine Vorlesungen waren voll von originellen Ideen, und häufig hat er darin neue Ansichten mitgetheilt, welche später allgemein als gültig anerkannt worden sind.

„Die Dotation, welche damals dem Lehrstuhl für Chemie an der medicinisch-chirurgischen Akademie zur Verfügung stand, war eine ganz minimale; sie betrug jährlich etwa sechzig Rubel. Zu jener Zeit hielten die Petersburger Händler kaum Reagiröhren vorräthig, alle übrigen Apparate mussten entweder selbst hergestellt oder von dem Auslande bezogen werden. Die Verbindungsrohre wurden aus Kautschukplatten von den Experimentatoren gefertigt. Das Laboratorium Zinin's bestand aus zwei schmutzigen, dunklen, gewölbten Zimmern

mit steinernem Fussboden, einigen Tischen und wenigen leeren Schränken. Da es Abdampfnischen damals noch nicht gab, mussten alle Operationen, bei denen sich lästige Dämpfe entwickelten, selbst im Winter auf dem Hofe verrichtet werden. Dass unter diesen Bedingungen von einem planmässig organisirten chemischen Arbeiten der Studirenden nicht die Rede sein konnte, braucht nicht besonders erwähnt zu werden. Gleichwohl fanden sich immer junge Leute, welche auch unter so ungünstigen Verhältnissen die Auszeichnung austrebten, unter Zinin's persönlicher Leitung zu experimentiren. Sie selbst und ihr Lehrer trugen die Unkosten, welche daraus erwachsen; allerdings mussten sich alle mit den einfachsten und nach unseren gegenwärtigen Anschauungen vollständig unzureichenden Hilfsmitteln begnügen. Als ich (Borodin) zuerst in Zinin's Laboratorium kam, fand ich N. N. Beketoff und W. Th. Petruschewsky als dessen Schüler. Schon damals war das düstere Laboratorium Zinin's der Sammelplatz für alle strebsamen, jungen, russischen Chemiker. L. N. Schischkoff, A. N. Engelhardt und E. W. Pelikan besuchten dasselbe fast täglich. Hier fanden die anregendsten und lebhaftesten Discussionen statt, das Ganze glich häufig der improvisirten Sitzung einer chemischen Gesellschaft, als deren Leiter natürlich Zinin erschien. Derselbe arbeitete zu jener Zeit über das Jodallyl und die Synthese des Senföls. Mit hoher Tenorstimme erläuterte er die Ideen, welche ihn bei diesen Untersuchungen geleitet hatten, und schrieb in Ermangelung von Tafel und Kreide die zur Verdeutlichung erforderlichen chemischen Gleichungen mit dem Finger auf die bestaubten Tische.“

„Zinin selbst arbeitete gewöhnlich in seinem Privatlaboratorium. Es war das ein kleines Zimmer, welches seiner Privatwohnung zugehörte und einen recht eigenartigen Eindruck machte. Die verschiedenartigsten Dinge füllten diesen Raum an. Auf mannichfaltig geformten Tischen, auf den Fensterbrettern, in allen Ecken, ja selbst auf dem Fussboden fanden sich im buntesten Durcheinander Bücher, Zeitschriften, Waarenproben, Mineralien, Flaschen, Ziegel, Scherben von Fensterglas, Actenstösse u. s. w. Die Tische waren meist mit primitiven, chemischen Apparaten, unter denen abgerissene Stücke von Filtrirpapier lagen, besetzt; auf diesen Papierstreifen pflegte der Verstorbene seine Bemerkungen, sowie die Resultate seiner Versuche mit Bleistift zu notiren. Die Apparate waren zumeist selbst angefertigt und aus den verschiedenartigsten Röhren, Schnüren, Stopfen, Apothekerfläschchen und Kästchen mit Hülfe von improvisirten Stativen zusammengesetzt. Im grellen Gegensatz dazu standen einige chemische Luxusgegenstände, wie eine Oertling'sche Wage, ein Mikroskop von Schick und ein Spiritusofen zur Elementaranalyse von Hess. Einige unter Spiritus aufbewahrte Thiere, Instrumente zum Seciren u. s. w.,



waren stumme Zeugen, dass in dem Bewohner dieses Raumes die Liebe zu der Zoologie und der Anatomie noch nicht erloschen war. Die Ventilation besorgte ein einfacher holländischer Ofen, der aber den in dieser Beziehung an ihn gestellten Anforderungen nicht immer zu genügen vermochte.“

„Auf den Tischen schien nicht Platz mehr für das kleinste Reagirrohr zu sein, und doch wusste Zinin daselbst immer neue Apparate aufzubauen.“

„Keine fremde Hand durfte die Ordnung dieser Unordnung stören. Zinin wusste sich darin vortrefflich zurecht zu finden und führte inmitten derselben die allgemein anerkannten, zumal durch unvergleichliche Genauigkeit ausgezeichneten, chemischen Untersuchungen aus, welche ihm die Pforten der europäischen Akademien geöffnet und seinen Namen zu denen der Koryphäen unserer Wissenschaft gestellt haben.“

„In Zinin's Privatlaboratorium wurden nur seine Lieblings-schüler zugelassen, und auch diese nur bei aussergewöhnlichen Gelegenheiten, wenn es galt, genaue Bestimmungen auszuführen etc. Eine Einladung zum Arbeiten im Laboratorium des Meisters galt bei seinen Schülern als eine ganz besondere Auszeichnung, um so mehr, als der Eingeladene in einem solchen Falle mit Zinin den ganzen Tag verbringen durfte, mit ihm speiste und von ihm auf den verschiedensten Gebieten der Wissenschaft in leutseligster Weise belehrt wurde.“

„Zinin verhehlte sich trotz aller seiner Erfolge keinen Augenblick das Ungenügende der ihm zur Verfügung stehenden Mittel zum Lehren und eigenen Arbeiten und gab sich die erdenklichste Mühe, um in dieser Beziehung Abhilfe zu schaffen. Zu Anfang der sechziger Jahre, zu einer Zeit, wo besonders auf seine Anregung die medicinisch-chirurgische Akademie in glücklichster Weise reformirt wurde, ging auch sein Wunsch, in diesem Institute ein neues chemisches Lehlaboratorium zu errichten, in Erfüllung. Zinin selbst fuhr jedoch fort, in seinem Privatlaboratorium zu arbeiten, bis im Jahre 1867 die Kaiserliche Akademie der Wissenschaften ein chemisches Laboratorium erbaute und gleichzeitig Sorge trug, in Verbindung damit eine angemessene Privatwohnung für unseren Forscher zu schaffen.“

„Der Mann, dessen Wirken als Lehrer und Forscher im Vorstehenden geschildert ist, hat sich auch im Privatleben wahre Achtung und aufrichtige Zuneigung erworben. Er war ein im hohen Grade liebenswürdiger Wirth. Ich habe in seinem Hause manche glückliche Stunde verlebt, und noch denke ich besonders an seine Montage, an welchen er eine auserlesene Gesellschaft aus den gebildeten Kreisen der Hauptstadt um sich zu versammeln pflegte, mit vielem Vergnügen zurück. In dem kleinen Arbeitszimmer des Forschers

fanden dann die lebhaftesten Discussionen über Fragen des gesellschaftlichen Lebens und der Wissenschaft statt. Zinin ergötzte dabei alle Anwesenden durch seine klare, scharfsinnige, originell humoristische Auffassung der Dinge und setzte sie des Oefteren durch sein phänomenales Gedächtniss in Erstaunen. In dem fraglichen Arbeitszimmer herrschte dieselbe Unordnung wie im Privatlaboratorium. Der Bewohner dieses Raumes hatte allem Anschein nach keine Zeit zum Aufräumen, resp. zum anderweitigen Ordnen und konnte sich das um so eher ersparen, als er sich in dem scheinbaren Chaos ausgezeichnet orientirte. Es fallen mir Unterhaltungen ein, bei welchen um irgend eine Stelle aus einem Schriftsteller gestritten wurde. Zinin suchte das betreffende Werk aus einem staubigen Bücherhaufen in wenigen Minuten hervor und legte es, nachdem der Streit geschlichtet war, sorgfältig auf den früheren Platz zurück. Meist zeigte sich, dass Zinin's Ansichten die richtigen waren und selbst da, wo es sich um rein philologische Fragen handelte, die ihm der Natur der Sache nach doch ferner lagen, traf dies zu.“

„Der unermüdliche Mann gönnte seinem regen Geist kaum einen Augenblick der Erholung. Selbst seine Spaziergänge, auf welchen ihn zu begleiten, ich zuweilen das Vergnügen hatte, gestalteten sich fast immer zu wissenschaftlichen Excursionen, da der leidenschaftliche Naturfreund jedem Baume, jedem Blättchen, jedem Stein u. s. w. ein Interesse abzugewinnen wusste.“

Die Lebensgewohnheiten Zinin's waren äusserst einfache und seine Lebensweise eine ungemein nüchterne. Von seinem Tische waren alle scharfen, aufregenden Speisen und Getränke verbannt. Kaffee trank er äusserst selten, Spirituosen gar nicht, nur Thee war in seinem Hause zugelassen. Zinin war vom physiologisch chemischen Standpunkte aus im Laufe der Zeit zu scharf ausgesprochenen Ansichten über Hygiene gelangt und befolgte in den letzten zehn bis fünfzehn Jahren seines Lebens vielleicht gar zu streng die sich daraus ergebende Diät. Es ist das auffallend bei einem körperlich so starken Manne; aber Zinin war trotz seiner ausgebildeten Muskulatur, seiner breiten Brust und seinem kräftigen Aussehen nicht gesund zu nennen. Kaum ein Winter verging, in welchem er nicht mehr oder weniger ernstlich erkrankte; Kopfschmerzen und Magenindispositionen spielten dabei eine hervorragende Rolle. In seinen Jugendjahren spie er Blut, im vorgerückteren Alter stellten sich auch Herzstörungen ein, und ein in den Nieren verborgenes Uebel, welches ihn schliesslich in's Grab führte und erst nach seinem Tode klar erkannt wurde, bewirkte wiederholte Entzündungen des Bauchfelles u. s. w.

Die von Zinin befolgte strenge Diät wird dadurch verständlicher. Einen besonderen Widerwillen hegte er seit seiner frühesten Jugend gegen das Tabakrauchen. Dass Cigarretten im Laboratorium oder in

Gesellschaften geraucht wurden, konnte er allenfalls noch ertragen, aber der Cigarrenqualm war für ihn eine wahre Plage. Er bekam darin Herzklopfen, ja wurde zuweilen sogar davon ohnmächtig. Er eiferte daher als ein unversöhnlicher Feind mit allen ihm zu Gebote stehenden Mitteln gegen das Rauchen, und er hat sicherlich vielfach Recht. Schreiber dieses (Butlerow), welcher dreissig Jahre hindurch Raucher gewesen ist, hat sich später ebenfalls von der schädlichen Wirkung dieser Gewohnheit auf die Gesundheit überzeugt.

Nachdem Zinin aus dem Lehrkörper der medicinisch-chirurgischen Akademie ausgeschieden war, theilte er seine Zeit zwischen den Sitzungen der Commissionen, deren Mitglied er war, und dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften. Im letzteren lag er mit grösstem Eifer bis kurz vor seinem Tode experimentellen Untersuchungen ob. Seine ausführliche Arbeit über Amarsäure und ihre Homologen entstammt dieser Periode.

Im Herbst 1878 stellten sich zuerst bei Zinin räthselhafte Krankheitserscheinungen ein, die für rheumatische Gelenkaffectionen gehalten wurden. Dazu gesellte sich bald eine Krankheit der vasomotorischen Nerven. Die Venen zogen sich zusammen, die Blutcirculation und die Verdauung stockten und der Kranke vermochte sich kaum zu bewegen. Dieser Zustand dauerte bis zum Frühjahr 1879, zu welcher Zeit Zinin sich entschloss, in die Umgebung von St. Petersburg zu ziehen, um in der reineren Landluft Linderung seiner Leiden zu suchen. Der Landaufenthalt hatte auch die gewünschte Wirkung, und fast wiederhergestellt, kehrte er im Herbst 1879 nach der Hauptstadt zurück. Leider sollte die Besserung in dem Befinden des verehrten Mannes keine dauernde sein. Im October des nämlichen Jahres trat bei demselben plötzlich vollständige Appetitlosigkeit ein, dazu wurde er von heftigen Magenschmerzen, von häufig wiederkehrenden Uebelkeiten u. s. w. geplagt. Zinin's Aerzte, meist frühere Collegen oder Schüler desselben, gaben sich die erdenklichste Mühe, der Krankheit Herr zu werden, aber sie vermochten lange Zeit nicht, die Symptome klar zu deuten, bis schliesslich Professor S. P. Botkin die Diagnose auf eine degenerirte Wanderniere stellte. Er sah übrigens diese Schlussfolgerung nicht als die alleinzulässige an und dachte auch an ein Pancreasgeschwür. Der Zustand des Kranken wurde allgemein für äusserst bedenklich gehalten, als plötzlich zu Ende des Decembers 1879 nochmals eine Wendung zum Besseren eintrat. Zinin erholte sich zusehends, sein Appetit kehrte zurück, seine Kräfte nahmen zu, kurz es schien, als ob man auf eine völlige Genesung rechnen dürfte. Noch am Morgen des 4. Februar 1880 schenkte er, wie dies seine Gewohnheit war, am Familientische den Thee ein, aber Tags darauf stellten sich die früheren Anfälle in verstärktem Grade wieder ein und machten gegen

Mittag des 6. Februars 1880 der irdischen Laufbahn des hochverdienten Mannes ein Ende. Wie sich nunmehr ergab, hatte in der That eine Wanderniere in Verbindung mit einem an der rechten Seite derselben befindlichen, faustgrossen Geschwüre die erwähnten Krankheitserscheinungen veranlasst.

Eine hochansehnliche Versammlung wohnte wenige Tage später den Trauerfeierlichkeiten bei. Freunde, Collegen, Schüler und Verehrer waren herbeigeeilt, um die sterblichen Ueberreste des theuren Dahingegangenen zur letzten Ruhestätte zu geleiten und um nochmals Zeugniss abzulegen von alle der Liebe und Hochachtung, welche er sich in so hohem Maasse erworben hatte.

Von den hervorragenden wissenschaftlichen Untersuchungen, welche Zinin in so grosser Anzahl ausgeführt hat, verdienen die über Abkömmlinge des Benzaldehyds und speciell über das Benzoïn zunächst erwähnt zu werden. Mit einer Untersuchung des Benzoïns hat Zinin seine wissenschaftliche Laufbahn begonnen und mit einer Arbeit über die nämliche Verbindung hat er sie auch abgeschlossen. In seiner ersten, in Liebig's Annalen abgedruckten Abhandlung beschreibt er ein bequemes, von ihm aufgefundenes Verfahren zur Umwandlung von Bittermandelöl in Benzoïn und in seiner letzten Mittheilung an die Akademie der Wissenschaften, welche am 4. December 1879 zur Verlesung gekommen ist, bespricht er die Zersetzung des Benzoïns bei der Destillation und theilt Beobachtungen über einige Umwandlungsproducte dieses Körpers mit.

Von Giessen aus hat er zwei Arbeiten in den Jahren 1839 und 1840 in Liebig's Annalen veröffentlicht. Die erste enthält ausser der bereits angeführten Vorschrift zur Darstellung des Benzoïns zumal eine genaue Beschreibung der Resultate, welche sich bei einer näheren Untersuchung der von Liebig entdeckten Benzilsäure ergeben haben; die zweite ist dem Studium des Benzoïns, des Benzils und der Verbindungen des letzteren mit Cyanwasserstoff gewidmet. Die Ergebnisse dieser Versuche sind auch der, der St. Petersburger Universität unterbreiteten, in russischer Sprache geschriebenen Dissertation Zinin's zu Grunde gelegt.

Von grösstem Interesse ist die folgenreiche Reaction — die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf nitrirte Körper — mit welcher der Name Zinin's für immer verknüpft ist, und welche er, wie schon erwähnt, in Kasan aufgefunden hat.

Um die Wichtigkeit, sowie die ganze Tragweite dieser Entdeckung gebührend zu würdigen, muss man sich daran erinnern, dass alle später aufgefundenen Methoden zur Darstellung von Amidoverbindungen aus nitrirten Körpern nur Modificationen des ursprünglichen Zinin'schen Verfahrens sind und dass erst durch diese Reactionen die Bereitung

beliebiger Mengen aromatischer Basen und ein genaues Studium ihrer unendlich zahlreichen, sowohl in wissenschaftlicher, als auch in technischer Beziehung wichtigen Umwandlungsproducte ermöglicht sind, muss man sich ferner in das Gedächtniss zurückrufen, dass die Amidirung von Nitroproducten ein unentbehrliches Glied in der Kette von Operationen ist, welche so oft behufs Erforschung der chemischen Constitution der verschiedenartigsten Substanzen ausgeführt werden, und dass durch die einschlägigen Zinin'schen Arbeiten recht eigentlich die Fundamente geschaffen worden sind, auf denen sich jetzt der stolze Bau der Industrie künstlicher Farbstoffe erhebt. Zinin hat die von ihm gemachte Beobachtung schnell als eine bedeutungsvolle erkannt.

Die während seines siebenjährigen Aufenthaltes als Lehrer an der Hochschule in Kasan ausgeführten Arbeiten sind in drei Abhandlungen in den Bulletins der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften veröffentlicht und von da in die ausländischen Zeitschriften übergegangen. Sie beziehen sich alle drei auf die obige Reaction, welche Zinin alsbald auf eine Reihe von nitrirten Substanzen ausgedehnt hat. In der ersten Abhandlung werden das „Naphtalidum“ (Naphtylamin) und das „Benzidam“ (Anilin) beschrieben. In der zweiten Abhandlung berichtet Zinin über das „Seminaphtalidam“ (Naphtylendiamin), so wie das „Semibenzidam“ (Phenylendiamin) und in der dritten bespricht er die Bildung und die Eigenschaften der Benzaminsäure (Amidobenzoësäure.) Auch die sauerstofffreien Stickstoffverbindungen wurden der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs unterworfen; Zinin fand dabei die Bildung von Benzidin aus dem Azobenzol. Er beabsichtigte endlich, auch die Reaction des Schwefelwasserstoffs auf die Producte der Einwirkung von Salpetersäure auf Stärke, Holzfaser u. s. w. zu studiren, wurde daran aber durch seine Uebersiedelung nach St. Petersburg verhindert; er würde sonst wahrscheinlich schon damals den Unterschied zwischen den eigentlichen Nitroverbindungen und den Salpetersäureäthern klar gelegt haben.

Auch Beobachtungen, welche Zinin im Verlaufe seiner Arbeiten mehr zufällig machte, wurden von ihm mit grosser Aufmerksamkeit verfolgt und sorgfältig beschrieben. Ein eingehendes Studium der Bildungsweise des Azobenzols führte ihn zur Entdeckung des Azoxybenzols; bei Gelegenheit seiner Arbeit über Derivate des Naphtalins charakterisirte er genau auch Sulfosäuren des Chlornaphtalins und des Dichlornaphtalins, welche beiden Verbindungen damals „Chlornaphtalas“ und „Chloruaphtales“ genannt wurden.

Von St. Petersburg aus veröffentlichte er zuerst 1852 eine Arbeit über die Bildung von substituirten Thiocarbaniliden bei der Vereinigung von Aminen mit dem Senföl, welcher 1854 eine Abhandlung über copulirte Harnstoffe folgte.



Zinin hatte zu dieser Zeit die Ansichten von Gerhardt und Laurent adoptirt und widmete sich mit grösster Energie dem weiteren Ausbau derselben. In der zuletzt erwähnten Arbeit bespricht er zunächst die Rolle, welche der Wasserstoff in den organischen Verbindungen spielt, und discutirt die Unterschiede zwischen meta-leptischem, jetzt unmittelbar an Kohlenstoff gebundenem, „copulativem“ jetzt in Ammoniak- und Wasserresten vorhandenem, und „basischem“ Wasserstoff. Gleichzeitig werden Acetyl-, Benzoyl-, Butyryl- und Valerylharnstoff beschrieben. In demselben Jahre berichtet er über ein Verfahren zur künstlichen Darstellung von Allylsenföhl, welches er unabhängig von den in Westeuropa etwas früher bekannt gewordenen Arbeiten von Berthelot und de Lucas über denselben Gegenstand aufgefunden hat. In einer 1855 erschienenen Arbeit beschreibt er den benzoësauren und essigsäuren Allyläther sowie das Quecksilberallyljodid und erwähnt auch den Allylkohol. Das Studium der letzteren Verbindung hat er nicht weiter verfolgt, weil sie kurze Zeit darauf auch von A. W. Hofmann und A. Cahours erhalten und näher untersucht worden ist. Zinin's Arbeit zielte zumal darauf ab, die volle Analogie im chemischen Verhalten von Allyl- und Aethylverbindungen darzuthun.

Indem er die Idee der Copulation weiter verfolgte, stellte er 1857 das Acetylbenzoïn und Benzoylbenzoïn dar und zeigte zugleich, dass das Benzil copulativen Wasserstoff nicht enthält.

Nach dieser Periode begegnen wir zunächst kleineren Arbeiten, welche Zinin zur Ergänzung früherer Untersuchungen ausgeführt hat. In einer 1858 publicirten Abhandlung „über einige Derivate des Naphtalidins (Naphtylamins)“ berichtet er eine von Delbos gemachte Angabe und zeigt, dass das oxalsaure Naphtylamin und das oxalsaure Anilin sich beim Erhitzen ganz gleich verhalten. Oxnaphtalid und Formonaphtalid werden bei dieser Gelegenheit genau beschrieben. Eine im Jahre 1860 erschienene Arbeit beschäftigt sich mit einigen Derivaten des Azoxybenzols. Die Eigenschaften der bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Azoxybenzol entstehenden isomeren Nitroderivate werden darin erörtert. Zinin macht darauf aufmerksam, dass die zwei isomeren Nitroazoxybenzole sich verschieden gegen Schwefelammonium verhalten, dass die leichter lösliche von beiden Verbindungen durch das genannte Agens nur des Sauerstoffs ihrer Nitrogruppe beraubt und dieser nicht, wie bei anderen nitrirten Körpern, unter gleichen Bedingungen, durch Wasserstoff ersetzt wird.

Vom Jahre 1860 an sind die Abkömmlinge des Bittermandelöls und speciell des Benzoïns fast ausschliesslich Gegenstand der experimentellen Arbeiten Zinin's. Von Einfluss auf diese etwas einseitige Arbeitsrichtung ist, wie es scheint, der Umstand gewesen, dass für



die betreffenden Untersuchungen eine grosse Fülle von Rohmaterial zur Verfügung gestanden hat.

Den bestehenden Bestimmungen gemäss haben die russischen Zollbehörden diejenigen Waaren anzuhalten und zu vernichten, deren Einführung in Russland unter falscher Bezeichnung versucht wird. Bittermandelöl befand sich in der damaligen Zeit häufig unter diesen Waaren, und das von der Douane ergriffene Oel wurde auf Ersuchen der Kaiserlichen Akademie dieser für die Zwecke wissenschaftlicher Untersuchungen zur Verfügung gestellt.

Wenn es nun einerseits erfreulich ist, dass Zinin dadurch in den Stand gesetzt wurde, seine Arbeiten nach der angedeuteten Richtung bis in die letzten Einzelheiten zu verfolgen, so wird man es andererseits den Schülern und Verehrern des grossen russischen Chemikers nicht verargen, wenn sie ein gewisses Bedauern darüber empfinden, dass sein vielseitiges Talent durch diesen Umstand davon zurückgehalten wurde, auch auf anderen Gebieten unserer Wissenschaft weiter reiche Früchte zu ernten.

Die Abhandlungen über Derivate des Bittermandelöls sind von der angegebenen Zeit an in rascher Aufeinanderfolge erschienen. Im Jahre 1860 wies Zinin nach, dass das Benzil unter der Einwirkung von Zink und Salzsäure in Benzoïn verwandelt und durch Austausch von einem Atom Sauerstoff gegen zwei Atome Chlor in Chlorobenzil übergeführt wird. Er zeigte ferner, dass bei dem Erhitzen von Chlorobenzil mit Salpetersäure Benzil zurückgebildet wird und dass das Chlorobenzil unter der Einwirkung von Alkalien in Benzaldehyd und benzoësaures Alkali zerfällt.

Die Reaction, welche die Rückbildung von Benzoïn aus Benzil ermöglicht hatte, wurde von Zinin alsbald verallgemeinert, und schon im Jahre 1861 berichtete er über die ersten Resultate, welche er bei der Einwirkung von nascentem Wasserstoff auf Bittermandelöl und Benzoïn erhalten hatte. Es geschah das in einer vorläufigen Mittheilung, welche durch eine Veröffentlichung Kolbe's, dass er ähnliche Reductionsversuche begonnen hätte, hervorgerufen war. Im Jahre 1862 beschrieb Zinin die Bildungsweise des Hydrobenzoïns aus dem Bittermandelöl eingehend und zeigte, dass das Hydrobenzoïn sich in Benzoïn umwandeln lässt. In einer kurze Zeit darauf erschienenen Abhandlung wurde die Darstellungsweise des Desoxybenzoïns, sowie der Uebergang dieser Verbindung unter der Einwirkung von Brom in eine dem Chlorobenzil analog zusammengesetzte Bromverbindung erörtert. Im Jahre 1863 beschrieb Zinin das Nitrobenzil und wies nach, dass diese Verbindung mit Hülfe von Salpetersäure auch aus dem Desoxybenzoïn und dem Benzoïn bereitet werden kann. Er stellte bei dieser Gelegenheit aus dem Nitrobenzil eine Azo-

benzoësäure dar, welche Verbindung damals von besonderem Interesse war, da mit ihr die erste azotirte aromatische Säure bekannt wurde.

Im Jahre 1864 wies Zinin darauf hin, dass die Chlorwasserstoffsäure zuweilen für sich allein reducirend wirkt, und zeigte, dass man Azobenzol durch Digeriren mit Salzsäure in Benzidin überführen kann. Eine 1866 erschienene Abhandlung ist zumal dem Studium der Einwirkung der Alkalien auf das Benzoin bei Zutritt und bei Abschluss der Luft gewidmet. Zinin thut dar, dass im letzteren Falle neben Benzilsäure auch Hydrobenzoin entsteht. Gleichzeitig kündigte er Versuche über die Einwirkung von Salzsäure auf Benzoin an. Wenige Monate später theilte er mit, dass bei dem Digeriren von Benzoin mit Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren unter Druck ein eigenthümliches Condensationsproduct, das Lepiden, entsteht, welches durch oxydirende Agentien in Oxylepiden umgewandelt wird. Er erläuterte gleichzeitig, wie man rückwärts aus Oxylepiden Lepiden erhalten kann, und beschrieb ein Dibromsubstitutionsproduct der zuletzt genannten Substanz.

Bei Gelegenheit seines Aufenthaltes in Paris im Jahre 1867 las er vor der französischen Akademie eine Abhandlung, welche in den Comptes rendus abgedruckt ist und in welcher besonders die Beziehungen des Chlorobenzils zu dem Stilben und dem Tolan erläutert werden. Er thut darin dar, dass das Chlorobenzil bei dem Erhitzen mit Alkohol und Wasser in Benzil übergeht, bei starkem Erhitzen mit Phosphorpentachlorid aber in Quadrichlorobenzil umgewandelt wird, und zeigte ferner, dass aus Quadrichlorobenzil bei der Einwirkung von Natriumamalgam durch einfache Eliminirung der vorhandenen vier Chloratome Tolan entsteht, dass man Tolan ebenfalls erhält, wenn man das Product der Reaction von Phosphortrichlorid auf Desoxybenzoin mit Kaliumhydrat behandelt, dass aber Stilben sich bildet, wenn man in letzterem Falle an Stelle von Kaliumhydrat Natriumamalgam anwendet.

Ein Jahr später zeigte Zinin, dass das Desoxybenzoin sich mit grösster Leichtigkeit durch Reduction von Chlorobenzil darstellen lässt, und beschrieb in einer anderen Mittheilung eine Verbindung, welche bei der Einwirkung von Salzsäure auf blausäurehaltiges Bittermandelöl sich bildet, Reste des Mandelsäureamids und des Benzaldehyds enthält und aus diesen beiden Körpern voraussichtlich unter Austritt von Wasser entstanden ist.

Durch die Einwirkung von Kaliumhydrat auf Desoxybenzoin erhielt Zinin im Jahre 1870 eine Substanz von hohem Moleculargewicht, welche er Benzamaron nannte, und fand alsbald, dass dieselbe durch siedende alkoholische Kalilauge in Desoxybenzoin und eine neue Säure, die Amarsäure, zerlegt wird. Auf beide Verbindungen, deren complicirte Zusammensetzung damals mit genügender

Sicherheit nicht festgestellt werden konnte, ist er später nochmals zurückgekommen.

In einer Notiz über die Einwirkung von metallischem Zink auf Quadrichlorobenzil und einige andere chlor- und bromhaltige Verbindungen, welche 1871 erschien, constatirte Zinin, dass manche halogenhaltige Verbindungen durch das genannte Metall ohne Mitwirkung von Säuren oder Basen ihres Halogengehaltes beraubt und in minder gesättigte Verbindungen übergeführt werden können.

Während der folgenden fünf Jahre beschäftigte sich Zinin fast ausschliesslich mit dem Studium des schon erwähnten Lepidens und der Abkömmlinge desselben. Die Resultate dieser Arbeiten sind in fünf Abhandlungen niedergelegt, von denen die erste in der Zeitschrift der russischen chemischen Gesellschaft abgedruckt ist, während die übrigen, ebenso wie die meisten anderen Untersuchungen Zinin's, in den *Bulletins der Akademie der Wissenschaften veröffentlicht sind*. Diese Untersuchungen, welche mit einem grossen Aufwand an Kraft und einer bewunderungswürdigen Ausdauer angestellt worden sind, haben leider nicht zu einer völligen Aufklärung der chemischen Natur der in Frage kommenden Körper geführt, aber es sind dadurch eine Menge wichtiger Thatsachen und schätzenswerther Beobachtungen zu Tage gefördert worden, welche für die weitere Erforschung der betreffenden Substanzen die grösste Bedeutung haben. Zinin beschreibt zunächst die Bildung von Dioxyepiden, welches nicht mehr, wie das Oxylepiden, durch Reductionsmittel in Lepiden übergeführt werden kann und unter der Einwirkung von Kaliumhydrat eine ähnliche Spaltung wie das Benzamaron erleidet, dadurch nämlich in Benzoësäure und Desoxybenzoïn zerlegt wird. Der Uebergang von Lepiden und Oxylepiden in isomere Verbindungen beim Erhitzen, das Verhalten der Isomeren gegen Oxydations- und Reductionsmittel, die Bildung von Chlorsubstitutionsproducten durch Einwirkung von Phosphor-pentachlorid auf die genannten Körper, das Verhalten derselben gegen Alkalien u. s. f. werden in den folgenden Arbeiten genau erörtert.

In einer im Jahre 1877 veröffentlichten Arbeit über die Amarsäure und ihre Homologen treten nochmals Zinin's ausserordentliches experimentelles Geschick, seine Gewandtheit in der Interpretation der beobachteten Thatsachen und die Genauigkeit, mit welcher er die einzelnen Reactionen zumal auch quantitativ verfolgte und die ihr Eintreten bedingenden Umstände feststellte, in glänzender Weise hervor. Nach sorgfältiger Ermittlung der Zusammensetzung der Amarsäure beschreibt Zinin die Spaltung derselben in Benzoïn und Pyroamarsäure und weist durch quantitative Bestimmung aller dabei gebildeten Körper nach, dass die von ihm aufgestellte Zersetzungs-gleichung in der That die richtige ist. Zugleich ergibt das Studium der Zersetzungen, welche das Benzamaron durch Alkali in Gegenwart

verschiedener Alkohole erleidet, dass die Amarsäure eine Aethylgruppe enthält und dass man zu Homologen derselben gelangen kann, wenn man bei der erwähnten Spaltung des Benzamaronns an Stelle von Aethylalkohol homologe Alkohole anwendet. Da die um zwei Atome Sauerstoff ärmere Pyroamarsäure die Aethylgruppe ebenfalls enthält, so wird weiter geschlossen, dass bei der Bildung der Amarsäure ein metaleptisches, das ist ein direct am Kohlenstoff haftendes Wasserstoffatom gegen Aethyl vertauscht werde.

Wenn man von der bereits erwähnten, wenige Monate vor seinem Tode veröffentlichten kurzen Notiz über Zersetzungsproducte des Benzoïns absieht, so schliesst mit der Arbeit über Amarsäure die glänzende Reihe von Untersuchungen ab, mit denen Zinin unsere Wissenschaft bereichert hat. Er ist 68 Jahre alt und doch viel zu früh aus seinem fruchtbringenden Wirkungskreise, sowie aus der Mitte seiner Freunde geschieden. Viele Hoffnungen, welche seine Schüler für die Zukunft noch auf ihn gesetzt hatten und nach der Jugendfrische seiner letzten Arbeiten auch auf ihn setzen durften, sind dadurch vernichtet worden. Aber das, was er geleistet, hat genügt, ihm zu einem der hervorragendsten Männer Russlands zu machen und hat überall, auch im Auslande, die gebührende Anerkennung gefunden. Zinin ist correspondirendes Mitglied der französischen Akademie der Wissenschaften und Ehrenmitglied sowohl der deutschen als auch der englischen chemischen Gesellschaft gewesen. Die Geschichte der Wissenschaften hat seinen Namen für immer verzeichnet. Ein treues, dankbares, unvergängliches Andenken werden ihm zumal alle diejenigen bewahren, denen die Entwicklung der Wissenschaften in Russland am Herzen liegt und welche das Glück gehabt haben, ihm näher zu treten. Möge der Geist gediegener Wissenschaftlichkeit und uneigennütziger Liebe zur Wahrheit, der in ihm selbst lebte und welchen er mit Hingebung unter den russischen Gelehrten gepflegt hat, beständig wachsen und nie wieder verloren gehen.

*A. M. Butlerow und A. P. Borodin*<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Herr Ferd. Tiemann hat gütigst die Mühe übernehmen wollen, den von uns verfassten Nekrolog unseres verstorbenen Meisters in eine für das deutsche Publicum geeignetere Form zu bringen. Es ist für uns eine angenehme Pflicht, Hrn. Tiemann dafür an dieser Stelle unseren innigsten Dank auszusprechen.

A. M. B. und A. P. B.

## Rudolf von Wagner.

Am 4. October 1880 starb der Hofrath Rudolf von Wagner, Prof. der Technologie an der Universität Würzburg, ein Mann, dessen Einfluss auf die neuere Gestaltung der chemischen Technologie von hervorragender Bedeutung gewesen ist.

Wagner war geboren zu Leipzig am 13. Februar 1822 als zweites Kind des dortigen Buchhändlers Johann Gottlieb Wagner und der Frau Caroline, geb. Bromme, Schwester des Admirals Bromme der ersten deutschen Marine.

Die Eltern siedelten 1824 nach Dresden über, wo der Knabe die Elementar- und Real-Schule besuchte, um dann 1836 als Lehrling in die Apotheke zu Moritzburg bei Dresden einzutreten. Nachdem derselbe weiter noch in Zeitz, Erfurt und Aachen als Gehülfe gearbeitet hatte, entschloss er sich 1844, die Laufbahn eines Lehrers der Chemie einzuschlagen und studirte in Paris an der Sorbonne bis April 1846.

Dem von dort Zurückkehrenden gab dann zuerst Prof. Erdmann in Leipzig eine Stellung als Assistent, die es dem strebsamen, jungen Mann ermöglichte, das Gelernte zu verwerthen und seinen Namen bekannt zu machen.

Wagner hielt alsbald Repetitorien und Examinatorien für Studierende, löste die von der philosophischen Facultät gestellte Preisaufgabe »*de fascis natura*« und wurde im April 1848 zum Doctor promovirt. Bereits im nächsten Jahre beginnt dann die literarische Thätigkeit, die Wagner mit besonderem Erfolge bis an sein Lebensende fortgesetzt hat. Im Jahre 1849 erschien sein Lehrbuch der Chemie und dasjenige der chemischen Technologie zum ersten Male; gleichzeitig übernahm er die Redaction des dritten Bandes des Handwörterbuchs der Physik und Chemie.

Der Erfolg dieser ersten grösseren Arbeiten machte es dem jungen Gelehrten leicht, sich im Jahre 1851 als Privatdocent in Leipzig zu habilitiren und nachdem dort sein lichtvoller, durch Beredsamkeit ausgezeichnete Vortrag einen Zuhörerkreis um ihn versammelt hatte, erfolgte noch in demselben Jahre die Berufung als Lehrer der Chemie und Technologie an die Gewerbeschule zu Nürnberg, womit der Titel und Rang eines Kgl. Lycealprofessors sich verband.

Der Aufenthalt in Nürnberg, obwohl er nur 5 Jahre dauern sollte, wurde für Wagner in mehr als einer Beziehung von grosser Wichtigkeit: hier gründete er sein Haus durch Verheirathung mit Wilhelmine Scharrem am 18. September 1853 und hier erhielt seine wissenschaftliche Thätigkeit ihre ganz bestimmte und bedeutungsvolle Richtung.

Zuerst ist es die Uebersetzung von Gerhardt's *traité de chimie organique*, welche als Frucht seiner Arbeiten erscheint, ferner eine neue Auflage seines eigenen Lehrbuchs der Chemie und eine kleine Geschichte der Chemie; dann aber macht sich der Einfluss des gewerbthätigen Nürnberg mit seinem vielseitig anregenden Boden geltend und entfaltet sich die dem practischen Bedürfnisse seiner Zeit zugekehrte Seite Wagner's in ihrer ganzen Bedeutung. Wir sehen ihn 1854 als Mitglied der Ausstellungs-Commission in München und finden ihn vor Allem mit entschiedener Vorliebe der Bearbeitung eines grösseren Handbuchs der chemischen Technologie zugewandt, desjenigen, welches ihm in einer Reihenfolge von 11 Auflagen fortdauernd der Gegenstand fleissiger Vermehrung und stetiger Verbesserungen bleiben sollte, welches zugleich bestimmt war, in viele fremde Sprachen übersetzt, den Namen des Technologen Wagner durch die Welt zu tragen. Dieses Buch hat in den weitesten Kreisen anregend und belehrend gewirkt; es ist der nothwendigste Rathgeber für diejenigen, die sich näher mit technischen Dingen beschäftigen und kann noch heute in seiner knappen, ausdrucksvollen Form als ein unübertroffenes Meisterwerk gelten, obwohl im Laufe der Jahre viele andere erschienen sind oder begonnen wurden, die umfangreicher und eingehender sind.

Auch die grösste und wichtigste Arbeit, die Wagner hinterlassen hat, wurde in Nürnberg begonnen, nämlich der »Jahresbericht über die Leistungen der chemischen Technologie«. Es war ein ebenso kühnes, als dankenswerthes Unternehmen, solchen Jahresbericht nicht nur einmal herzustellen, sondern dauernd zu versprechen, und es hat eine ungewöhnliche Arbeitskraft, verbunden mit umfassender Kenntniss, dazu gehört, dieses Versprechen 25 Jahre hindurch regelmässig zu erfüllen. Ein Jubilar der seltensten Art ist Wagner dadurch geworden; denn Werke dieser Art pflegen sonst nicht von einem Einzelnen durchgeführt zu werden, sondern verlangen das Zusammenwirken Vieler. Gerade dieser Umstand aber, dass sie von einem einzigen Manne gearbeitet, aus einem Guss gefertigt sind, giebt den Jahresberichten einen besonderen Werth. Wir besitzen darin eine Reihe von kurzen, gedrängten Uebersichten des jeweiligen Standes der chemischen Technik, die mit unvergleichlicher Sorgfalt und Kritik gearbeitet sind, im Ganzen ein Sammel- und Geschichts-Werk, das einzig dasteht. Der Wagner'sche Jahresbericht ist für jeden Chemiker von grösstem Interesse, er ist für den Technologen und Techniker so un-

entbehrlich, dass seine Fortsetzung eine ebenso ehrenvolle, als schwierige Aufgabe geworden ist.

Der erste Band dieses Werkes ist datirt: Nürnberg im August 1856. Die Unterschrift aber lautet: Dr. J. R. Wagner, a. O. Professor der Technologie an der Universität Würzburg.

Durch die Uebersiedelung nach Würzburg im Jahre 1856 erhielt Wagner nicht nur einen grösseren Wirkungskreis, sondern auch die ihm gebührende Stellung in der *universitas literarum*. Zunächst als *extraordinarius* berufen, wurde er zwei Jahre später ordentlicher Professor der Technologie und im Jahre 1860 Doctor der Staatswirthschaft *honoris causa*. Die allgemeine Anerkennung und Verehrung, die ihm in seiner neuen Stellung entgegen getragen wurde, liessen ihn unbedenklich alle weiteren Berufungen ablehnen und veranlassten ihn zum Ausharren auf dem einmal eingenommenen Posten, welches die bayerische Regierung durch Auszeichnungen der verschiedensten Art anzuerkennen gewusst hat.

Die besprochene literarische Thätigkeit, als deren Hauptfrüchte das »Lehrbuch« und der »Jahresbericht« uns verblieben sind, würde an und für sich genügen, einem Manne den Dank der Nachwelt zu erwerben, ihm einen hervorragenden Platz in der Geschichte der Wissenschaft zu verschaffen. Zu dem Bilde Rudolfs von Wagner gehören aber noch wesentliche andere Züge.

Nicht genügend war es für ihn, wie man hiernach annehmen könnte, mit Sorgfalt wiederzugeben und zusammenzustellen, mit richtigem Verständniss zu beurtheilen, was auf dem weitem Gebiete der chemischen Technologie Neues hervortrat; selbst zu schöpfen an dem Borne der freien Forschung war ihm ebenso sehr Bedürfniss, als hinauszutreten in das Leben und seine Meinung Anderen gegenüber zur Geltung zu bringen.

Was das Erstere betrifft, die eigene selbstständige Forschung, so ist nicht allein die Zahl der Arbeiten, die veröffentlicht wurden, sondern auch die Verschiedenartigkeit derselben bemerkenswerth. Die sonst übliche Scheidung von anorganischer und organischer Chemie ist ihm nur etwas Aeusserliches, seine Thätigkeit entfaltet sich auf beiden Gebieten. Es kann in dieser Hinsicht als bezeichnend gelten, dass wir unter seinen ersten Arbeiten finden:

»Ueber die Löslichkeit des Chlornatriums in Alkohol« und  
»Ueber die Farbstoffe des Gelbholzes«,

unter seinen letzten:

»Ueber Chromoxyd (Umwandlung in Chromsäure)« und über  
»Phloroglucin«, über »Rosolsäure«.

So ist Wagner stets mit emsigem Bemühen den verschlungenen Wegen der Entwicklung der organischen Chemie gefolgt, während er

zugleich auf die mit Vorliebe bebauten Felder des anorganischen Gebietes immer wieder zurückkam.

Besonders zu erwähnen als solches Feld ist dasjenige der Soda-Fabrikation, der Grundlage der chemischen Industrie überhaupt. Sowohl der Leblanc-Process und die damit zusammenhängenden Vorgänge, als auch das Wiederauftreten des Ammoniak-Soda-Processes in der neueren Zeit ist immer wieder als Gegenstand von Wagner's Arbeiten in der Journal-Literatur zu finden.

Die Gabe ferner und die Neigung, seiner Ansicht Geltung zu verschaffen, hat Wagner zum Nutzen der Deutschen Gewerbthätigkeit in den verschiedensten Lagen bewährt, am deutlichsten für Jedermann erkennbar auf den internationalen Ausstellungen, zu denen er regelmässig entsandt wurde.

Mit einer hervorragenden Liebenswürdigkeit des Wesens, mit einem willigen Eingehen auf die Ideen Anderer verband er nicht nur eine scharfe und richtige Kritik, sondern auch eine grosse Festigkeit des Willens und die zur Erreichung seiner Ziele nöthige Unermüdlichkeit. Diesen Eigenschaften hat es mancher deutsche Industrielle zu verdanken, dass seine Verdienste auch im Auslande Anerkennung gefunden haben, und zwar bis über den Ocean hinweg; denn auch die Reise nach Amerika hat der immerhin schon bejahrte Mann nicht gescheut; auch in Philadelphia wusste er die deutschen Interessen zu vertreten.

Dabei war seine Neigung stets besonders dem Entstehenden, dem Neuen zugewandt, und in dieser Beziehung kannte er keinen Unterschied der Nationalität. So verdanken wir ihm noch aus jüngster Zeit die eingehende Schilderung einer neuen Industrie, die auf französischem Boden entstanden ist: von der Pariser Ausstellung 1878 brachte er die nöthigen Daten mit, um den Vicent'schen Process der Melasse-Verarbeitung beschreiben zu können.

Ein reiches und bewegtes Leben liegt abgeschlossen vor uns; nutzbringend in ganz ungewöhnlichem Maasse ist die Thätigkeit R. v. Wagner's gewesen. Ehre sei seinem Andenken.

H. W.

---



## Rudolph Christian Boettger.

Am 29. April 1881, nach Tags vorher zurückgelegtem 75. Lebensjahre, schied nach kurzer Krankheit sanft und ruhig Professor Dr. Rudolph Christian Boettger aus seinem ruhmvollen irdischen Dasein. Von den aufblühenden experimentellen Naturwissenschaften mächtig angezogen, wandte er sich, einstmals bereits zum Candidaten der Theologie herangebildet, der Chemie und Physik zu und gab sich dann aus eigenem Antriebe mit niemals rastender Liebe und Freude diesen Wissenschaften hin, die in ihm jetzt einen ihrer angesehensten und beliebtesten Nestoren verloren haben. Der praktischen Seite wissenschaftlicher Forschung besonders zugeneigt, hat er der Nachwelt eine Reihe der schönsten und nützlichsten Erfindungen hinterlassen, welche seinem Namen für alle Zeiten ein ehrenvolles Andenken erhalten werden.

Rudolph Christian Boettger wurde am 28. April 1806 zu Aschersleben als dritter Sohn des im hohen Alter von 84 Jahren verstorbenen Oberküstlers an der St. Stephansgemeinde geboren. Nach kaum zurückgelegtem 11ten Lebensjahre gleich seinen beiden Brüdern als Zögling in die »Franke'schen Stiftungen« in Halle aufgenommen, genoss er in dieser berühmten aber strengen Erziehungsanstalt unter dem Directorat des ausgezeichneten Pädagogen Niemeyer der sorgsamsten Leitung bis zum Jahre 1824, zu welcher Zeit er, den Wünschen seines trefflichen Vaters gemäss, welcher für ihn wie für seine Brüder das mit den geringsten pecuniären Opfern verbundene Studium wählte, sich in Halle der Theologie widmete und nun 3 $\frac{1}{2}$  Jahre lang, während er durch Unterrichten seinen Lebensunterhalt verdiente, unter hoch angesehenen Lehrern aufs eifrigste den theologischen und philosophischen Studien oblag. Daneben konnte er jedoch einer von Kindesalter an in ihm liegenden Neigung nicht widerstehen, neben den Fachstudien naturwissenschaftliche Vorlesungen fleissig zu besuchen.

Durch des würdigen Schweigger's geistreiche und ihn ungemein ansprechende Vorträge über Physik und Chemie besonders gefesselt, gewann er das Studium der Naturwissenschaften immer lieber, brachte ihm manches nächtliche Opfer und verwandte jeden ersparten Groschen

auf die Anschaffung physikalischer Apparate und naturwissenschaftlicher Bücher. Im Herbst des Jahres 1828 verliess er endlich die ihm so lieb gewordene Universitätsstadt Halle und verlebte nun mehrere Candidatenjahre, in denen er vielfach Gelegenheit hatte, kirchliche Functionen zu verrichten, und als Kanzelredner stets gerne gehört wurde, als Lehrer und Erzieher zuerst bei dem Oberförster Diederichs in Reiffenstein bei Mühlhausen, dann bei dem Forstmeister von Hanstein in letztgenannter Stadt auf die angenehmste und geistig genussreichste Weise, da ihn in seinen Mussestunden nichts hinderte, sich seinem Lieblingsstudium hinzugeben. Sein Briefwechsel mit Schweigger war in dieser Zeit ein ungemein lebhafter. Eine neue zufällig gemachte Beobachtung am Platinschwamme des bekannten Döbereiner'schen Feuerzeuges (s. Schweigger's neues Jahrb. d. Chem. u. Phys. 1831, Bd. 3, S. 375) gab hier den Impuls für ihn ab, die theologische Laufbahn zu verlassen und sich ganz den Naturwissenschaften zu widmen. Der erwähnten Beobachtung und Verbesserung der allgemein gebrauchten Zündmaschine, welche damals um so wichtiger war, als die Zündhölzer noch nicht bekannt waren, folgten bald weitere »Mittheilungen über die Entzündbarkeit des Phosphors durch Reibungselectricität«, »über die gefahrlose Darstellung der Phosphorsulfuride«, »der Schwefelmetalle mittelst Schwefelkohlenstoffs«, »des Ammoniumamalgams ohne Anwendung einer Volta'schen Batterie« u. a. im Jahrbuch von Schweigger, von dem ihm der ehrenvolle und anregende Auftrag geworden, an dem zuerst von Schweigger allein, dann von diesem und Schweigger-Seidel redigirten Jahrbuch für Chemie und Physik mitzuwirken.

Im Jahre 1835 hatte er darauf die Freude und Genugthuung, in einen von ihm ersehnten grösseren Wirkungskreis als Lehrer der Physik und Chemie bei dem 1824 begründeten »Physikalischen Verein« in Frankfurt a. M. berufen zu werden. Während des langen Zeitraums von 46 Jahren bis zu seinem Ableben hat Boettger diesem Verein getreulich gedient, zu dessen Gedeihen und Ruhm wesentlich und hauptsüchlich beigetragen. Durch klaren und verständlichen Vortrag, Sicherheit und Eleganz der Versuche, sowie durch sein äusserst lebenswürdiges, stets anregendes Wesen wusste er seine zahlreichen und dankbaren Zuhörer jederzeit zu fesseln. Sein Wirkungskreis in Frankfurt sagte ihm übrigens so sehr zu, dass er mehrere Aufforderungen zur Annahme von Professuren ausschlug, so die Professur der Physik in Dorpat 1841, der Chemie in Halle 1842 und die Professur der Physik und Chemie an der Ungarischen Akademie in Altenburg 1848. 1837 promovirte er in Jena, erhielt bald darauf am 12. April 1842 vom hohen Senat der freien Stadt Frankfurt den Professortitel und 1846 das Ehrenbürgerrecht der Stadt. Zahlreiche Ernennungen zum Mitgliede gelehrter Gesellschaften waren schon vorangegangen und folgten nach.

Am 20. April 1841 verheirathete sich Boettger mit Christiane Harpke aus Aschersleben, welcher glücklichen und segensreichen Verbindung acht Kinder, fünf Söhne und drei Töchter entsprungen sind. Sein ältester Sohn ist der bekannte Naturforscher Dr. Oscar Boettger.

Boettger hat mit unermüdlichem Eifer und vielem Glück für die von ihm gepflegten physikalischen und chemischen Wissenschaften gearbeitet und dabei immer seinen Blick auf die Praxis gewendet, so dass die Technik und das praktische Leben von seinen Entdeckungen und Erfahrungen reichsten Nutzen gezogen haben. Auf einige der hervorragendsten Gegenstände wollen wir in chronologischer Folge näher eingehen.

Gleich nach Entdeckung der Galvanoplastik durch Jacobi wies er praktisch nach, dass grössere, kunstgerecht gravirte und druckfertige Kupferplatten galvanoplastisch copirt werden können und stellte die erste grosse Kupferplatte auf diesem Wege her, eine Copie der von Prof. Felsing in Darmstadt gestochenen Platte, den kreuztragenden Christus darstellend. Diese erste von Boettger galvanoplastisch angefertigte Kupferplatte, von welcher über 1000 Abdrücke auf Papier gemacht und in den Kunsthandel gebracht wurden, wird als historische Merkwürdigkeit im Berliner Museum aufbewahrt. Als Zeichen der Anerkennung dafür wurde ihm von dem kunstsinnigen König Christian VIII. von Dänemark die grosse goldene, mit der Inschrift »Ingenio et Arti« und dem Bildniss des Königs versehene Medaille verliehen. Ein Verfahren, Gegenstände galvanisch zu versilbern, veröffentlichte er 1840 im »Frankfurter Gewerbefreund«.

Auch das Gutenbergmonument in Frankfurt a. M. verdankt ihm seine Entstehung, indem Boettger, entgegen Liebig, der es nicht für möglich hielt, ein so grosses Kunstwerk galvanoplastisch herzustellen, die Herstellung auf diesem, später allgemein angewendeten Wege empfahl.

Schon im Jahre 1838 hatte er im Calciumsulphhydrat ein sehr geeignetes Mittel erkannt, um Thierhäute leicht zu enthaaren; sein darauf basirendes Depilatorium (Enthaarungsmittel) hat nicht nur in der Gerberei, sondern auch in der Chirurgie und im praktischen Leben vielfach Anwendung gefunden.

1842—43 entdeckte er gemeinschaftlich mit Bromeis die Hyalographie oder den Glasdruck, die Kunst, das Glas zu ätzen und davon abzudrucken, ein Verfahren, welches jedoch zu keiner allgemeineren Anwendung gekommen ist. Damals beschäftigte er sich auch viel mit den Methoden und der Verbesserung der neuen Daguerreotypie.

Im Jahre 1845 entdeckte er eine bei der Oxydation von verschiedenen Hölzern und Harzen mit Salpetersäure entstehende neue Säure von explosiven Eigenschaften, die Styphninsäure, welche er gemeinschaftlich mit Will näher untersuchte. Nach diesen Erfahrungen

und seit dem Jahre 1843 überhaupt ununterbrochen mit der Oxydation der Pflanzenfaser und anderer organischer Körper beschäftigt, konnte es ihm nicht schwer fallen, auch diejenige Modification der Pflanzenfaser zu erzeugen, auf welche Schönbein kurze Zeit nachher aufmerksam machte. In der That, kaum hatten die technischen Zeitungen eine Andeutung davon gegeben, dass es Professor Schönbein in Basel gelungen, die Baumwollfaser in ein neues Schiessmaterial zu verwandeln, gelang es Boettger, diesen Stoff unabhängig von Jenem gleichfalls darzustellen (am 8. August 1846). Beide Männer, überzeugt, dass jeder von ihnen durch eigenes Nachdenken diese Entdeckung gemacht, vereinigten sich nun zu dem Zwecke, dieselbe praktisch einzuführen und womöglich einen ihnen gebührenden Nutzen daraus zu ziehen, der ihnen jedoch nicht vergönnt gewesen. Auch eine vom Deutschen Bunde damals gemachte Zusage, den beiden Erfindern der Schiesswolle und des Collodiums eine Nationalbelohnung zu Theil werden zu lassen, ist nicht in Erfüllung gegangen. In Anerkennung ihrer Verdienste wurden übrigens die beiden Erfinder vom König Oscar von Schweden zu Rittern des Wasuordens mit dem Commandeurbande ernannt. Neuerdings wies Boettger auf die Anwendbarkeit der Schiesswolle bei Küstensignalen und Torpedos hin.

Am 11. Dezember 1852 erhielt Boettger ferner vom Kaiser von Oesterreich das Ritterkreuz des Ordens der eisernen Krone, eine Auszeichnung, mit welcher der persönliche Adel verbunden war, den er aber aus Bescheidenheit nie führte, und die ihm namentlich als Dank dafür erstattet wurde, dass er von seiner prachtvollen, selbst hergestellten Sammlung künstlicher Krystalle eine Collection an das Hofmineralien-Cabinet nach Wien geschenkt hatte.

Eine Reihe von wichtigen und nützlichen Entdeckungen folgten in den nächsten Jahren, namentlich die Entdeckung der sogenannten schwedischen Zündhölzer (1848), die Versilberung und Verplatinirung des Glases (1852), die Nachweisung explosiver Verbindungen beim Einleiten von Leuchtgas in ammoniakalische Kupferchlorür- und Silberlösung, welche später als Acetylenverbindungen erkannt wurden (1859), dann die Herstellung von Färbungen, Broncirungen und Ueberzügen der Metalle, die Vernickelung und Verstählung leicht oxydirbarer Metalle, besonders die in neuerer Zeit so wichtig gewordene Eisenvernickelung. Neue Bereitungsweisen (speciell von seltenen Metallen, wie Thallium, Indium, Caesium) und interessante Reactionen verdankt ihm die allgemeine und die technische Chemie in sehr grosser Zahl; auch zur Erkennung verfälschter Nahrungsmittel hat er dankenswerthe Beiträge geliefert. Ferner hat er sich mit der Construction und Prüfung von galvanischen Batterien vielfach beschäftigt.

Unter den neueren Arbeiten Boettgers seien die mit Petersen gemeinschaftlich ausgeführten Untersuchungen über Nitroderivate des

Anthrachinons, welche u. A. zur Entdeckung des ersten Mononitroanthrachinons führten und neue Bildungsweisen des Alizarins ergaben, hervorgehoben.

Boettger's grössere und kleinere Arbeiten sind während eines Zeitraumes von 50 Jahren in verschiedenen physikalischen, chemischen und technischen Zeitschriften, namentlich in Schweigger's Jahrbuch der Chemie und Physik, in Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie, in Liebig's Annalen der Chemie und Pharmacie, in den Berichten der Deutschen chemischen Gesellschaft, in Erdmann-Kolbe's Jahrbuch für praktische Chemie, in Dingler's polytechnischem Journal u. a., ferner im »Frankfurter Gewerbefreund« (1838–1843), in den Jahresberichten des Frankfurter Physikalischen Vereins und im »Polytechnischen Notizblatt« veröffentlicht. In dieser letztgenannten, von Boettger begründeten und während 35 Jahren herausgegebenen Zeitschrift hat er namentlich eine grosse Menge seiner Erfindungen, Erfahrungen und Beobachtungen niedergelegt. Selbstständige grössere Arbeiten von ihm sind nur wenige im Druck erschienen. Unter diesen sind seine »Beiträge zur Physik und Chemie, eine Sammlung eigener Erfahrungen, Versuche und Beobachtungen« in 3 Heften 1838–1846 hervorzuheben. Endlich möge nicht unerwähnt bleiben, dass auch verschiedene Artikel belletristischen Inhalts, namentlich in dem Mühlhäuser »Gemeinnützigen Unterhaltungsblatt« aus den dreissiger Jahren von ihm herrühren. Unter Boettger's hinterlassenen Briefschaften finden sich Briefe von allen bedeutenden Zeitgenossen seines Faches, darunter viele hochinteressante Briefe von Liebig und Berzelius.

Boettger hat mit den verschiedenartigsten Stoffen und Apparaten in seinem Leben gearbeitet; alle neuen Entdeckungen der Technik und alle chemischen Tagesfragen interessirten ihn sofort auf das lebhafteste. Was er auch in die Hand nahm, er fand überall etwas interessantes Neues, was Anderen entgangen war. In den engen dunklen Räumen des Laboratoriums des physikalischen Vereins im Senckenbergianum zu Frankfurt a. M. hat er so Jahrzehnte emsig geschafft, immer auf das freudigste angeregt bei seinen Arbeiten und Versuchen. Wie bekannt, ein sehr geschickter Experimentator, war es seine grösste Freude, wenn interessante Versuche sich recht elegant, aber einfach und schlagend demonstrieren liessen, besonders wenn sie Licht- und Knalleffecte darboten. An explosiven Stoffen hatte er überhaupt das grösste Wohlgefallen und trug immer etwas Schiessbaumwolle bei sich, um sie bei irgend einer passenden Gelegenheit verpuffen zu lassen. Seine Vorlesungen im physikalischen Verein waren durch Demonstrationen und Versuche immer auf das nettteste illustriert.

So gerne Boettger aber auch experimentirte, eine feine chemische Waage hat er nur ausnahmsweise gebraucht, indessen gleichwie sein

Freund Schönbein gezeigt, wie viele der schönsten Entdeckungen auch ohne Hilfe einer solchen gemacht werden können. In der Bekanntgabe derselben war er jederzeit freigebig und Patente hat er nie genommen, wobei er allerdings materiell meist zu kurz gekommen ist. Er war auch musikalisch sehr beanlagt und Autodidact auf mehreren Instrumenten.

So lebte Boettger Jahr ein Jahr aus in regster Thätigkeit von frühester Morgenstunde an. Schon um 4 Uhr stand er ganz regelmässig auf, zog verschiedene Schlaguhren auf, während er sich seine erste Tasse Kaffee selbst bereitete und hatte dann, wenn seine Familie sich am Frühstückstisch versammelte, bereits mehrere Stunden mit der Feder, namentlich an dem Polyt. Notizblatt gearbeitet. In früheren Jahren kannte er eigentlich nur einen Spaziergang, den von seinem Hause zum Laboratorium, eine Viertelstunde Weges, wo er Vor- und Nachmittags, auch an Sonntagen, thätig war. Später ging er allabendlich auch ein Stündchen zur Schachpartie in den Bürgerverein. In seinen letzten Lebensjahren pflegte er Nachmittags den Palmengarten zu besuchen und dort in Gesellschaft von Bekannten bei heiterer Musik den Kaffee zu nehmen und seine Cigarre zu rauchen, die er sehr liebte. Abends begab er sich immer früh zur Ruhe.

Während er so das ganze Jahr über sich keine Erholung gönnte, gab es indessen eine Zeit, zu der er seine gewohnten Beschäftigungen ruhen liess, nämlich diejenige der Versammlungen der Deutschen Naturforscher und Aerzte in der zweiten Hälfte des September. Dort durfte er nicht fehlen, wo so viele liebe Freunde sich zusammenfanden und die Anregung zu neuem Schaffen so reichlich floss. Dort liess er seiner heiteren Laune freien Lauf und war, mit seinen Lieblingsfarben frisch geschmückt, in hellgrauem Hut, weisser Weste und hellblauem oder hellgrünem Halstuch und mit dem wohlbekanntem goldknöpfigen Stock erscheinend, der allbeliebte Anführer der »Schwefelbande«, einer heiteren Gesellschaft von Fachgenossen, die sich um ihn zu schaaren pflegte. Wenn bei diesen Versammlungen in der chemischen Section theoretische Auseinandersetzungen und Formelreihen, auch wohl erregte Debatten lange genug gehört waren, dann kam Boettger zum Schluss mit reizenden Versuchen aus dem Gebiete der unterhaltenden Chemie und Alles ging in bester Stimmung auseinander.

Am 1. Oktober 1878 beging er das Jubiläum seiner 50jährigen Lehrthätigkeit, welches sich durch Initiative von Seiten des physikalischen Vereins zu einer schönen und würdigen Feier gestaltete und an dem sich alle wissenschaftlichen Vereine Frankfurts, viele Universitäten, Akademien und andere Deputationen, Ehrendiplome und Adressen und zahlreiche Freunde des hochverdienten und allverehrten Mannes beteiligten. Bei der akademischen Feier im grossen Hör-

saale des Senckenbergianums wurden ihm vom Vertreter der kgl. preuss. Regierung die Insignien des Rothen Adler-Ordens, von Seiten seiner Freunde und Schüler ein werthvolles silbernes Tafelservice, von der Frankfurter chem. Gesellschaft ein prächtiger Sessel überreicht und Abends fand ihm zu Ehren ein Festbankett im Zoologischen Garten statt.

Boettger arbeitete mit ungeschwächter Kraft weiter, auch von der letzten Naturforscher-Versammlung in Danzig kam er wohl und munter zurück, aber seit Weihnachten fühlte er sich, vorher eigentlich niemals krank, unwohl, litt an Appetitlosigkeit und bekam eine gelbe Gesichtsfarbe. Er schrieb seinen Zustand schädlichen Dünsten zu, die er bei der Darstellung von explosivem Antimon eingeathmet, aber es war wohl ein beginnendes Leberleiden und das vorgerückte Alter, welches den rastlosen Mann aus diesem Leben abberief. In den Oostertagen wurde er bettlägerig, nahm wenig Nahrung mehr zu sich und schlief am Nachmittag des 29. April, nachdem er noch am Nachmittag zuvor die letzte längere Unterhaltung mit dem Schreiber dieser Zeilen gepflogen, ohne dabei von seinem nahen Tode zu sprechen, sanft und ruhig ein.

Sein Andenken wird fortbestehen in seiner Familie, wie bei seinen zahlreichen Freunden und dankbaren Schülern, in der Stadt Frankfurt, die auf ihn stolz sein muss, im Frankfurter Physikalischen Verein, in dem er mit aller Liebe und Aufopferung, mit stets gleicher Frische und Lebendigkeit seine beliebten Vorlesungen hielt, besonders aber in den Wissenschaften, die er pflegte und mit zahlreichen neuen Entdeckungen bereicherte, welche der Technik, der Industrie und dem praktischen Leben reichlich zu Gute gekommen sind.

*Petersen.*

---

## Rudolph Gerstl.

Unter den im Laufe des verflossenen Jahres aus dem Leben Geschiedenen betrauern wir auch einen jungen Gelehrten, welcher der Deutschen chemischen Gesellschaft langjährige, dankenswerthe Dienste geleistet hat.

Rudolph Gerstl war, der Sohn deutscher Eltern, in Budapest geboren. Nachdem er in Oesterreich seine Studien vollendet hatte, kam er kurz nach der Mitte der sechziger Jahre nach London, wo er einige Zeit im chemischen Laboratorium des St. Thomas-Hospital's, welches sich damals noch in Surrey Gardens befand, thätig war. Während längerer Zeit arbeitete er dann mit Dr. Burdon-Sanderson und Dr. Williamson im University-College. Später erhielt er eine ordentliche Lehrstelle an der University-College-School, wo er in verschiedenen, namentlich in naturwissenschaftlichen Fächern Unterricht ertheilte. Neben diesem Amte bekleidete er in den letzten Jahren auch noch das eines Examinators in Physik und Chemie an der königl. Militär-Akademie in Woolwich. Die umfassende, von Gerstl geübte Lehrthätigkeit hat ihm nur wenig Zeit für schriftstellerische Arbeiten übrig gelassen. Unter diesen muss die Bearbeitung des Artikels »Chlor« in der neuen Auflage von Muspratt's Chemie genannt werden. Am meisten hat er sich aber durch die Jahre lang fortgesetzten Mittheilungen über die Forschungen der englischen Chemiker an die Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft bekannt gemacht, welche die drei Qualitäten, welche solchen Mittheilungen eigen sein müssen, Kürze, Schnelle und Treue, in hohem Grade vereinigten. Aus dieser periodischen Berichterstattung lässt sich auch die glückliche Gabe der Darstellung erkennen, welche ihm überall schnell die Zuneigung und Werthschätzung seiner Schüler gewann. Eine wichtige Aufgabe, deren Lösung er mit rastlosem Eifer anstrebte, bestand in der Vereinfachung und Verbesserung der Lehrmethoden. Viel Zeit verwendete er auf das Ersinnen neuer Vorlesungsversuche und Demonstrationsmittel, und seine besondere Sorgfalt war bei diesen Bemühungen auf die Ausschliessung aller äusserlichen Erscheinungen gerichtet, welche die Aufmerksamkeit des Lernenden von dem Hauptgegenstande der Demonstration hätten abziehen oder



gar Erklärungen erheischen können, für welche der Schüler, dem Stande seiner Ausbildung nach, kaum hinreichend vorbereitet war.

Gerstl hatte sich die englische Sprache in einer Vollkommenheit angeeignet, wie dies von nur wenigen Fremden erreicht wird, ein Vorzug, welcher ihm schnell Eingang in die verschiedensten Kreise seines Adoptiv-Vaterlandes verschaffte. Wer immer so glücklich gewesen ist, sich seiner Freundschaft rühmen zu können, wird stets seines lebenswürdigen Wesens, seiner umfassenden Kenntnisse, seines unverwüstlichen Humors gedenken. Gerstl besass in seltener Vereinigung alle die grossen und guten Eigenschaften, welche den Gentleman charakterisiren.

Um Weihnachten des Jahres 1879 erkrankte Rudolph Gerstl an einem Gehirnleiden. Zeitweise Besserung erfüllte seine Freunde mit der Hoffnung, dass er genesen werde, allein es sollte nicht sein. Er starb am 23. Juli 1881, in seinem 36. Lebensjahre.

*Walter Flight.*







## Autorenregister.

- A.**
- Abeles, M., Berichtigung zur Arbeit von Külz und Bornträger über die elementare Zusammensetzung des Glycogens 1215 *a*.
- Abeljanz, Unters. des Petroleums auf seine Entflammungstemperatur 284 *a*.
- Adam, P., s. Grimaux, E.
- Adamkiewicz, A., Schmidt-Mühlheim's Propepton 114 *a*.
- Albertoni, P., Ueber die Peptone 113 *a*.
- Alder-Wright, C. R., Rennie u. Menko, Unters. über einige Punkte der chemischen Dynamik 496 *a*.
- Alén, J. E., Derivate des  $\delta$ - und  $\epsilon$ -Dichlornaphtalins 2330 *b*.
- Alexejeff, V., Zur Frage der Reindarstellung von Phenol 1403 *a*.
- Allary, E., Analysen von Meeralgeln 372 *a*; Reinigung von Schwefelkohlenstoff 1395 *a*.
- , u. Pellieux, J., Neues Verfahren zur Gewinnung von Jodkalium aus Varech 107 *a*.
- , s. a. Pellieux, J.
- Allen, H., Viburnum prunifolium 1112 *a*; Ueber die Trennung von Kohlenwasserstoffen und fetten Oelen 2424 *b*.
- Allert, K., Ueb. Abkömmlinge des Metachlornitrobenzols u. der Orthochlorbenzolsulfosäure 1434 *b*.
- Almedingen, Ueberführung d. Krotonylens in Hexamethylbenzol 2073 *b*.
- Amagat, E. H., Ueb. die Zusammenrückbarkeit der Kohlensäure und der Luft unter schwachem Druck und bei höherer Temperatur 2220 *b*. Ueber die Einwirkung des Sauerstoffs auf Quecksilber bei gewöhnlicher Temperatur 2235 *b*.
- Ambühl, G., Die Praxis der Butteruntersuchung 1123 *a*.
- Anthor, C., Produkte der trockenen Destillation der Terpenylsäure 1718 *b*.
- André, Ueb. die Bildungswärme des Calciumoxychlorids 1702 *b*; Ueb. die Oxychloride von Strontium und Baryum 2043 *b*.
- Andreasch, R., Synthese der methylirten Parabansäure, der Methylthioparabansäure und des Thiocholestrophans 1447 *b*.
- Andreson, M., Ueber Thymochinonchlorimid und seine Umsetzungen 533 *a*.
- , s. a. Schmidt, R.
- Andrews, L. W., Eine neue für chemische Zwecke geeignete Form des Luftthermometers 2116 *b*.
- , s. a. Hill, H. B.
- Anschütz, R., Beiträge zur Kenntniss der Itaconsäure, Citraconsäure und Mesaconsäure 2784 *b*; Beiträge zur Kenntniss der Rechtsweinsäure und Linksäpfelsäure 2789 *b*.

- Anschütz, R., s. a. Kekulé, A.  
 Arata, P. N., Chemische Untersuchung der Persea Lingue und des darin enthaltenen Taurins 2251*b*; Ueb. die behauptete Identität von Pañin und Aspidospermin 2251*b*.  
 Armsby, H. P., Ueb. die Bestimmung der Albuminoide in Heu und Raufutter 1120*a*.  
 Armstrong, H., u. Graham, N. C., Ueb. Naphthalindisulfosäuren 1286*a*.  
 Arnaud, Ueber ein neues Chinaalkaloid 2692*b*.  
 Arnold, C., Kurze Methode zur massanalytischen Bestimmung der Chloride im Harn 1217*a*; Zur Zuckertitrirung mit Fehlingscher Lösung 1419*a*; Einige neue Reaktionen der Milch 2286*b*.  
 —, J. O., Bestimmung des Phosphors im Stahl 1295*a*.  
 Aronstein, L., Ueb. die Einwirkung des Bromäthyls auf bromessigsäuren Aethylester 606*a*; Ueber die Umsetzung von normalem Propylbromid durch Erhitzen 607*a*.  
 —, u. Kramps, J. M. A., Ueber die Einwirkung von Jodmethyl auf Jodessigsäuremethylester 604*a*.  
 Atterberg, A., Eine zeitsparende Modification der Phosphorsäurebestimmung durch Molybdän 1217*a*; Das ätherische Oel von Pinus Pumilio 2530*b*.  
 Atkinson, R. W., Ueb. die Diastase des Kōji 2287*b*.  
 Aubin, E., s. Müntz, A.
- B.
- Bachmeyer, W., Ein empfindliches Reagens auf kaustische Alkalien 1219*a*.  
 Baeyer, Ad., Ueb. die Verbindungen der Indigogruppe 1741*b*.  
 Baginsky, A., Ueb. den Einfluss der Entziehung des Kalks in der Nahrung und der Fütterung mit Milchsäure auf den wachsenden Organismus 2701*b*.  
 Balling, C. M., Versuche zur massanalytischen Bestimmung einiger Metalle 1728*b*.  
 Ballo, M., Ueb. die Oxydationsprodukte des Camphers 332*a*; Eine neue Eigenschaft des Camphers 334*a*; Ueb. Isobutylallylmalonsäure 335*a*.  
 Balsohn s. Friedel.  
 Baltzer, C., Ueb.  $\alpha$ -Naphtochinon-anilid und einige Derivate desselben 1899*b*.  
 Bamberger, Eug., Ueb. die Einwirkung von kohlen-saurem Guanidin auf Phenylsenföhl bei Gegenwart von Wasser (zur Lehre von der Katalyse) 2638*b*; Ueb. Verbindungen aus Phenylsenföhl und Säureamiden 2651*b*.  
 —, und Philipp, J., Ueber Verbindungen von Arsen und Jod 2643*b*.  
 Barbieri, S., s. Schulze, E.  
 Barbsche, C., Ein neues Reagens auf Glycerin 1125*a*.  
 Barnes, J., Ueb. die Bestimmung von Zinkstaub und über ein Gefäss, mit dem man ohne Berücksichtigung von Druck und Temperatur messen kann 2311*b*.  
 Barsilowski, Zur Geschichte d. Azoderivate des Toluols 2073*b*.  
 Barth, L., Ueber die Bildung von Carboxytartronsäure aus Brenzcatechin und die Constitutionsformel des Benzols 524*a*; Ueb. Mononitropyrogallol 527*a*.  
 —, u. Herzig, J., Ueber Mesitylendisulfosäure 534*a*.  
 Bartoli, A., und Papasogli, G., Synthese verschiedener organischer Säuren durch Elektrolyse von Wasser und verschiedenen sauren und alkalischen Lösungen mit Kohlelektroden 2241*b*.  
 Baumann, E., Zur Kenntniss des aktiven Sauerstoffs 2706*b*.  
 —, u. Preusse, C., Zur Kenntniss der synthetischen Prozesse im Thierkörper 2701*b*.  
 Baumert, G., Zur Kenntniss der Lu-

- pinenalkaloide 1150*a*, 1821*a*, 1880*b*, 1882*b*.
- Bayley, Th., Die Farben von Metallsalzlösungen und gewisse Beziehungen, die sich daraus ableiten lassen 247*a*; Die Farben von Lösungen der Metalle der Eisen-Kupfergruppe und ihre Beziehungen zu einander 2222*b*.
- Beamer, M., u. Clarke, F. W., Ueb. die relative Beständigkeit gewisser organischer Salze 1001*a*.
- Béchamp, A., Ueb. die als Fermente wirkenden Bestandtheile d. Pankreas 542*a*; Ueb. die bei der schleimigen Gährung sich bildende gummiartige Substanz 2287*b*.
- Becker, A., Ueber das optische Drehungsvermögen des Asparagins und der Asparaginsäure in verschiedenen Lösungsmitteln 1028*a*.
- , P., s. Michaëlis, A.
- Beckmann, E., Ueb. Baryumaluminat und die basischen Haloidsalze des Baryums 2151*b*.
- Beckurts, H., Zur Zusammensetzung und Prüfung des Rums 1581*b*; Beiträge zur Kenntniss der Carbonate des Magnesiums 1708*b*, 2062*b*.
- , s. a. Otto, R.
- , u. Otto, R., Studien über das Verhalten der Silbersalze von halogensubstituirten Säuren der Reihe  $C_nH_{2n}O_2$  beim Erhitzen mit Wasser und für sich 576*a*, Zur Frage nach der Constitution der Glyoxylsäure 1616*b*.
- Bedall, K., u. Fischer, O., Ueber Oxychinolin aus Chinolinsulfosäure 442*a*, 1366*a*; Zur Kenntniss des Chinolins 2570*b*.
- Bedson u. King, Acetyl-*o*-amido-benzoësäure 263*a*.
- , P., u. Carleton, W., Ueb. die Best. des specifischen Brechungsvermögens fester Körper in ihren Lösungen 2549*b*.
- Behrend, R., Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Dimethylamin 722*a*; Einwirkung von Sulfurylchlorid auf salzsaures Dimethylamin 1810*b*.
- Beilstein, F., u. Kurbatow, A., Ueb. kaukasisches Petroleum II 1620*b*.
- Beketow, N., Zur Frage über die gegenseitige Verdrängung der Halogene 2052*b*.
- , Ueb. Kaliumoxyd 2058*b*.
- Bel, J. A. Le, Ueber aktives Propylglycol 842*a*.
- Bélohoubek, A., Ueber einen vereinfachten Glinsky'schen Platindrahtnetzaufsatz zur fraktionirten Destillation 2429*b*.
- Bemmelen, J. M. van, Die Verbindungen einiger fester Dioxyhydrate mit Säuren, Salzen und Alkalien 1280*a*.
- Bender, G., Notiz über die Bildung eines *p*-Amidostyrols und der Paramarsäure aus *p*-Nitrozimmtsäure 2359*b*.
- Benedikt, R., Ueber Dibromhydrochinon 2121*b*; s. a. Weselsky, P.
- , u. Hübel, A., Ueber Dinitro- u. Trinitroresorcin 1714*b*.
- Benker, s. Lasne.
- Benoist, L., s. Miquel, P.
- Berend, L., Beiträge zur Kenntniss der Chinolinderivate 1349*a*.
- Bernbeck, C., Freie Fettsäure als Ursache der Ungeiessbarkeit von Weizenmehl 1581*b*.
- Berger, F., Ueber die Einwirkung von Acetamid auf Phenylcyanamid 1256*a*.
- Bernthsen, A., Ueb. die Zus. des unterschwefligsauren (hydro-schwefligsauren) Natrons 438*a*; Ueber die Zusammensetzung der hydro-schwefligen Säure und ihres Natriumsalzes 2228*b*; Ueb. die hydro-schweflige Säure 2236*b*.
- Berthelot, Ueb. d. Chlorhydrate der Metallechloride und üb. d. Reduktion d. Chloride durch Wasserstoff 254*a*; Ueber das Magneteisenoxyd 498*a*;

- Sur la formation thermique des carbures pyrogénés 671*a*; Einige Bemerkungen über die Eigenschaften gechlorter Gase u. Dämpfe 694*a*; Bemerkungen üb. d. Saccharosen 851*a*; Action des hydracides sur les sels halogènes renforments le même élément 1097*a*; Sur les déplacements réciproques des hydracides 1097*a*; Ueb. die Rolle der Zeit bei der Bildung der Salze 1099*a*; Bemerkungen zur Dampfdichte des Jods 1198*a*; Ueber Aethylsuperoxyd 1200*a*; Untersuchungen über die basischen Salze und über den Atacamit 1277*a*; Ueb. d. Bildungswärme der Oxyde des Schwefels 1277*a*; Ueber die Verdampfungswärme des Schwefeltrioxyds 1279*a*; Ueber das Chloralalcoholat 1387*a*; Ueber die Verbrennungs- und Bildungswärme der wichtigsten Kohlenwasserstoffverbindungen 1554*b*; Untersuchungen über den Schwefelstickstoff 1558*b*; Ueber die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosionserscheinungen i. Gasen 2043*b*; Recherches sur l'éther glycolique et sur les oxydes d'éthylène 2219*b*. Sur l'éther chlorhydrique du glycol 2219*b*; Untersuchungen über die Ueberchlorsäure 2222*b*; Spezifische Wärme und Verdünnungswärme der Ueberchlorsäure 2224*b*.
- Berthelot u. Ogier, Untersuchungen über den Ameisensäureäther 1099*a*; Ueb. die Bildungswärme des Diallyls, einiger Chlorsubstitutionsprodukte und des Aldehyds 1100*a*.
- , u. Vieille, Ueber das Diazobenzol-Nitrat 1388*a*; Bildungswärme des Kaliumperchlorates 2224*b*.
- Bertoni, G., s. Körner, G.
- Bertrand, A., Ueber eine Verbindung von Titanchlorid mit Benzoylchlorid 108*a*; s. a. Richard, A.
- Bettel, W., Ueber die Bestimmung von basischer Schlacke und Oxyden im verarbeiteten Eisen 1419*a*.
- Bevan, E. T., u. Cross, C. F., Beiträge zur Chemie der Bastfasern 2250*b*; Ueb. die Bildung v. Natriumhydrat aus dem Sulfat 2579*b*.
- Biedermann, R., Patentbericht 289*a*. 381*a*. 551*a*. 696*a*. 856*a*. 1017*a*. 1125*a*. 1221*a*. 1297*a*. 1422*a*. 1588*b*. 1729*b*. 2075*b*. 2315*b*. 2429*b*. 2604*b*. 2712*b*. 2866*b*.
- Biesel, R., u. Poleck, Th., Ueb. Kohlendunst- u. Leuchtgasvergiftung 2700*b*.
- Binz, C., u. Schulz, H., zur chem. Theorie d. Arsenverbindungen 2400*b*.
- Birnbaum, K., u. Lurie, G., Ueb. e. Phenylkohlen säureäther 1753*b*.
- Bischoff, A., u. Guthzeit, M., Ueb. Ueber  $\beta$ -Methyläthyltricarbonsäure 614*a*.
- , C., Ueb. zwei Homologe d. Acetopropionsäure 844*a*.
- , C. A., s. a. Conrad, M.
- Bizio, G., Ueb. das Vorkommen von Glycogen bei d. Invertebraten 1724*b*.
- Bizzari, D., s. Campari, G.
- Blair, A. A., Ueb. die Zusammensetzung des Kohlehaltenden Rückstandes v. d. Lösg. d. Stahls in Kupferchlorid-Chlorammonium 2824*b*.
- Blake, J., Ueb. d. Zusammenhang d. molekularen Eigenschaften anorgan. Verbindungen und ihre Wirkg. auf den lebenden thierischen Organismus 394*a*.
- Bleunard, A., Ueb. die Zersetzungsprodukte d. Eiweisskörper 852*a*.
- Blochmann, R., Ueb. die Ursachen des Leuchtendwerdens der Flamme des Bunsen'schen Brenners in Folge d. Erhitzens d. Brennröhre 1560*b*.
- , Die entleuchtende Wirkung d. Luft in der Flamme des Bunsen'schen Brenners 1925*b*.
- Bockendahl, A., und Landwehr, H. A., Chem. Unters. leukämischer Organe 2592*b*.

- Bödeker, K., Lycopodin, das erste Alkaloid d. Gefäßkryptogamen 2418*b*.
- Boehm, R., Zur Abwehr 2594*b*.
- Böhringer, C., s. Forst, C.
- Böslcr, M., Ueb. Cuminoln u. Anisoin 323*a*.
- Böttinger, C., Ueb. eine Bildungsweise des Pyrrols 48*a*; Ueb. synthetische Picolinmonocarbonsäure u. Pyridindicarbonsäure 67*a*; I. Ueb. Aethylidenbernsteinsäure 87*a*; Ueb. Aniluvitoninsäure 90*a*; Ueber die Constitution der Aniluvitoninsäure 133*a*; Ueb. Oxyäthylidenbernsteinsäure 148*a*; Ueb. Brenztraubensäure-äthyläther 316*a*; Ueber Tartronsäure II. 729*a*; Einführung arom. Kohlenwasserstoffe in fette Keton- und Aldehydsäuren 1235*a*, 1595*b*; Ueb. den Zucker der Eichenrindengerbsäure 1598*b*; Ueb. einige Brenztraubensäureverbindg. 1599*b*; Ueb. d. Zucker d. Eichenrindengerbsäure 2390*b*.
- Bogomolez, J., Ueb. die Einwirkg. des Zinkmethyls auf Tri-, Di- und Monochloracetylchlorid 2066*b*.
- Boisbandran, Lecoq de, Untersuchungen über die wasserfreien Chloride des Galliums 2236*b*; Reaktionen der Galliumsalze 2845*b*.
- Bokorny, T., s. Löw, O.
- Bolton, H. C., Ueb. die Anwendung von organischen Säuren zur Untersuchung von Mineralien 371*a*.
- Boner, H., s. Meyer, R.
- Borchers, W., Methode z. Best. v. Chlor-Cyan-Ferrocyan- und Rhodanwasserstoffsäure nebeneinander 1587*b*.
- Bordet, L., Ueber Korktheer 1000*a*.
- Borntäger, A., Ueb. den Nachweis der Salicylsäure im Harn 548*a*.
- , s. a. Külz, E.
- , H., Einfache und sichere Titer-substanz für Normalalkalien 2311*b*.
- Bouchardat, G., Einwirkung der Schwefelsäure auf Bromamylen 2261*b*.
- Bouchardat, s. a. Richet, Ch.
- Boussingault, Ueber die in der Frucht d. Kaffeebaumes enthaltenen Zuckerarten 117*a*.
- Boutmy, E., s. Brouardel, P.
- Brame, Ch., Ueb. d. Anwendung d. Baryts zur Erhaltung des Arsen-spiegels aus arseniger Säure und Arsensulfiden 545*a*; Ueber die Beständigkeit der Blausäure im Thierkörper während eines Monats 694*a*.
- Brauner, B., Ueber das Atomgewicht des Berylliums 53*a*; Zur Frage üb. das Vorkommen und die Bildungsweise des freien Fluors 1944*b*.
- , u. Watts, J. I., Ueb. die specifischen Volumina der Oxyde 48*a*.
- Bredt, J., Einwirkung von Salpetersäure auf Fettsäuren, welche die Isopropylgruppe enthalten 1780*b*; Weitere Mittheilungen üb. das Lacton der Isocaprinsäure 2258*b*.
- Breuer, A., und Zincke, Th., Ueb. das Verhalten des Oxychinons,  $C_{16}H_9(OH)O_2$ , bei der Oxydation 1896*b*.
- Brieger, L., Ueb. einige Bestandtheile des jauchigen Eiters des Menschen 2599*b*.
- Brix, R., Ueb. die Bestandtheile des Copaivabalsams (Maracaibo) u. die käufliche sog. Copaiva- und Metacopaivasäure 2267*b*.
- Brössler, J., Zur Darstellung des selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffgases 1757*b*.
- Brookmann, K., Ueb. veränderliche Titerwerthe 2301*b*.
- Brouardel, P., und Boutmy, E., Ueb. ein neues Reagens zur Unterscheidung der Ptomaine von den Pflanzenalkaloiden 1293*a*.
- Brown, F. D., Volumen gemischter Flüssigkeiten 1389*a*; Ueb. die Destillation v. Mischungen v. Kohlenstoffdisulfid u. Kohlenstofftetrachlorid 1701*b*.

- Brown, Fr., Fraktionirte Destillation mit einem Aufsatzrohre von gleichförmiger Temperatur 2708 *b*.
- Brücke, C., Ueb. eine durch Kaliumhyper-manganat erhaltene stickstoff- u. schwefelhaltige organische Säure 689 *a*; Nachtrag hierzu 1104 *a*.
- Brühl, J. W., Zur Benzolformel 1302 *a*; Die optischen Untersuchungen des Herrn Janowsky 1306 *a*; Die Beziehungen zwischen d. physikalischen Eigenschaften organischer Körper u. ihrer chemischen Constitution 2533 *b*; Ueber die Molekularrefraktion der Citracon- und Mesaconsäureäther 2735 *b*; Ueb. die Molekularrefraktion der Methacryl- und der Crotonsäure 2797 *b*.
- Brunner, C., Ueb. direkte Einführung von Carboxylgruppen in Phenole u. aromatische Säuren 2246 *b*.
- , Th., Eine neue Reaktion zum Nachweis von Schwefel resp. Nitrobenzol 2298 *b*.
- Buchka, H., Ueb. Gallein u. Coerulein 2691 *b*.
- Buhl, von, Ueber diabetisches Koma 2291 *b*.
- Bunge, A., Die chemische Natur der Runkelrüben-gallerte 2074 *b*.
- Bunte, H., Erklärung betreffend die Abhandlung: »Ueb. die Zuverlässigkeit von Heizversuchen« 2425 *b*.
- Burg, E. A. van der, Zersetzung von Cyanverbindungen d. h. Wasser 1012 *a*.
- Burney, W., s. Remsen, J.
- Buschka, K., Ueber Gallein und Coerulein 1326 *a*.
- Butlerow, A., Eis unter dem kritischen Druck 2044 *b*.
- Byasson, H., Ueber einige auf die Umwandlung des Chlorals in Meta-chloral bezügliche Thatsachen 263 *a*.
- C.**
- Cadenberg, G. S. von, Kürbissamenöl 2311 *b*.
- Cahn, A., Zur physiologischen und pathologischen Chemie des Auges 2594 *b*.
- Cahours, A., u. Etard, A., Ueber ein neues, durch Einwirkung von Selen auf Nicotin entstehendes Derivat 1414 *a*.
- Cailletet, L., u. Hautefeuille, P., Untersuchungen über die Veränderungen des Aggregatzustandes in d. Nähe d. kritischen Punktes 1189 *a*.
- , Untersuchungen üb. die Verflüssigung von Gasgemischen 1189 *a*.
- , Ueber die Dichte des Sauerstoffs und Stickstoffs im flüssigen Zustande bei Gegenwart einer indifferenten Flüssigkeit 1390 *a*.
- Camerer, Versuche über den Stoffwechsel, angestellt mit 5 Kindern im Alter von 2–11 Jahren. Versuche üb. die Ernährung mit Kuhmilch 2289 *b*.
- , u. Davy, E. W., Ueb. einige bisher nicht beschriebene Selenverbindungen 2413 *b*.
- Campani, G., Ueber den giftigen Bestandtheil der Samen von *Lupinus albus* 2253 *b*.
- , u. Bizzari, D., Ueb. Darstellung von Tartronsäure aus Glycerin d. h. Oxydation mit Kaliumpermanganat 111 *a*.
- Canzoneri, F., s. Paternó, E.
- Carl, F., Zur Kenntniss der Isäthionsäure 63 *a*.
- Carleton W., s. Bedson, P. P.
- Carnelley, T., Vorläufige Notiz über die Existenz von Eis und anderen festen Körpern bei Temperaturen, welche weit üb. ihrem gewöhnlichen Schmelzpunkt liegen 354 *a*.
- , u. O'Shea, L. T., Ueb. eine Beziehung zwischen d. Schmelzpunkten der Elemente u. ihren festen binären Verbindungen, u. der Bildungswärme der letzteren 671 *a*.
- Carnot, A., Trennung u. Bestimmung der Thonerde neben Eisen- und Chromoxyd 2296 *b*.



- Carstanjen, E., Ueber Phloron und Xylochinon 1404a.
- Casali, A., Das Verhalten der Gallensäuren bei toxikologischen Untersuchungen und die chemische Natur der Ptomaine 2706b.
- Casamajor, P., Notiz üb. Schwefelwasserstoff 2303b.
- , Entdeckung v. Stärke Zucker, welcher mechanisch dem Rohrzucker beigemengt ist 280a.
- Cazeneuve, P., u. Cotton, S., Erkennung des denaturirten Alkohols 549a.
- Champoillon, Ueb. d. Absorption der Mineralwässer durch die Haut 1723b.
- Chaperon, G., Versuch einer Anwendung des Carnot'schen Princip auf die elektrochemischen Wirkungen 1276a.
- Chapmann, E. J., Löthrohrreaktionen 1421a; über Löthrohruntersuchungen mineralischer Substanzen 1587b.
- Chappuis, J., Ueb. das Absorptionsspectrum des Ozons 105a; Wirkung des Ozons auf in der Luft enthaltene Sporen 1014a; zur Geschichte der Phosphorescenz 1394a; s. a. Hautefeuille, P.
- Chittenden, R. H., u. Donaldson, H. H., Ueb. die Entdeckung und Bestimmung von Arsenik in organischer Substanz 373a; s. a. Johnson, S. W.
- Christensen, O. T., Beiträge zur Chemie der Chromammoniakverbindungen 251a; Ueber die Darstellung des Chloropurpureochromchlorids 253a; Beiträge zur Chemie d. Chromammoniumverbindungen 2229b.
- , A., Ueb. die quantitative Bestimmung des Chinins als Herapathit 2315b; Beiträge zur Untersuchung des Pilocarpins und seiner Salze 2420b.
- Church, A. H., Notiz üb. Capthee 851a.
- Cimician, G. L., Ueb. Verbindungen aus der Pyrrolreihe 1053a; Spectroskopische Untersuchungen 1101a.
- , s. a. Weidel, H.
- , u. Dennstedt, M., Ueber einige Derivate d. Bronzschleimsäure 1058a; Ueber die Einwirkung des Chloroforms auf die Kaliumverbindung des Pyrrols 1153a; Ueber ein neues (drittes) im Dippel'schen Oele enthaltenes Homologe d. Pyrrols 1338a; Ueber das Furfurylamin 1475b.
- Clässon, P., Ueb. Toluoltrisulfonsäure 307a; Ueber Dithioglycolsäure 409a; Ueber eine charakteristische Farbenreaktion der Sulfhydrate 411a; Ueb. eine Verbindg. zwischen Rhodanessigsäure u. Carbaminthioglycolsäure 731a; Ueber Rhodanureessigsäure 732a; Ueber Arabinose 1270a.
- Claisen, L., Condensationen d. Aldehyd mit Acetessigmalonsäureäther 345a; Ueber die Einwirkung von Aceton auf Furfurol und auf Benzaldehyd bei Gegenwart von Alkalilauge 2468b; Zur Kenntniss des Benzoylbromids 2473b.
- , u. Claparède, A., Ueb. Verbindungen des Acetons und Mesityloxyds mit Benzaldehyd und über die Constitution des Acetophorons 349a; Condensationen von Ketonen mit Aldehyden 2460b; Ueber eine neue Bildungsweise der Cinnamylameisensäure 2472b.
- Claparède, A., s. Claisen, L.
- Clarke, F. W., Bestimmungen spezifischer Gewichte 1192a; Einige doppelt- u. dreifachoxalsäure Chrom enthaltende Salze 1639b; Die Titration von Weinsäure, Aepfelsäure und Citronensäure mit Kaliumpermanganat 1727b; Ergebnisse einer neuen Berechnung d. Atomgewichte 2221b; Ueber Doppelverbindungen des Chromoxalates 2232b; s. a. Beamer, M.

- Clarke, F. W., u. Kebler, E. A., Oxalsaures Chrombaryum 36a.  
 —, u. Owens, Mary E., Einige neue Uransalze 35a.  
 Classen, Alex., Elektrolytische Bestimmungen u. Trennungen 2771b.  
 —, u. Reis, M. A. v., Elektrolytische Best. u. Trennungen 1622b.  
 Claus, A., Zur Kenntniss der Chinolinreaktionen 146a; Zur Kenntniss des Cinchonidins 413a; Zur Frage nach d. Affinitätsgrößen d. Kohlenstoffs 432a; Zur Kenntniss des Dichinolins 1939b; Zur Geschichte d. Sulfosäuren des *p*-Cymols 2139b; Ueb. die Einw. von Phosphorpentachlorid auf Acetyl- und Benzoyldiphenylamin 2365b; Das Produkt d. Einwirkung von Oxalsäure auf Resorcin in höherer Temperatur: Resorcin-Oxaloïn 2563b; Cyankalium u. Dichloressigsäureäther I. 1066a.  
 —, u. Bottler, C., Toluylchinine 80a.  
 —, u. Diernfellner, C., Ueber Nitrobromanthrachinone 1333a.  
 —, u. Glassner, R., Zur Kenntniss des Strychnins 773a.  
 —, u. Helpenstein, J., Einwirkung v. Ammoniak auf Dibrombernsteinsäureester 624a.  
 —, u. Hertel, A., Einige Derivate des Anthrachinons 977a.  
 —, u. Himmelmann, P., Zur Red. des Chinolins 339a.  
 —, u. Lade, Aug., Brom- u. Ortho-nitrobenzoësäure 1168a.  
 —, u. Lischke, G., Cyankalium u. Chlorisocrotonsäureester 1089a.  
 —, u. Mallmann, F., Methyl- und Aethyl-derivate des Chinins 76a.  
 —, u. May, O., Ueber Azophtalsäure 1330a.  
 —, u. Rautenberg, P., Ueber die Zersetzung von Jodmethyl- u. Jodäthyl-Dimethylanilin dch. Kalilauge, und über die Einwirkung v. Amylbromid auf Dimethylanilin 620a.  
 Clarke, F. W., u. Risler, E., Zur Kenntniss des Benzidins 82a.  
 —, u. Röhre, R., Zur Kenntniss des Brucins: Dinitrobrucin 765a.  
 —, u. Voeller, F., Einw. von Ammoniak auf Chlormaleinsäureäthylester 150a.  
 —, u. Völtzkow, M., Einw. v. Eisessig auf Phenylsenföhl 445a.  
 —, u. Weller, H., Zur Kenntniss d. Cinchonidins 1921b.  
 —, u. Zimmermann, O., Ueb. die Einwirkung v. Phosphorpentachlorid auf  $\beta$ -Naphtholsulfonsäure 1477b.  
 Clausnitzer, F., Zur Glycerinbest. im Bier 548a.  
 Cleef, G. D. van, Ueb. d. Farbveränderungen der Chromoxydsalzlösungen 250a; Ueb. den Wasserverlust einiger Chromoxydsalze 251a.  
 Clève, P. T., Ueb. die Oxydationsprodukte der Cholalsäure 272a. 1410a.  
 Cloetta, A., u. Schaer, E., Ueber die Resorption der Carbonsäure bei ärztlichen Anwendungen und über die passendste medicinisch-pharmaceutische Methode zum Nachweis u. zur Bestimmung im menschlichen Harn 1574b.  
 Coale, R. D., u. Remsen, J., Die Oxydation der Sulfamin-*m*-toluylsäure in saurer und in alkalischer Lösung 2278b.  
 Cobenzl, A., Beitrag zur Trennung des Wolframs vom Antimon, Arsen und Eisen nebst Analyse eines sogenannten Pseudo-Meteoriten 1417a; s. a. Weidol, H.  
 Cohn, L., Phtalylhydroxylamin; Ueberführung der Phtalsäure in Salicylsäure 259a.  
 Colson, A., s. Schützenberger, P.  
 Coninck, Oechsner de, Notiz über die Bereitung von Aethylvinylecyanhydrat 109a; Goldsalze des Laticidins 109a; Ueb. Pyridinbasen 682a; Ueb. die fraktionirte Destillation d.

- Rohchinolins und über die Oxydationsprodukte des Lutidins 1002*a*.  
 Conrad, M., Ueber gechlorte Malonsäureester 617*a*.  
 —, u. Guthzeit, M., Ueb. Barbitursäure 1643*b*.  
 —, Bischoff, C. A., u. Guthzeit, M., Synthesen mittels Malonsäureester 2689*b*.  
 Constan, E. J., s. Meyer, V.  
 Cooke, J. P., Ueber die Löslichkeit von Chlorsilber in Wasser 836*a*.  
 Cooper, W. J., s. Wanklyn, J.  
 Cosiner, C., Ueber Derivate des  $\beta$ -Naphthylamins 58*a*.  
 Cossa, A., Ueb. Didymiumwolframat 107*a*.  
 La Coste, W., Ueber Bromderivate des Chinolins 915*a*: Ueber Benzarsinsäuren und deren Derivate 2254*b*.  
 Couttolenc, G., Verdunstung des Glycerins 2313*b*.  
 Cowper, R., Ueb. die Einwirkung v. Alkohol auf Quecksilbernitrat 1565*b*.  
 Crafts, J. M., u. Meyer, F., Ueber die Dampfdichte des Jods 356*a*.  
 —, s. a. Friedel, C.  
 Crespi, P., Ueber einige Derivate d. Mono- und Dibromanissäure 2829*b*.  
 Croix, N. J. de la, Das Verhalten d. Bacterien des Fleischwassers gegen einige Antiseptika 2835*b*.  
 Crookes, W., Ueber kontinuierliche Phosphoreszenzspectra in fast vollkommenem Vacuum 1696*b*.  
 Cross, C. F., Eine neue Demonstration des Vorhandenseins von Kohlensäure in ausgeathmeter Luft 2421*b*. Wasseraufnahme durch Salze und Oxyde 2824*b*; s. a. Bevan, E.  
 Crum-Brown, A., u. Blaikie, A., Zur Kenntniss der Trimethylsulfin-salze 1400*a*.  
 Curtius, Th. Ein Beitrag zur Kenntniss der in der Wackenroder'schen Lösung enthaltenen Polythionsäuren 2235*b*; Ueber die Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Glycocollsilber 2272*b*.  
 Curtmann, C. O., Natriumkobaltnitrit als Reagens auf Kalium 1951*b*.
- D.**
- Danesi, L., s. a. Mauro F.  
 Danilewsky, A., Ueber den Hydratisationsvorgang bei der Peptonisation 114*a*; Ueber die Anwendung einiger Azofarbstoffe für physiologisch-chemische Zwecke 115*a*; Ueb. die Entstehungsweise von Chondrin und Glutin aus den Eiweisskörpern 2697*b*; Ueber die Verschiedenheit der Hydratationsvorgänge bei der Peptonisation unter verschiedenen Bedingungen 1292*a*; s. a. Schipiloff, C.  
 —, B., Ueber die Verbrennungswärme der Eiweisskörper und der Peptone 2696*b*.  
 Darby, S., Ueber das Fluid Meat 2286*b*.  
 Daubrée, Ueb. ein neues Vorkommen von natürlichem Schwefel im Boden von Paris 2060*b*.  
 Davy, E. G., Ueber Alkaloid-Nitroprusside 1720*b*.  
 —, E. W., s. Cameron, Ch. A.  
 Davis, H., Ueber die alauhaltige Quelle in Harrogate 551*a*.  
 Degener, P., Ueber einen neuen Indicator 2846*b*.  
 Deichmüller, A., Ueber diabetische Acetonurine 2593*b*.  
 Delafontaine, Ueber das Decipium u. das Samarium 2227*b*.  
 Delattre, Ch., Ueber die Zersetzung des Bicalciumphosphats durch Wasser 1197*a*.  
 Delvaux, G., Trennung von Nickeloxyd und Kobaltoxyd 1007*a*.  
 Demarçay, E., Ueb. ein neues Derivat des Schwefelstickstoffs 253*a*; Ueber einige complexe Verbindungen des Schwefels mit dem Stickstoff 989*a*.

- Donnstedt, M., s. a. Ciamician G. L.
- Descamps, A., Ueb. Analoga d. Ferrocyanaure 2413*b*.
- Diernfellner, C., s. Claus, A.
- Dietzsch, O., Ueb. d. neue Methode von F. Soxhlet zur Fettbestimmung in der Milch, und das Lactobutyrometer von Marchand-Salleron 376*a*.
- Dioulafait, Ueber das Vorkommen der Borsäure in den Salzseen u. den natürlichen Salzwässern 2234*b*.
- Ditte, A., Einwirkung d. Salzsäure auf Metallchloride 105*a*; 504*a*; Ueber die Verbindung der Salzsäure mit Quecksilberchlorid 673*a*; Einwirkung der Salzsäure auf Bleichlorid 991*a*; Wirkung d. Bleioxyds auf die Jodüre der Alkalien 1702*b*; Ueber die Verbindungen des Bleijodids mit den Alkalijodiden; Einwirkung des Bleisuperoxyds auf die Alkalijodide 2228*b*; Ueb. die Löslichkeit des Silbers bei Gegenwart von Alkalijodüren 2234*b*.
- Dittmar, W., Methode zur Bestimmung der Differenz der specifischen Gewichte zweier Flüssigkeiten 2310*b*.
- Doebner, O., Bildungsweise aromatischer Ketonsäuren 647*a*.
- , u. Miller, W. v., Ueber eine dem Chinolin homologe Base 2812*b*.
- , u. Weiss, G., Zur Kenntniss des Benzoanilins 1836*b*.
- Dogiel, G., Beiträge zur Lehre von der Arsenikwirkung auf den thierischen Organismus 1215*a*.
- Donaldson, H. H., s. Chittenden R. H.
- Domac, J., Ueber das Hexylen aus Mannit 1712*b*.
- Donath, E., Methode der direkten Bestimmung v. Thonerde neb. Eisenoxyd 546*a*; Trennung des Silbers, insbesondere von Blei 546*a*; Ueber eine volumetrische Bestimmung von Chrom u. Mangan neben Eisenoxyd und Thonerde 982*a*; Vorkommen v. Arsen und Vanadin im käuflichen Aetznatron 1397*a*.
- Donath, J., Physiologische u. physiologisch-chemische Wirkungen des Chinolins 178*a*; Beiträge zu den physiologischen Wirkungen u. den chemischen Reaktionen des Chinolins 1769*b*.
- Doremus, C. A., Die Zusammensetzung der Elefantmilch 2419*b*.
- Dorp, W. A. van, s. Hoogewerf, S.
- Dott, D. B., Mekonsäure 541*a*;
- Douglas, J. C., Die unter dem Namen Zinngeschrei bekannte Erscheinung 1282*a*.
- Dragendorff, Untersuch. des Bieres auf fremde Bitterstoffe 690*a*.
- Drechsel, Krystallisiertes Guanin 1718*b*; Eine Modification d. Pettenkofer'schen Reaktion auf Gallensäuren 1728*b*; Löslichkeit von Calomel in salpetersaurem Quecksilberoxyd 1728*b*.
- Drewsen, S., Bestimmung der löslichen Phosphorsäure in Superphosphaten 278*a*.
- Dreyfuss, E., Neue Bestimmung der Chlorsäure in Bleichsalzen 2600*b*.
- Drigin, A., Ein Doppelsalz des Chlorwasserstoffchinins mit dem Chlorwasserstoffharnstoffe 2069*b*.
- Drown, T. N., Die Bestimmung des Schwefels in Sulfiden, Kohle und Koke 694*a*.
- , u. Schimer, P. W., Bestimmung von Silicium und Titan in Roheisen und Stahl 279*a*.
- Duclaux, Ueber die Fermente der Albuminoidsubstanzen 118*a*.
- Dudley, W. L., Ueber eine Modification von Böttger's Zuckerprobe 1121*a*; Ein neues Reagens für Gallensäure 1121*a*.
- Dumoiseau, A., Ueber die direkte Darst. gechlorter und gebromter Produkte der Methylreihe, besonders des Chloroforms u. Bromoforms 362*a*.

Dunn, J. T., Ueber die Löslichkeit von Schwefeldioxyd in Schwefelsäure 990*a*.

Dupré, A. u. Hako, W. H., Ueber Bestimmung des organischen Kohlenstoffs in der Luft 1118*a*.

## E.

Eder, J. M., Ueber einige Eigenschaften des Bromammoniums 511.

— u. Pizzighelli, G., Beiträge zur Photochemie des Chlorsilbers 673*a*.

—, Ueber die Zersetzung des Eisenchlorids und einiger organischen Ferrisalze im Lichte 1103*a*.

— u. Valenta, E., Zur Kenntniss der Eisenoxalate u. einiger ihrer Doppelsalze 1105*a*.

Egger, E., Vergleichende Bestimmungen des Fettgehaltes der Milch 2602*b*.

Elisahoff, G., Ueb. die aus Gährungs-capronsäure darstellbare Leucinsäure 1401*a*.

Emmerling, A. u. Loges G., Ueber die durch Einwirkung von Kaliumhydrat auf Traubenzucker entstehende reducirende Substanz 1005*a*.

Endemann, H., Ueber die Konstitution des Ultramarins 1561*b*.

Engel, R., Ueber unterphosphorigsaures Platinoxidul 254*a*; Ueber eine Pottaschefabrikationsmethode 993*a*.

Engel, P. u. Ville J., Ueber die Löslichkeit des Magnesiumcarbonats in mit Kohlensäure gesättigtem Wasser 2415*b*.

Engelmann, Th. W., Neue Methode zur Untersuchung der Sauerstoffausscheidung pflanzlicher und thierischer Organismen 2591*b*.

Engler, C. u. Haas, R., Prüfung des Petroleums auf seine Feuergefährlichkeit 287*a*; Zur Prüfung des Petroleums 2300*b*.

Erlenmeyer, E., Verh. der Glycerinsäure und der Weinsäure gegen

wasserentziehende Substanzen 320*a*; Ueber das Verhalten einiger Phosphate gegen Ammoniumcitrat 1253*a*; Ueber halogenirte und hydroxylierte organische Säuren 1318*a*; Notizen (betr. Bromacylsäure, Zimmtsäurederivate, Amidocapronitril, substituirte Guanidine, Superphosphate) 1867*b*.

Esbach, G., Harnstoff, Zucker und Natriumhypobromit 109*a*.

Essner, T., Einwirkung von Amylenchlorhydrat und von Amylchlorid auf Benzol bei Gegenwart von Chloraluminium 2581*b*.

Etard, A., Ueber die Existenz von Ueberborsäureverbindungen 106*a*; Untersuchungen über die oxydirende Wirkung der Chlorchromsäure 848*a*; Beiträge zur Kohlenstoffwasserstoffbestimmung 855*a*; Ueber die Produkte der Einwirkung von Chlorammonium auf Glycerin 1105*a*; Ueber das Cuprosocuprisulfid 2683*b*; s. a. Cahours, A.

Etti, C., Ueber die Gerbsäure der Eichenrinde 998*a*; Ueber Laevulin in der Eichenrinde 1326*b*; Beiträge zur Kenntniss des Catechins 2266*b*.

Eykman, J. F., Ueber die giftigen Bestandtheile, das ätherische Oel u. fette Oel von *Illicium religiosum* 1720*b*.

## F.

Fahlberg, C., Ueber die  $\alpha$ -Toluoldisulfosäure und ihre Derivate 1205*a*.

Falk, F., Ueber das Verhalten einiger Fermente im thierischen Organismus 1724*b*.

Fano, Das Verhalten des Peptons u. Tryptons geg. Blut u. Lymphe 2698*b*.

Febve, P., Ueber das ätherische Oel des Queudels 1720*b*.

Feder, L. u. Voit, E., Zur Harnstoffbildung aus pflanzensauren Ammoniaksalzen 2292*b*.

- Fedorow, Ein Versuch, die Atomgewichte unter ein Gesetz zu bringen 1700*b*.
- Fenton, H. J., Eine Reaktion der Weinsäure 1008*a*.
- Feuerlein, G., s. Herzfeld, A.
- Field, F., Ueber den Nachweis von Jod im Urin 1008*a*; Laboratoriumsbeobachtungen 1296*a*.
- Filehne, W., Ueber die Entstehung der pathologisch-anatomischen Veränderung des Magens bei Arsenikvergiftung und über die chemische Theorie der Arsenikvergiftung 2290*b*.
- Fileti, M., Ueber die zwei Modifikationen der Amidocuminsäure und die Acetylamidocuminsäure 525*a*; Destillation von Cinchonin über Zink 542*a*; Beiträge zur Gasanalyse 547*a*; Ueber das Molekulargewicht des Quecksilberchlorürs 2823*b*.
- Filhol, Einwirkung des Schwefels auf sehr verdünnte Alkalisulfidlösungen 2681*b*.
- , E u. Senderens, Notiz über eine neue Reihe von Phosphaten und Arseniaten 2236*b*; Ueber die Einwirkung von Schwefel auf verschied. Metallsalzlösungen 2415*b*.
- Finocchi, E., Ueber eine bemerkenswerthe toxicologische Thatsache 2602*b*.
- Fischer, E., Ueber *o*-Hydrazinzimmtsäure 478*a*.
- , E., Ueb. d. Caffein 637*a*. 1905*b*.
- , u. Fischer, O., Darstellung des Triphenylmethans 1942*b*.
- , H., Ueber resorcinsulfosaure Salze 1716*b*.
- , O., Ueber Condensationsprodukte aromatischer Basen 527*a*; Ueber Condensationsprodukte tertiärer aromatischer Basen 2520*b*.
- , O., siehe a. Bedall, K.; siehe a. Fischer, E.
- Fittig, R., Untersuchungen über die ungesättigten Säuren 517*a*; Ueber die Isatropasäure 520*a*; Zur Kenntniss der bei den Synthesen nach Perkin stattfindenden Reaktion 1824*b*; Untersuchungen über die ungesättigten Säuren 2257*b*.
- Fittig, R., u. Hjelt, E., Ueb. d. Lacton d. normalen Capronsäure 2259*b*.
- , u. Kraft, O., Ueb. die Terpenylsäure, Teracrylsäure u. das Heptolacton 2259*b*.
- , Ueb. die Constitution der Lactone u. ihre Bildung aus den Additionsprodukten der ungesättigten Säuren 2261*b*.
- Fitz, A., Notiz über Gährungsnormalvaleriansäure 1084*a*; Ueb. Doppelsalze d. niedrigen Fettsäuren 1084*a*.
- Flavard, s. Lepine.
- Fleck, H., Ueber Werthbestimmung des Bleisuperoxyds 855*a*; Die Bestandtheile des Wassers vom todtten Meer 1582*b*; Ein einfaches Luftbad zu Abdampfungen, Destillationen u. s. w. 2308*b*.
- Flückiger, F. A., Das ätherische Oel der Mastiche 2419*b*.
- Forst, C., u. Böhringer, C., Ueb. Cinchotin (Hydrocinchonin) von Caventou und Willm 436*a*; Ueb. Cinchotin u. Hydrocinchonidin 1266*a*; Ueber Hydrochinidin (Hydroconchinin) 1954*b*.
- Forster, J., Ueber die Zusammensetzung der Frauenmilch 591*a*.
- Fossek, W., Ueb. Condensationsprodukte des Isobutyraldehyds 2271*b*.
- Franchimont, Einwirk. von Schwefelsäure a. Essigsäureanhydrid 1284*a*; Ueber die Acetylderivate der Cellulose 1290*a*.
- Frank, E., Synthese der Glycerinsäure durch Vermittlung der Monochlormilchsäure 849*a*.
- Frankland, E. und Graham, C., Ueb. die Einwirk. v. Zinkäthyl auf Benzoylcyanid 261*a*.
- , u. Louis, D. A., Ueb. die Einwirkung v. Zinkäthyl auf Benzoylcyanid 261*a*.

- Frankland, P., Ueb. die Einw. von Diazonaphthalin auf Salicylsäure 262*a*.
- Fraude, G., Notiz über die Erkennung d. Quebrachorinde 319*a*; Ueb. Resorcinartreïn und Resorcinreïn 2558*b*.
- Frederik, Entdeckung geringer Mengen von Platin 693*a*.
- Fredericq, L., Ueb. das Rotationsvermögen der Blutsrumalbuminate und deren Bestimmung durch Circumpolarisation 2293*b*.
- Fresenius, H., Ueber die Bestimmung des specifischen Gewichts der Kartoffeln, behufs Ermittlung ihres Gehaltes an Trockensubstanz und Stärkemehl 1420*a*; Ueber die Löslichkeit des Schwefelcadmiums in Schwefelammonium 1293*a*.
- , W., Ueb. die richtige Ausführung und die Empfindlichkeit der Fresenius-Babo'schen Methode zur Nachweisung des Arsens 2424*b*.
- Freund, A., Ueber Trimethylen 2270*b*; Ueb. die Bildung und Darstellung von Trimethylenalkohol 2270*b*.
- Friedberg, H., Vorkommen v. Phosphorigsäure im Darminhalt nach Phosphorvergiftung 2601*b*.
- Friedel, C., u. Balsohn, M., Die Oxydationsprodukte des Triäthylbenzols 109*a*; Einw. des Äthylen-dibromürs auf Toluol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid 363*a*; Einw. der Schwefelsäure auf Phenylacetylen 364*a*.
- , u. Crafts, J. M., Ueber die Verbindungen von Phtalsäureanhydrid mit den aromatischen Kohlenwasserstoffen 1206*a*.
- Friedländer, P., Ueb. d. Nitrierung von Paranitrozimmtsäure 2575*b*.
- , u. Henriques, R., Ueber Ortho-nitrobenzaldehyd 2801*b*.
- , u. Ostermaier, H., Ueber das Carbostyryl 1916*b*.
- , L., s. Tiemann, F.
- Friedrich, R., Ueb. Dichloraldehydhydrat 675*a*; Ueber die trockene Destillation von dichloressigsaurem Kalium 675*a*.
- Friese, G., Notiz üb. das weinsaure u. das salicylsaure Chinolin 2805*b*.
- Fürbringer, P., Ueb. die Herkunft und klinische Bedeutung der sogen. Spermakristalle 1291*a*.
- Fürst, E., Ueb. die Einwirkung der Unterchlorsäurea. übermangansaures Kali 504*a*; Ueb. d. Einwirkung d. Unterchlorsäure auf Äthylen 504*a*.
- Fürth, H., Ueb. die Berberonsäure u. deren Zersetzungsprodukte 2251*b*.
- Fubini, S., Ueber den Einfluss der wichtigsten Opiumalkaloide auf die Menge des vom Menschen in 24 Stunden ausgeschiedenen Harnstoffs 115*a*.
- Funaro, A., Ueb. d. trockne Destillation des bernsteinsauren Kalkes 2240*b*.
- Gabriel, S., Ueber die Darstellung von Sulfonacetsäuren (Sulfonessigsäuren) 833*a*; Condensationsprodukte aus Phtalsäureanhydrid 919*a*; Darstellung von *p*-Nitrophenyllessigsäure 2341*b*.
- , und Meyer, R., Beitrag zur Kenntniss der Dinitrophenyllessigsäure 823*a*; Ueber einige aus der Dinitrophenyllessigsäure darstellbare Verbindungen 2332*b*.
- Gantter, Fr., und Hell, Carl, Zur Kenntniss der Azelaänsäure 560*a*; Ueber die Trennung der Korksäure und Azelaänsäure 1545*b*.
- Garzarolli-Thurnlackh, K., Ueb. Chlortrioxyd 28*a*; Ueber das vermeintliche Chlortrioxyd 2682*b*; Ueb. die Einwirkung von Zinkäthyl auf Butylchloral 2759*b*; Ueber die Einwirkung von Zinkäthyl auf gechlorte Aldehyde 2825*b*.
- , und Hayn, K. v., Ueber einige Salze der chlorigen Säure 2682*b*.
- Gayon, U., Ueber die Ursachen der



- freiwilligen Veränderung des rohen Candiszuckers 112*a*; Einfluss der Bernsteinsäure auf die Gärung des Rohrzuckers 1409*a*.
- Geisler, C., Ueb. die Brenzterebinsäure 2257*b*.
- Geissler, Ueb. ätherische Öle 1720*b*; Zur Untersuchung von Verbandmitteln 2305*b*.
- Gerichten, E. von, Zur Kenntniss des Cotarnins 310*a*; Zur Kenntniss des Codeins 2832*b*; Zur Kenntniss des Cotarnins 2832*b*.
- Giacosa, P., Ueber die volumetrische Bestimmung des Phenols 2849*b*.
- Gibbs, W., Ueb. Osmyltetramin 2820*b*.
- Giglioli, J., Ueber die Entwicklung v. Arsenwasserstoff durch Schimmelpilze, welche in Gegenwart von Arsenik wachsen 2295*b*.
- Gignet, C., Unmittelbare Analyse der Torfarten und ihre chemische Constitution 120*a*.
- Gilbert, C., Apparat zum Wägen der Filter 2599*b*.
- Gintl, W. Fr., Untersuchung der Ambrosiusbrunnenquelle zu Marienbad in Böhmen 1727*b*.
- Girard, A., Ueber die Hydrocellulose und deren Derivate 2834*b*.
- , C., und Pabst, J. A., Ueb. die Anwendungen der Bleikammerkry-stalle 550*a*.
- Giunti, M., Einige Methoden der Milchanalyse 2295*b*; Ueber Fledermausguano, insbesondere den aus einer Höhle in Sant'Agata d'Esaro 2305*b*; Methode der quantitativen Analyse der Milch 2844*b*.
- Gladding, T. J., Bestimmung der Kohlensäure 2295*b*.
- Gladstone, J. H., Ueb. d. spezifische Refraktion und Dispersion isomerer Körper 835*a*; Die Refraktionsäquivalente von Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff in organischen Verbindungen 1553*b*.
- Glassner, R., s. Claus, A.
- Gnehm, R., Vers. üb. Umwandlungen von Cumarin und Cumarsäure in Körper der Indigogruppe 262*a*.
- Goldberg, A., Ueb. die Einwirkung von Chlorkalk auf Alkohole 2268*b*.
- Goldschmidt, H., Ueber die Einwirkung von molekularem Silber auf die Kohlenstoffchloride 927*a*; Ueb. Glyoxalin 1844*b*.
- Goldschmidt, G., Ueb. einige neue Kohlenwasserstoffe 2242*b*; Ueber Mono- und Dinitropyren und über Amidopyren 2279*b*.
- , und Schmidt, M. v., Untersuchungen üb. das Stuppfett 682*a*.
- Golubow, P., Ueb. Dinitrodesoxybenzoino u. deren Oxydation durch Chromsäure 2067*b*.
- Gooch, F. A., Ein tubulirter Tiegel zur Bestimmung flüchtiger Verbrennungsprodukte 283*a*.
- Goth, A., s. Weyl, Th.
- Graebe, C., und Walter, J., Ueb. Picen 175*a*.
- Graeff, Fr., Beiträge zur Kenntniss der Naphtalinreihe 1061*a*.
- Graham, N. C., s. Armstrong, H.
- , C. C., s. Japp, F. R.
- Greene, W., Ueber die Einwirkung von Chlorwasserstoff und Chlor auf Aceto-Bezoësäureanhydrid 1203*a*.
- Greenish, H., Chem. Untersuchung der Stamm- und Wurzelrinde des Nerium odorum 541*a*; Untersuchung des Buschthees 850*a*; Untersuchung von Fucus amylaceus 2253*b*.
- Gregg, W. H., Ein neues Pyknometer 2423*b*.
- Griess, P., Notiz üb. Benzidindisulfosäure 300*a*; Neue Untersuchungen über Diazoverbindungen 2032*b*; Bemerkungen zu dem Aufsätze »Ueber  $\beta$ -Naphtoldisulfosäure und Dioxy-naphtalindisulfosäure« 2325*b*.
- Grimaux, E., Ueber die Umwandlung des Morphins in Codein und in homologe Basen 1413*a*; Ueber das Drehungsvermögen des künstlichen



- Codeins 1720*b*; Ueb. die Morphinäther 2249*b*; Ueb. einige Reaktionen des Morphiums u. seiner Verwandten 2266*b*; Ueb. eine neue Reihe von Basen, die sich vom Morphin ableiten 2693*b*.
- , u. Adam, P., Ueb. Derivate des Akroleins 675*a*; Untersuchungen üb. die Lävulinsäure oder  $\beta$ -Acetopropionsäure 675*a*.
- Grimmer, H., Ueber den Stickstoffgehalt von Malzwürzen u. Abnahme desselben während der Gährung 140*a*.
- Grobert, J. de, s. a. Pellet, H.
- Grodzki, M., Ueb. äthylirte Sulfonharnstoffe 2754*b*.
- Gröger, M., Beitrag zur Kenntniss der Schwefelverbindungen d. Chroms 512*a*; Die Sulfochromite 1396*a*.
- Grosser, B., Ueb. das ätherische Oel der Früchte von *Coriandrum sativum* 2485*b*.
- Grote, A. v., u. Tollens, B., Ueb. die Bildung von Lävulinsäure aus verschiedenen Kohlehydraten 676*a*.
- , Kehler, E., und Tollens, B., Darstellung und Eigenschaften der Lävulinsäure 676*a*.
- Groves, Ch. E., Ueb.  $\beta$ -Naphtochinon 1658*b*.
- , s. a. Stenhouse, J.
- Gruber, M., Untersuchungen über die Ausscheidung des Stickstoffs aus dem thierischen Organismus 1721*b*; Ueber den Einfluss des Borax auf die Eiweisszersetzung im Organismus 2290*b*; Liebig's Methode der Harnstoffbestimmung und ihre Modificationen 2602*b*.
- Grübler, G., Ueb. ein krystallinisches Eiweiss der Kürbissamen 543*a*.
- Grüneberg, H., Die Darstellung von schwefelsaurem Kali aus den Stassfurter Kalirohsalzen 1179*a*.
- Grützner, P., Zur Physiologie der Harnsekretion 1575*b*.
- Grube, A., u. Tollens, B., Ueber das Verhalten von Phosphaten zu Citronensäurelösung 754*a*; Ueb. das Verhalten v. Phosphaten zu citronensaurem Ammon 1042*a*.
- Guareschi, G. u. J., s. Zanna, D.
- Günther, O., Zur Analyse des Rohzinks 2426*b*.
- Gürko, O., Ueb. amidartige Derivate des Hydroxylamins. 1) Ueb. Aethylhydroxylamin u. die Bestimmung der Dampfdichte einiger Hydroxylamin-derivate 257*a*; 2) Ueb.  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Dibenzhydroxamsäureäthyläther u.  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Aethylbenzhydroxamsäure; ein Beitrag zur Kenntniss der sogen. physikalischen Isomerie 258*a*.
- Gundelach, C., s. Michael, A.
- Gustavson, G., Bereitung einer Lösung von Jodaluminium in Schwefelkohlenstoff 1705*b*; Verwandlung der Kohlenstoffchloride in Bromide 1709*b*; Zersplitterung d. Kohlenwasserstoffe des amerikanischen u. kaukasischen Petroleums bei niedrigen Temperaturen 2619*b*.
- Guthzeit, M., Ueber Cetylacetessigester, Cetyl- und Dicytymalonsäure u. ihre Zersetzungsprodukte: Cetyl- und Dicytylessigsäure 845*a*.
- , s. a. Bischoff, A.
- , s. a. Conrad, M.

## H.

- Haus, R., Zur Frage der Entzündung vegetabilischer Stoffe durch Salpetersäure 597*a*.
- , s. a. Engler, C.
- Habel, L., Weitere Beiträge zur quantitativen Analyse der Chloride in salpetersaurer Harnbarytmischung 2313*b*.
- Hager, Zum Nachweis des Glycerins 281*a*; Zur Bestimmung des Kalis und Natrons in der Potasche 1583*b*; Zur quantitativen Bestimmung der Magnesia und Trennung derselben v. Kalk, Eisenoxyd u. Alkalien 1583*b*.
- , H., Quantitative Bestimmung des Fuselöls im Weingeist 2305*b*; Die

- Löslichkeit des Natriumbenzoats in Weingeist von 0.835 Volumgewicht 2423*b*; Wägung der Alkaloide als Pikrate 2423*b*.
- Haitinger, L., Ueber Nitroolefine 1399*a*; Ueb. das Vorkommen von Citronensäure und Aepfelsäure im Chelidonium majus 2268*b*.
- Hake, W. H., s. Dupré, A.
- Halberstadt, W., Verhalten d. Paranitrobenzoëssäure gegen Brom 907*a*; Erklärung 1172*a*.
- , u. Reis, M. A. v., Zur Kenntniss des Hämateins 611*a*; Dibrombenzoëssäure aus *o-p*-Dinitrobenzoëssäure 2215*b*.
- Hall, L., u. I. Remsen, Ueber die Oxyd. v. Mesitylensulfamid 1204*a*.
- Haller, A., Ueber einen Cyansäureäther des Borneols 2073*b*; Ueber Cyancampher 2247*b*.
- Hallock, Edw. J., Ueber Bromnitro- u. Chlornitrophenetole 36*a*.
- Hamilton, J. C., Notiz üb. die Entstehung von Kohlenstofftetrabromid bei der Fabrikation d. Broms 674*a*.
- Hamlet, W. M., Ueber die Bestimmung von Fett in der Milch 1296*a*; Ueber die Wirkung der das Leben der Bacterien schädigenden Stoffe 2838*b*.
- Hammarsten, Olof, Ueb. Dehydrocholalsäure, ein neues Oxydationsprodukt der Cholalsäure 71*a*.
- Hammerbacher, F., Quantit. Verhältnisse der organischen und anorganischen Bestandtheile des menschlichen gemischten Speichels 2597*b*.
- Hannay, J. B., Ueber den flüssigen u. gasförmigen Zustand 1702*b*; Ueb. die Grenze des tropfbar flüssigen Zustandes 2220*b*; Ueb. die Absorption von Gasen durch feste Körper 2221*b*.
- Hanriot, Einwirkung der Salzsäure auf Aldehyd 674*a*.
- , u. Oeconomides, Ueb. Metaldehyd 2271*b*.
- Hantzsch, A., Condensationsprodukte aus Aldehydammoniak und ketonartigen Verbindungen 1637*b*.
- Harding, A., Ueber die Darstellung und Anwendung der Bromwasserstoffsäure in Laboratorien 2085*b*.
- Harland, s. Wiegner.
- Harnack, E., Untersuchungen über die Kupferverbindungen des Albumins 1211*a*.
- Hart, P., Ein Schwefelwasserstoffapparat 1537*b*.
- Hartley, W. N., Ueb. das Absorptionsspectrum d. Ozons 672*a*; Ueb. die Absorption von Sonnenstrahlen durch das Ozon der Atmosphäre 1390*a*.
- , u. Huntington, A. K., Unters. über die Wirkung organischer Substanzen auf d. ultravioletten Strahlen 501*a*.
- Hartwig, E., Beiträge zur Kenntniss des Weinöls 1408*a*.
- Haswell, Al. E., Titirung d. Eisens mit unterschwefligsaurem Natron 1418*a*.
- Hatton, F., Ueb. die Wirkung von Bacterien auf Gase 1723*b*. 2840*b*.
- , u. Hodgkinson, W. R., Ueber die Reduktion des Zimmtalkohols 1714*b*.
- Hautefeuille, P., s. a. Caillotet, L.
- , s. a. Troost, L.
- , u. Chappuis, J., Unters. über d. Ozon 249*a*; Unters. gasförmiger Verbindungen und Studium einiger Eigenschaften derselben mit Hilfe des Spektroskops 357*a*; Beitrag zur Geschichte d. Salpeterbild. 508*a*.
- Hayn, K. v., s. Garzarolli-Thurnlackh, K.
- Hecht, O., Ueb. Isoheptylsäure aus Hexyljodür 2688*b*.
- , u. Iwig, Fr., Ueb. die Produkte der Oxydation des Mannits mit übermangansaurem Kalium in alkalischer Lösung 1760*b*.
- Hehner, Alkoholtafeln 694*a*.

- Heindl, J. B., Ueber krystallinische Verbindungen von Chlorcalcium mit Alkoholen 1200 *a*.
- Hell, C., Ueb. eine neue Bromirungsmethode organischer Säuren 891 *a*.
- Helpenstein, J., s. Claus, A.
- Hempel, W., Die Bestimmung des Nitroglyceringehalts im Dynamit 379 *a*; Wismuthoxyd als Aufschliessungsmittel für Silikate 2427 *b*; Metallisches Kupfer als Absorptionmittel für Sauerstoffgas 2428 *b*; Ueb. einen Apparat zur fraktionirten Destillation 2429 *b*.
- Henriques, R., s. Friedländer P.
- Henry, L., Vermischte Notizen 399 *a*; Vereinigung d. unterchlorigen Säure mit d. Propargylverb. 2262 *b*; Ueb. den Alkohol der Brenztraubensäure u. seine Derivate 2272 *b*.
- Hercher, R., u. Wagner, P., Zur Frage der Anwendbarkeit des Ammonitrats bei Untersuchung von Düngerproben 1725 *b*.
- Herroun, C. F., Ueb. die Entstehg. v. Harnstoff aus Benzol, Ammoniak und Luft unter Einwirkung von erhitztem Platin 2634 *b*.
- Hertel, J., Versuche üb. die Darst. u. Const. des Colchicins u. üb. die Beziehungen desselben zum Colchicoïn u. einigen andern Zersetzungsprodukten 1411 *a*.
- Hertel, A., s. Claus, A.
- Horzfeld, A., u. Feuerlein, G., Bestimmung der in citronensaurem Ammoniak löslichen Phosphorsäure 1293 *a*.
- Horzig, F., Ueber die Einwirkung v. Schwefelsäure auf Mono-, Di- und Tribrombenzol 1205 *a*.
- , J., Beiträge zur Kenntniss d. Trigensäure 2239 *b*; Notiz üb. cyanursaures Biuret 2240 *b*; s. a. Barth L.
- Hess, C., Ueb. Amidotoluolsulphhydrate und einige Derivate eines *o*-Amidotoluolsulphhydrates 488 *a*.
- Hesse, O., Zur Kenntniss der Chinaalkaloïde 45 *a*; Ueb. die Bestimmung des Cinchonidinsulfats im käuflichen Chininsulfat auf optischem Wege 119 *a*; Zur Kenntniss der australischen Alstoniarinde 264 *a*; Untersuchung üb. die Constitution einiger Chinaalkaloïde 265 *a*; Ueber Propionylchinin 271 *a*; Studien über Chinamin 1570 *b*; Neue Platinsalze 1572 *b*; Ueber Cinchamidin 1683 *b*; Bemerk. zu d. Mittheilung d. Hrn. Skraup über Cinchonidin u. Homocinchonidin 1888 *b*; Beitrag zur Kenntniss des Cinchonidins und Homocinchonidins 1890 *b*; Ueber den Methyläther des Morphins 2249 *b*; Ueber Conchinamin 2586 *b*.
- Heumann, K., Die entleuchtende Wirkung der Luft in der Flamme des Bunsen'schen Brenners 1250 *a*; Die Ursachen des Nichtleuchtens d. Bunsen'schen Flamme 2210 *b*.
- Heyward, R. H., Ueb. d. Anwesenheit von Ammoniak im menschlich. Speichel 2701 *b*.
- Hill, A., Bestimmung von Tannin im Thee 1582 *b*.
- , H., Ueber Furfurol u. einige seiner Derivate: Brenzschleimsäure u. Mucobromsäure 1283 *a*; Zur Struktur der disubstituirten Acrylsäuren 1682 *b*. Ueber Furfurol und einige seiner Derivate 2274 *b*.
- , u. Andrews, C. W., Ueber Dibromacrylsäure 1676 *b*.
- , u. Mabery, C. F., Ueb. einige tetrasubstituirte Propionsäuren 1679 *b*.
- Himly, C., Analysen der Kaiserquelle und der Schwefelquelle zu Oldesloe 378 *a*.
- Himmelmann, P., s. Claus, A.
- Hinteregger, F., s. Maly, R.
- Hirschsohn, E., Vergleichende Versuche bezüglich des Verhaltens von Thymol und Carbonsäure gegen gewisse Agentien 2306 *b*.
- Hjelt, E., Ueb. eine Dioxyadipinsäure 144 *a*; Ueber ein neutrales Bromid

- aus Diallylmalonsäure 627*a*; s. a. Fittig, R.
- Hock, C., Ueber einige Spectralreaktionen der Alkaloide 2844 *b*.
- Hodges, s. Lungo.
- Hodgkinson, W. R., s. Hatton, F.
- , s. Perkin, W. H.
- Högborn, A., Ueber Fluortellursalze 358*a*.
- Högyes, F., Beiträge zur Kenntniss der Häminkrystalle 113*a*.
- Hönig, M., Ueber die Einwirkung v. Oxalsäure und Schwefelsäure auf Naphtol 995*a*; Ueber ein neues Isomer der Glukonsäure 998*a*.
- Hoffmeister, G. B., s. Miur, M. P.
- Hofmann, A. W., Ueber d. Einwirk. der Wärme auf die Ammoniumbasen 494*a*; 659*a*; 705*a*; Zur Geschichte der Pyridinbasen 1497*b*; Ueber die Einwirkung d. Broms in alkalischer Lösung auf Amide 2725 *b*.
- , u. Miller, W. v., Ueber Cro-solderivato 567*a*.
- Hofmeister, F., Ueber die durch Phosphorwolframsäure fällbaren Substanzen des Harns 688*a*; Zur Lehre vom Pepton. III. Ueber d. Schicksal des Peptons im Blute 1115*a*; Ueb. Verbreitung des Peptons im Thierkörper 2841*b*; Das Verhalten des Peptons in der Magenschleimhaut 2842*b*.
- Holden, L. H., *Aralia Spinosa* 1112*a*.
- Holzhauser, W. C., *Eriodictyon californicum* 1112*a*.
- Hoogewerff, S., u. Dorp, W. A. van, Ueber Carbonsäuren des Pyridins u. Methylpyridins 645*a*; Zur Kenntniss der Pyridincarbonsäuren 974*a*; Ueb. d. Verh. der Cinchomeronsäure beim Schmelzen 1563 *b*.
- Hoppe-Seyler, F., Ueber die Veränderungen des Blutes bei Verbrennungen der Haut 273*a*; Ueber das Chlorophyll der Pflanzen 351*a*; Nachträgliche Bemerkungen über die Veränderungen des Blutes bei Verbrennungen der Haut 2590*b*; Ueber den Harnstoff in der Leber 2839*b*.
- Horstmann, A., Ueber die Anwend. des zweiten Hauptsatzes d. Wärmetheorie auf chemische Erscheinungen 1242*a*.
- Hübel, A., s. Benedikt, R.
- Hübner, H., Ueber die Formeln der Malein- und Fumarsäure 210*a*; Ueb. Anhydroverbindungen 2690*b*.
- , u. Lellmann, Ueber einen Dijodpropylalkohol und einen Monojodallylalkohol 207.
- Häfner, G., Ueber den Sauerstoffdruck, unter welchem bei einer Temperatur von 35° das Oxyhämoglobin des Hundes anfängt, seinen Sauerstoff abzugeben 2843 *b*.
- Hughes, J., Notiz über die Analyse von Shoddy und Wollstaub 280*a*.
- Huntington, A. K., s. Hartley, W. N.
- Husemann, Th., Die Ptomaine und ihre Bedeutung für die gerichtliche Chemie und Toxicologie 119*a*.
- I.
- Ihle, R., s. a. Reinhardt, H.
- Iles, M. W., Bleichloridbromid 1194*a*.
- Isambert, Studien über den Dampf des Ammoniumsulfhydrats 1192*a*; Ueber die Dampfspannung des carbaminsauren Ammoniaks 2678*b*.
- Iwig, Fr., s. Hecht, O.
- J.
- Jackson, O. R., Ueber das Methylketol 879*a*; Ueber ein Tetrahydro-methylehinolin 889*a*.
- , C. L., Ueber Curcumin 485*a*.
- Jacobsen, O., Oxytoluylsäuren und Oxyptalsäuren 38*a*; Oxymesitylsäure aus Xylol 43*a*; Ueber die vom Mesitylen sich ableitenden Sulfamin- u. Oxyssäuren 678*a*; Ueb. die dritte Xylolsäure und eine ihr entsprechende Xylidinsäure 2110*b*; Ueb.

- $\delta$ -Metatoluylsäure und ihre Derivate 2347*b*; Ueber den Verlauf der Methylierung des Benzols mittelst Methylechlorid und Aluminiumchlorid 2624*b*.
- Jacobson, P., Ueber einige Verb. der  $\beta$ -Reihe des Naphtalins 803*a*; Beitrag zur Kenntniss der Konstitution des  $\beta$ -Naphtochinons 1791*b*.
- Jaederholm, A., Ueber Mothae-moglobin 2238*b*.
- Jago, W., Die organische Substanz im Seewasser 2847*b*.
- Jahns, E., Ueber Strychninhydrat 1000*a*; Ueber das Kämpferid 2385*b*; Ueber Galangin und Alpinin 2807*b*.
- Jaksch, R., v., Studien über den Harnstoffpilz 2695*b*.
- Jannasch, P. u. Stünkel, C., Mittheilung über das Zusammenkrystallisiren von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Dinitroparaxylol 1146*a*.
- Janovsky, J. V., Ueber eine neue Azobenzoldisulfosäure 1285*a*.
- Japp, F. R. u. Graham, C. C., Ueb. Dichinolylin 1287*a*.
- , F. u. Miller, N., Ueber die Einwirkung von Benzoësäure auf Naphtochinon 1569*b*.
- u. Wilcock, E., Ueber die Einwirkung von Aldehyden auf Phenanthrenchinon in Gegenwart von Ammoniak 1569*b*.
- Jay, H., Prüfung durchsichtiger Seifen auf Alkohol 380*a*.
- Jenkins, E. H., s. Johnson, S. W.
- Jeremin, F., Ueber den Einfluss der Temperatur des Volta'schen Bogens auf die schwefelsauren Salze des Baryums und Calciums 1704*b*.
- Jezler, Ch., Ueber die Zusammensetzung des Weldonschlammes und einiger ähnlicher Substanzen 506*a*.
- Joannis, Ueber Natrium- und Baryumcyanür 1558*b*; Ueb. die Cyanüre von Strontium, Calcium und Zink 1702*b*; Oxycyanüre von Blei, Cadmium und Quecksilber 2224*b*.
- Jørgensen, S. M., Beiträge zur Chemie der Kobaltammoniakverbindungen 837*a*.
- Johnson, G. S., Ueber die synthetische Darstellung von Ammoniak aus Wasserstoff und Stickstoff in Gegenwart von Platinschwamm 1102*a*.
- , S. W. u. Chittenden, R. H., Ueber die Vertheilung des Arsens im menschlichen Körper in einem Fall von Arsenvergiftung 853*a*.
- u. Jenkins, E. H., Ueber die Bestimmung des Stickstoffs 1121*a*.
- Jones, Fr. u. Taylor, R. L., Ueb. Borwasserstoff 1397*a*.
- Julien, A. A., Ueber die Untersuchung der Kohlensäure in den Libellen 2411*b*.
- Jungfleisch und Lefranc, Ueber Levulose 2418*b*.

## K.

- Kablukow, J., s. Markownikoff, W.
- Kachler, J., Ueber die Einwirkung d. Salpetersäure auf einige gebromte Fettkörper 2262*b*.
- , u. Spitzer, V., Untersuchungen über Borneolkohlensäure u. Campher-kohlensäure 1405*a*.
- Kajander, N., Zur Frage über die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen 2053*b*; 2676*b*.
- Kalischer, S., Ueber den Einfluss d. Wärme auf d. Molekularstruktur des Zinks 2747*b*.
- Kalmann, W., s. Oser, J.
- Kamenski, J., s. Wallach, O.
- Kanonnikow, J., Zur Frage über den Einfluss der Struktur auf das Lichtbrechungsvermögen organischer Verbindungen 1697*b*.
- Kartschowsky, J., Analyse der Mineralwässer von Beresow 1728*b*.
- Karwowsky, A., Analyse v. Fledermaus-Excrementen 1724*b*.
- Kaschirski, M., Ueb. d. Einwirkung zinkorganischer Verbindungen auf d.

- Bromanhydride gesättigter  $\alpha$ -Monobromsäuren 2064*b*.
- Kast, H. Ueber Atrolactinsäure, Phenylmilchsäure u. Atroglycerinsäure 518*a*.
- Kay, W., Ueb. die Sulfide des Vanadiums 247*a*.
- Kayser, R., Die Einwirkung des Gypsons auf die Bestandtheile des Weins 282*a*; Die alkalischen Erden im Weine 855*a*; Ueb. rosanilinsulfosaures Natron als Weinfärbemittel 1587*b*; Die freien Säuren im Weine u. ihre Bestimmung 2308*b*; Maassanalytische Bestimmung des Kalis im Weine 2709*b*.
- Kebler, E. A., s. Clarke, F. W.
- Kehrer, E. A., und Tollens, B., Umwandlung der Lävulinsäure in normale Valeriansäure 676*a*.
- , E., s. Grote, J. A. von.
- Kekulé, Aug., und Anschütz, R., Ueb. Tanatar's Trioxymaleinsäure 713*a*.
- Kelbe, W., Ueber das Vorkommen eines aromatischen Kohlenwasserstoffs der Reihe  $C_{11}H_{16}$  in der Harzessenz 1240*a*; Ueb. d. Meta-*i*-cymol 2828*b*.
- Keller, E., s. Michler, W.
- Kellner, O., Zur Bestimmung der Eiweissstoffe und der nicht eiweissartigen Stickstoffverbindungen in d. Pflanzen 2709*b*.
- Kerner, E., Ueber die Prüfung des käuflichen schwefelsauren Chinins 230*a*.
- Kessler, F., Zur Geschichte der Anwendung des Kaliumpermanganats in der Maassanalyse 1258*a*.
- Kiepenheuer, L., s. Wallach, O.
- Kiliani, Heinrich, Ueber lactonsauren Kalk 651*a*; Ueb. das Verhalten von Gluconsäure, Zuckersäure, Lactonsäure u. Schleimsäure zu alkalischer Kupferlösung 2529*b*.
- King, s. Bedson.
- Kingzett, Ueber die Oxydation des Phosphors an der Luft und einige Reactionen auf Ozon und Wasserstoffsperoxyd 248*a*; Ueb. d. quantitative Bestimmung von Wasserstoffsperoxyd 1220*a*; Ueb. direkte Bildung von Phenol aus Benzol 2692*b*.
- Kissel, J., Oxydation des Orthotoluidins 1403*a*.
- Kissling, R., Zur Nicotinbestimmung 2429*b*.
- Klein, D., Ueber borwolframsaure Natriumsalze 254*a*; Ueb. borwolframsaures Natrium 360*a*; Ueb. die Lösung des wolframborsauren Cadmiums 1395*a*; Ueb. Natriumwolframborat 1396*a*; Ueber Borwolframsäure und ihre Salze 2412*b*.
- , s. u. Lecarme, R.
- , O., Ueber Wolframate 2578*b*.
- Klemp, G., Zur Jodbestimmung nach Reinige 1419*a*.
- Klinger, H., Zur Frage nach den Affinitätsgrößen d. Kohlenstoffs 783*a*.
- Knapp, Hm. v., Ueb. d. Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf gechlorte Chinone 1233*a*.
- Knublauch, Ueber die Leuchtkraft des Benzols, Toluols, Aethylens und Aethyläthers 240*a*.
- , O., Ueber die Bestimmung des Aethylens und Benzindampfes im Leuchtgas 1163*a*.
- Köhler, K., s. Tiemann, F.
- König, A., Ueb. die Bestimmung der zurückgegangenen Phosphorsäure mittelst Ammoniumcitrat 277*a*.
- , F., Ueb. Gährung der Weinsäure 211*a*; Ueber ein Mittel, die Verbreitung des Schwefelkohlenstoffs im Erdreich zu studiren 1216*a*; Ueber Gährungsprodukte der Weinsäure 1717*b*.
- Koenigs, W., Zur Kenntniss des Chinolins und Lepidins 98*a*; Zur Constitution des Cinchonins 1852*b*.
- Körner, G., u. Bertoni, G., Synthese von zwei neuen Isomeren der Vanillinsäure 847*a*.

- Körner, G., u. Menozzi, A., Umwandlung d. Asparaginsäure in Fumarsäure 2239*b*.
- Kolbe, H., Meine Betheiligung an d. Entwicklung d. theoretischen Chemie 1104*a*.
- Koningk, L. L. de, Neue Reaktion auf Kali 2298*b*.
- , und Thiriart, Ueber phosphorsaure Thonerde 506*a*.
- Konowalow, D., Ueber die Dampfspannung der Flüssigkeitsgemische 2224*b*; Ueb. die Dampfspannungen gemischter Flüssigkeiten 2678*b*.
- Koppe, P., s. Tiemann, F.
- Kossel, A., Ueber die Herkunft des Hypoxanthins in den Organismen 1210*a*; Ueber die Verbreitung des Hypoxanthins im Thier- und Pflanzenreich 2597*b*.
- Krafft, O., s. a. Fittig, R.
- Krakau, A., Zur Kenntniss einiger Chinolinreaktionen 599*a*.
- Kramps, J. M. A., s. Aronstein, L.
- Kratschmer, F., Beiträge zur quantitativen Bestimmung v. Glycogen, Dextrin und Amylum 2312*b*; s. a. Seegen, J.
- Kratzer, J., Studien über Adipocire 2288*b*.
- Kraus, F., Ueber eine Bestimmung der Magnesia im Harn durch Titration 2707*b*.
- Kraut, K., Entzündungen durch Salpetersäure 301*a*; Zur Geschichte d. Tropins 2674*b*.
- , u. Merling, G., Additionsprodukte der Atropasäure 330*a*.
- Krestow, G., s. Markownikoff, V.
- Kretschy, M., Untersuchungen über Kynurensäure 684*a*.
- Krukenberg, C. F. W., Zur Kenntniss des Hämocyanins u. seiner Verbreitung im Thierreiche 113*a*.
- Krusemark, P., Weitere Beiträge zur Kenntniss der Citra- und Mesaconsäure 517*a*.
- Krutwig, J., Einwirk. v. Chlor auf anorganische Silbersalze 304*a*.
- Külz, E., Zur Kenntniss der Maltose 365*a*; Zum Verhalten d. Glycogens in der Leber u. den Muskeln nach dem Tode 367*a*; Ueb. die Natur d. Zuckers in der todtstarren Leber 367*a*; Beiträge zur Lehre v. künstlichem Diabetes 367*a*; Bildet der Muskel selbstständig Glycogen? 368*a*; Kommt Glycogen in d. ersten Anlage des Hühnchens vor? 368*a*; Ueb. eine Versuchsform Bernards, welche die Entstehung d. Glycogens aus Eiweiss beweisen soll 368*a*; Ueb. d. Einfluss angestrenzter Körperbewegung auf d. Glycogengehalt d. Leber 369*a*; Beiträge zur Lehre von der Glycogenbildung in der Leber 369*a*; Bewirkt Injektion von kohlensaurem Natron in die Pfortader Schwund des Leberglycogens? 370*a*; Ueber den Einfluss der Abkühlung auf d. Glycogengehalt der Leber 370*a*; Ueber das Drehungsvermögen d. Glycogens 371*a*; Ueb. den Glycogengehalt der Leber winterschlafender Murmelthiere u. seine Bedeutung für die Abstammung d. Glycogens 371*a*; Bemerkungen zu einer Arbeit Schtscherbakoffs 371*a*; Ueb. eine neue Methode, das Glycogen quantitativ zu bestimmen 374*a*; Ueb. Urochloralsäure u. Urobutylchloralsäure 2291*b*; Beiträge zur Lehre vom künstlichen Diabetes 2292*b*.
- , u. Bornträger, A., Ueber die elementare Zusammensetzung des Glycogens 274*a*; Ueb. die Einwirkung von Mineralsäuren auf Glycogen 274*a*.
- Kuhara, M., Ueb. Phtalimid 1286*a*; s. a. Remsen, J.
- Kunkel, A. J., Ueber das Vorkommen von Eisen nach Blutextravasationen 688*a*.
- Kupfferschläger, Trennung des



- Zinks von Cadmium u. Bestimmung des letztern 1726*b*.  
 Kurbatow, A., s. Beilstein, F.  
 Kutscheroff, M., Eine Bemerkung zur Frage über die Oxydation der Cholsäure 1492*b*; Beobachtungen über Bromvinyl 1532*b*; Ueber eine neue Methode direkter Addition von Wasser (Hydratation) an die Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe 1540*b*.
- L.**
- Laar, C., Ueb. Azophenyldi-*p*-sulfosäure 1928*b*.  
 Lacerda, de, Ueb. die Anwendung des Kaliumpermanganats als Gegenmittel gegen Schlangengift 2293*b*.  
 Lade, A., s. Claus, A.  
 Ladenburg, A., Zur Constitution d. Tropins 227*a*; Versuche zur Synthese von Tropin und dessen Derivaten 1342*a*; Ueb. d. Hyoscin 1870*b*; Die Alkamine 1876*b*; Zerlegung des Tropins 2126*b*. 2403*b*; Die Alkine 2406*b*.  
 Landauer, J., Zur Kenntniss d. Absorptionsspektren 391*a*.  
 Landolt, H., Bemerkungen zu der Abhandlung d. Hrn. Th. Thomsen über Multipla in d. opt. Drehungsvermögen organischer Verbindungen 293*a*; Ueber die Th. Thomsen'schen Gesetze d. multiplen Drehungen 1048*a*; Erwiderung auf eine Notiz des Hrn. Th. Thomsen 1658*b*.  
 Landshoff, L., s. Liebermann, C.  
 Landwehr, H. A., Untersuchungen über das Mucin der Galle und das d. Submaxillärdrüse 2699*b*; Unters. über das Mucin von *Helix pomatia* u. ein neues Kohlehydrat (Achrooglycogen) in der Weinbergschnecke 2842*b*; s. a. Bockendahl, A.  
 Langbein, G., Verwendung d. Broms zur Analyse des Kobalts u. Nickels 1583*b*.  
 Lange, A., s. Liebermann, C.  
 Langer, L., Ueb. die chemische Zusammensetzung des Menschenfettes in verschied. Lebensaltern 2288*b*.  
 Langgaard, A., Beitrag zur Kenntniss der japanischen Belladonna (*Scopolia Japonica*) 686*a*.  
 Larsen, G., Trennung von Kupfer und Zink durch einmalige Fällung mit Schwefelwasserstoff 545*a*.  
 Lasne u. Benker, Ueber den Verlust an Stickoxyden bei d. Schwefelsäurefabrikation 505*a*.  
 Laur, P., Ueber den durch Licht erzeugten elektrischen Strom 2818*b*.  
 Lauterbach, P., Ueb. die Sulfosäure des Binitronaphtols 2028*b*.  
 Lebedinsky, W., Ueb. Allyldi-*i*-propylcarbinol u. die sich aus demselben bildende  $\beta$ -Di-*i*-propyläthylenmilchsäure 257*a*.  
 Lecarme, R., u. Klein, D., Ueber titanwolframsaure Salze 2061*b*.  
 Lechartier, G., Ueber d. Zusammensetzung des Buchweizens 2293*b*.  
 Leeds, A. R., Ueber die Einw. von Untersalpetersäureanhydrid auf organische Körper 482*a*; Ueber die Bildung v. Ozon, Wasserstoffhyperoxyd u. Ammoniumnitrat beim Ozonisiren der Luft durch nassen Phosphor 841*a*; Ueber die Einwirkung von Ozon, nascirendem Sauerstoff und Wasserstoffhyperoxyd auf Benzol 975*a*; Ueber die Einwirkung d. Wasserstoffhyperoxyds auf aromatische Verbindungen 1382*a*; Ueber die Bildung von Ozon beim Erhitzen Sauerstoff abgebender Körper 1706*b*.  
 Leffmann, H., Anal. einiger Geyser-Absätze  
 Lefort, J., Einwirkung der Arsensäure und der Phosphorsäure auf die Natriumsalze der Wolframsäure 2059*b*.  
 Lefranc, s. a. Jungfleisch.  
 Legler, L., Ueber die sogenannte Aether- oder Lampensäure 602*a*.



- Lehmann, A., Ueb. die Bestimmung des Gerbstoffs 2303*b*.  
 —, V., Experimentelle Untersuchungen üb. d. besten Methoden, Blei, Silber u. Quecksilber bei Vergiftungen im thierischen Organismus nachzuweisen 2647*b*.  
 Lehrfeld, Th., Ueber die Einw. v. Ammoniak auf Bibrombernsteinsäure und auf Bibrombernsteinsäureäthylester 1816*b*.  
 Lellmann, s. Hübner, H.  
 Lemoine, G., Studien über die chemische Wirkung des Lichts 2410*b*; Neue, aus Phosphoresquisulfid dargestellte Schwefelsalze 2411*b*.  
 Lepine u. Flavar, Ueber die Ausscheidung von unvollkommen oxydirtom Schwefel bei verschiedenen pathologischen Zuständen der Leber 366*a*.  
 Leppig, O., Alters- resp. Brauchbarkeitsbestimmungen der Hühner-eier 1012*a*.  
 Lescoeur, H., Ueber die Derivate des Chlorcalciums 1392*a*.  
 Lesser, L. v., Einige Bemerkungen zu d. Aufsätze des Hrn. Professor Hoppe-Seyler über die Veränderungen des Bluts bei Verbrennungen 2590*b*.  
 Levallois, A., Ueber die Zuckersubstanz in den Körnern von Soja hispida 2268*b*.  
 Lewes, V., Ueb. Pentathionsäure 990*a*.  
 Lewin, L., Respirationsversuche am schlafenden Menschen 2591*b*.  
 —, u. Rosenthal, O., Das Verhalten des Chrysarobins bei äusserlicher u. innerlicher Anwendung 2700*b*.  
 L'extrait, Ueber eine Verbindung v. Jodoform mit Strychnin 1291*a*.  
 Liborius, P., Untersuchungen über die Wurzel von Rhinacanthus communis 686*a*.  
 Lichtenstein, L., Ueber die Produkte der trocknen Destillation von schleimsaurem Anilin u. Paratoluidin 933*a*; von schleimsauren aromatischen Aminen 2093*b*.  
 Liddle, W. T., s. Smith, W.  
 Lidow, A., Ueb. einen Fall d. Uebergangs der Weinsteinsäure in Traubensäure 2689*b*; Darstellung von Schwefelwasserstoff durch Einwirken v. Oleonaphta auf Schwefel 2712*b*.  
 Lieben, A., Ueb. Verbindungen von Chlorcalcium m. fetten Säuren 513*a*.  
 —, u. Zeisel, S., Ueb. Condensationsprodukte der Aldehyde und ihrer Derivate 514*a*; Reduktion des Butylchlorals 516*a*; Bemerkung über Aldehydecondensationen 932*a*.  
 Liebermann, C., Ueb. die Alkyloxanthranole 452*a*; Ueber  $\beta$ -Naphtochinon verschied. Ursprungs 1310*a*; Ueb. d. Umlagerung des  $\beta$ -Naphtochinonanilids in  $\alpha$ -Naphtochinonanilid 1664*b*; Ueber eine bequeme Darstellungsweise des  $\alpha$ -Naphtochinons 1795*b*.  
 —, u. Landshoff, L., Ueb. die Abkömmlinge des Aethyl-, Amyl- und Methyloxanthranols 455*a*; Ueb. das Verhalt. des Anthracenbiihydrürs u. d. Aethylantrabiihydrürs gegen Salpetersäure 467*a*.  
 —, u. Lange, A., Ueber bleithioglykolsaures Blei 1265*a*.  
 —, u. Mastbaum, H., Nachtrag z. Aeskuletin 475*a*.  
 —, u. Simon, S. E., Ueber Oxyanthranol 1264*a*.  
 —, u. Tobias, G., Ueb. d. Synthese d. Homologen des Anthracens 795*a*.  
 —, u. Walder, Ueb. d. Butyloxanthranol u. s. Derivate 462*a*.  
 Liebmann, A., Synthese d. homologen Phenole 1842*b*.  
 Liebscher, G., Beitrag zur Lupinenkrankheit der Schafe 2701*b*.  
 Limpricht, H., Ueber Azobenzoldisulfosäuren 1356*a*; Ueb. eine aus der Diazoverbindung der Hydrazodisulfobenzolsäure mit Bromwasserstoff entstehende Säure 1359*a*.

- Limbricht, J., Ueb. eine Hydrazo-  
tetrasulfobenzolsäure 1543*b*.
- Lindo, D., Bestimmung des Kalium  
als Platindoppelsalz 2311*b*.
- Link, A., s. Michaëlis, A.
- Lipp, A., Ueb. ein Hydramid d. Fett-  
reihe (Triisobutylidendiamin) 1746*b*.
- Lippmann, E. O. von, Ueber das  
Vork. von Malonsäure in den In-  
krustationen der Verdampfapparate  
1183*a*; Ueb. d. Lävulan, eine neue,  
in der Melasse der Rübenzucker-  
fabriken vorkommende Gummiart  
1509*b*.
- Lischke, G., s. Claus, A.
- List, E., Ueb. den Gehalt d. Weine  
an Schwefelsäure 1586*b*.
- Liversidge, A., Unters. d. Wassers  
eines heissen Quells v. Neu-Britan-  
nien, Unters. eines heissen Quells v.  
d. Fidchi-Inseln 283*a*; Ueber das  
Alkaloid des Piturie-Baumes 1209*a*.
- Ljubawin, N., Einwirk. v. Cyan-  
ammonium auf Aldehyde 1401*a*; Ueb.  
d. Einwirkung v. Cyanammonium auf  
Glyoxal 1713*b*; Ueb. d. Darstellung  
von Glyoxal durch Einwirkung von  
Salpetersäure auf Aldehyd 1713*b*;  
Ueb. die Einwirk. v. Salpetersäure  
auf Aldehyd 2685*b*; Ueber die Ein-  
wirkung von Ammoniumcyanid auf  
Aldehyde 2686*b*.
- Lloyd, J. U., Ueber citronensaures  
Coffein 851*a*; Ueb. das Harz v. Lep-  
tandra virginica 1111*a*; Verhalten  
von Berberin zu Thymol 2588*b*.
- Loe, A., s. Tollens, B.
- Loebisch, W. F., u. Looss, A.,  
Ueb. Glycerinanthogenate 2239*b*.
- Loew, O., Ueb. d. Verhalt. d. China-  
säure zu d. Spaltpilzen 450*a*; Freies  
Fluor im Flusspath v. Wölsendorf  
1144*a*; Zur Frage üb. d. Vorkomm.  
und die Bildungsweise des freien  
Fluors 2141*b*.
- , u. Bokorny, Th., Ueb. d. Aldehyd-  
natur des lebenden Protoplasmas  
2508*b*; Ein chemischer Unterschied  
zwischen lebendigem und todttem  
Protoplasma 2589*b*.
- Löwe, J., Ueber die Gerbsäure der  
Eichenrinde 1209*a*; Notiz z. Aschen-  
bestimmung 1220*a*.
- , R., s. a. Mabery, C. F.
- Löwenthal, J., s. Schmidt, E.
- Löwenthal, J., Zur Gerbstoffbestim-  
mung 549*a*.
- Logos, G., s. Emmerling, A.
- Looss, A., s. Loebisch, W. F.
- Lorenz, C., Ueber Abkömmlinge des  
Piperonals 785*a*.
- Lorin, Fabrikmässige Darstell. kry-  
stallisirbarer Ameisensäure 1709*b*.
- Losanitsch, S. M., Ueb. die Einw.  
von Phenylsenföhl auf die Nitraniline  
2365*b*.
- Lossen, W., Ueber die sogen. Ver-  
schiedenheit der Valenzen eines mehr-  
werthigen Atoms 760*a*.
- Louguinine, W., Ueb. die Verbren-  
nungswärme einiger Alkohole der  
Allylreihe und isomerer Aldehyde  
Ueb. die Verbrennungswärme einig.  
Substanzen der Fettreihe 1098*a*;  
Die Verbrennungswärme d. Heptans  
u. Hexahydrotoluols 2224*b*.
- Louis, D. A., s. Frankland, E.
- Luca, S. de, Ueb. das in d. Castanea  
vesca enthaltene Tannin 2251*b*.
- Lucchi, G. de, Ueb. die Ausdehnung  
d. fest. Natriums d. Wärme 2233*b*.
- Ludwig, E., Ueber die Vertheilung  
des Arsens im thierischen Organis-  
mus nach Einverleibung v. arseniger  
Säure 853*a*.
- Lüttkens, E., Arsenikuntersuchungen  
v. Tapeten 546*a*.
- Lugli, F., Synthese der Naphtyl-  
acrylsäure 2830*b*.
- Lunge, G., Beiträge z. Geschichte d.  
Chlorkalks 361*a*; Zur Reinigung d.  
Naphtalins 1755*b*; Ueber die Best.  
des Stickoxyduls und einige gasana-  
lytische Apparate 2188*b*; Ueber die  
gegenseitige Einwirk. v. schwefliger  
Säure und Stickoxyd, mit od. ohne

- Gegenwart von Sauerstoff 2196*b*;  
Darstellung von reinem Naphtalin  
2250*b*; Bestimmung von Alkalien  
neb. kohlensauen Alkalien und von  
Aetzkalk 2603*b*; Ueber die Gefrier-  
punkte v. Schwefelsäuren verschied.  
Concentration 2649*b*; Gesammt-  
schwefel in d. Soda- und Potasche-  
rohlaugen 2845*b*; Zur Bestimmung  
v. doppelt kohlensauen neben ein-  
fach kohlensauen Alkalien, des Ge-  
samtschwefels i. d. Sodalaugen u.  
d. Ferrocyankaliums in den Soda-  
und Potaschelaugen 2845*b*.
- Lunge, G., u. Hodges, Mittheilungen  
aus d. chem. Gesellschaft in Zürich  
283*a*.
- , u. Schaeppi, Beitrag zur Bildung  
und Const. des Chlorkalks 2680*b*.
- , u. Steinkauler, Th., Ueb. d. in  
den Sequoianadeln enthalt. Körper  
2202*b*.
- Lunin, N., Ueb. d. Bedeut. der an-  
organischen Salze f. die Ernährung  
des Thieres 687*a*.
- Luria, G., s. Birnbaum, K.
- Lustgarten, S., Ueb. einen aus dem  
Glycogen bei der Einwirk. von Sal-  
petersäure entstehenden Salpeter-  
säureester 2273*b*.
- M.**
- Mabery, C. F., Ueber Parajodben-  
zylverbindungen 995*a*; s. a. Hill,  
H. B.
- u. Lloyd, R., Ueber Dijodbrom-  
acrylsäure und Chlorbromacrylsäure  
2070*b*.
- Macagno, J., Das Spectroscop in  
seiner Anwendung zur Untersuchung  
v. Rothwein auf Anilinfarben 1217*a*;  
Ueber das Volumgewicht von  
Schwefelkohlenstoff - Schwefellösung.  
1583*b*; Ueber die Entdeckung von  
Baumwollsamenoil in Olivenoil 1584*b*;  
Ueber die Anwendung des Spec-  
troscops zur Untersuchung des Roth-  
weins auf fremde Farbstoffe 1584*b*;
- Ueber die Taninbestimmung im  
Sumach 2301*b*.
- Munn, C. Mac, Ueber die Farbstoffe  
des menschlichen Urins 1212*a*.
- Magatti, G., Ueber ein Derivat des  
Hydrochinons 70*a*; Ueber die Ein-  
wirkung von Brom auf Naphtalin  
2830*b*; Versuch der Synthese des  
Pyrogallols 2830*b*.
- Mallet, J. W., Ueber einen einfachen  
Apparat zur Bestimmung der spec.  
Wärme fester und flüssiger Körper  
mit kleinen Mengen Material 1014*a*;  
Revision des Atomgewichts von  
Aluminium 1706*b*. Ueber das Mole-  
kulargewicht des Fluorwasserstoffs  
2232*b*.
- Maltschewski, P., s. Sokolow, N.
- Maly, R., und Hinteregger, F.,  
Studien über Caffein und Theobro-  
min. I. Theil 723*a*; II. Theil 893*a*.
- Mann, C., Ein Verfahren zur zweck-  
mässigen Umgestaltung des metalli-  
schen Zinks für chemisch-analytische  
Arbeiten 2427*b*.
- , W., Ueber Methyldeoxybenzoïn  
1645*b*.
- Marchetti, C., Ueb. die Einwirkung  
des Aluminiumchlorids auf Naph-  
talin 2241*b*.
- Markownikoff, W., Ueber die Des-  
aggregation des Zinns 1704*b*; Dichlor-  
hydrin und seine Oxydationsprodukte  
2416*b*.
- u. Kablukow, J., Ueber ein  
Hexylglycerin 1711*b*.
- , V. u. Krestownikoff, G., Ueb.  
Tetralendicarbonsäure 1402*a*.
- Marsden, R. S., Ueber eine neue  
Theorie der Umwandlung von Stab-  
eisen in Stahl durch den Cemen-  
tirungsprocess 1193*a*.
- Mastbaum, H., s. Liebermann, C.
- Mater, J. A. v., s. a. Schoon-  
maker, W. D.
- Maumené, E. J., Ueber die Ein-  
wirkung frisch erhitzter Schwefel-  
säure auf Oele 993*a*; Ueber ein

- neues Mittel zur Analyse von Oelen 1016*a*; Ueber die Zersetzung des Cyanquecksilbers und Cyansilbers 1703*b*; Einwirkung der Salpetersäure auf Metalle 1703*b*. Deux faits relatifs au décilène (essence de térébenthine) 2254*b*.
- Mauro, F., Ueber Natriumammoniumtrimolybdat 1379*a*.
- u. Danesi, L., Neue Methode der volumetrischen Bestimmung der Molybdänsäure 2302*b*.
- Mauthner, J. u. Suida, W., Ueber gebromte Propionsäuren und Acrylsäuren 996*a*; Erwiderung auf die Notiz des Hrn. H. B. Hill, betr. eine Di- und Tribromacrylsäure 1894*b*.
- May, O., s. Claus, A.
- Mazzara, E., Ueber die Einwirkung von Benzylchlorid und Zink auf natürliches Thymol 2834*b*.
- Meanwell, C. M., s. Mills, E. J.
- Meinig, v., Ueber den Einfluss diastatischer Fermente auf Stärke, Dextrin und Maltose 1211*a*.
- Meldola, R., Ueber eine neue Klasse von Phenolfarbstoffen 532*a*; Nitroso- $\beta$ -naphtholsulfosäure 532*a*; Ueb. die Einwirkung des Benzylchlorids auf Diphenylamin 1385*a*.
- Melikoff,  $\beta$ -Jodmilchsäure 937*a*.
- Melsens, Ammoniumbicarbonat 2413*b*.
- Mendelejeff, D., Destillation von Flüssigkeitsgemengen 1417*a*.
- Mendelejew, D., Mittheilungen 2821*b*.
- Menke, s. Alder-Wright.
- Menozi, A., s. a. Körner, G.
- Menschutkin, N., Ueber die Aetherificirung einiger mehrbasischen Säuren 2630*b*; Versuch einer Bestimmung des Reaktionswerthes der Componenten der Alkohole 2818*b*.
- Merling, G., Ueber Tropin 1829; Ueb. Additionsprodukte der Atropasäure 2585*b*; s. a. Kraut, K.
- Merres, P., Beständigkeit des Calomels in Arzneimischungen 694*a*.
- Merz, V. u. Weith, W., Ueber die Aetherificirung der Phenole 187*a*; Ueber Amalgamo 1438*b*; Ueber die Darstellung von Aminen aus Phenolen u. Alkoholen 2343*b*.
- Messerschmidt, A., Ueb. die Allylessigsäure u. das Valerolacton 2260*b*.
- Meulen, H. G. L. van der, siehe Mulder, E.
- Meyer, A., s. Musculus, F.
- , C. G., s. Post, J.
- , F., s. Crafts, J. M.
- , L., Verdampfung ohne Schmelzung 718*a*; Die Kost in der städtischen Frauen-Siechenanstalt 1579*b*.
- u. Schumann, O., Ueber Transpiration von Dämpfen 593*a*.
- , P. J., Ueber die Bildung von substituirten Diglycolamidsäuren bei der Darstellung von *p*-Toluy- u. Phenylglycocoll 1323*a*; Ueber die Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf gechlorte Essigsäuren, und über Dichlor- u. Monochlorthiacetsäureäther 1507*b*; Ueber eine zweite (Ortho-) Phenylsulfohydantoinsäure 1659*b*.
- , R., Notiz über Darstellung und Eigenschaften des Benzylalkohols 2394*b*.
- , R. u. Boner, H., Oxydation der Isocymolsulfosäure durch Kaliumpermanganat 1135*a*; Hydroxylierung durch direkte Oxydation 2391*b*.
- , s. a. Gabriel, S.
- , V., Ueber die Dampfdichten der Halogene 1453*b*.
- , u. Constam, E. J., Ueb. Aethylazanzolensäure (Nitroso-Azoäthan) 1455*b*.
- , u. Treadwell, F. P., Ueber eine neue Reihe flüchtiger organischer Basen 1150*a*.
- Michael, A., Ueber die Einwirkung von aromatischen Oxysäuren auf Phenole 657*a*. Ueber die Synthese des Methylarbutins 2097*b*; Zur Kenntniss des Paraconiins 2105*b*.

- Michael, A., u. Gundelach, C., Vorläufige Notiz über die Synthese des Methylconiins u. die Constitution des Coniins 1110*a*.
- u. Norton, M., Ueb.  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Monobromcrotonsäure 1202*a*.
- Michaëlis, A., u. Panek, Cl., Ueb. Benzophosphinsäure 405*a*.
- , u. Becker, P., Versuche zur Darstellung von Boroxytrichlorid 914*a*.
- , u. Link, A., Ueb. die Constitution der Phosphonium- u. Arsoniumverbindungen 1564*b*.
- , u. Schulte, C., Ueber Arsenobenzol 912*a*.
- Miehler, W., und Pattinson, S., Zur Kenntniss der Diphenyl- und Ditolylverbindungen 2161*b*.
- , u. Sampaio, A., Zur Kenntniss der Diamido- u. Ditolylverbindungen 2167*b*.
- , u. Sampaio, A., Zur Kenntniss d. Diamidoditolyverbindungen 2167*b*.
- , u. Walder, H., Ueb. eine neue Bildungsweise des Carbotriphenylamins 2174*b*; Vermischte Notizen zur Kenntniss des Dimethylanilins 2175*b*.
- , u. Zimmermann, A., Ueb. substituirte Harnstoffe 2177*b*.
- , u. Sarauw, A., Ueber Methylphenylamidobenzoësäure 2180*b*.
- , u. Keller, E., Ueber mehrfach substituirte Harnstoffe 2181*b*.
- Miller, N., s. Japp, F.
- , O., Ueber Naphtochinone 1600*a*; Ueb. einige Phtalsäurederivate 2265*b*.
- , W. von, s. a. Doebner, O. s. a. Hofmann, A. W.
- Mills, E. J., Best. des Gehalts an festen Stoffen im Trinkwasser 2423*b*.
- , u. Meanwell, C. W., Ueb. die Einwirkung von Oxyden auf Salze 2683*b*.
- Miquel, P., u. Benoist, L., Ueber die Conservirung der veränderlichsten thierischen u. pflanzlichen Säften auf kaltem Wege 1572*b*.
- Mixter, G. W., Ueber Sauer's Methode der Schwefelbestimmung und einige Abänderungen ders. 1008*a*; Synth. von Wasser als Vorlesungsexperiment 1121*a*; Bestimmung des Schwefels im Leuchtgas durch Verbrennung in Sauerstoff 1121*a*; Ueb. die Dampfdichte einiger Ammonium- u. Ammoniakverbindungen 1192*a*.
- Möhlau, R., Ueber die Einw. prim. aromatischer Aminbasen auf Acetophenonbromid 171*a*.
- Moissan, H., Ueber Darstellung und Eigenschaften des Chromchlorürs u. d. Chromoxydulsulfats 1102*a*; Ueb. Chrombromür und Jodür und oxalsaures Chromoxydul 1282*a*.
- Moitessier, A., Dissociation d. Ammoniumcarbonats 2819*b*.
- Moore, Th., Trennung des Eisens v. Nickel u. Kobalt 2311*b*.
- Morelle, E., Ueber ein neues Kohlehydrat 2694*b*.
- Morgan, Th. M., Ueber die Einwirkung der Stickstoffoxyde auf Glas 2824*b*.
- Morgen, A., Ueb. die Brauchbarkeit d. Azotometers für agrikulturchem. Untersuchungen 276*a*.
- Morin, H., Ueb. das ätherische Oel v. Licari Kanali 1290*a*.
- Moritz, E., Isobutyryl- u. Butyrylameisensäure 523*a*.
- Moriya, M., Ueb. Menthol od. Pfeffermünzcampher 1110*b*.
- Morley, E. W., Methode für genaue u. rasche Analyse v. Luft 2846*b*.
- Morse, H. N., Ueb. die Bestimmung des Baryums als Chromat 1217*a*; Best. v. Chrom in Chromeisenstein 1727*b*.
- Moutard-Martin, s. Richet, Ch.
- Mühlhäuser, O., Ueb. Orthoanisidin u. Amidodimethylhydrochinon 1568*b*.
- Müller-Erbach, W., Die Verhältnisse bei der Bildung u. Umsetzung mit den dabei entwickelten Wärmemengen 217*a*; Vergleichende

- Beobachtungen über den Unterschied in d. Spannkraft d. Wasserdampfes bei verschiedenen hygroskopischen Substanzen 1093*a*.
- Müller-Erzbach, W., Ueb. die bei der Bildung von Haloidsalzen beobachtete Contraction im Vergleich mit der Bildungswärme derselben 2043*b*; Die nach dem Grundsatz der kleinsten Raumerfüllung abgeleitete chemische Verwandtschaft des Fluors zu den Metallen 2212*b*.
- , F. C. G., Ueber den Wasserstoff- und Stickstoffgehalt im Eisen und Stahl 6*a*.
- , R., Ueber Methyläthyllessigsäure u. Oxymyristinsäure im ätherischen Oel der Früchte von *Angelica Archangelica* L. 2476*b*.
- , W. H. M., s. Tiemann, F.
- Müntz, A., u. Aubin, E., Ueber d. Menge der in der Luft enthaltenen Kohlensäure 1561*b*; Ueb. den Kohlensäuregehalt der höheren Luftschichten 2846*b*.
- Münzel, Eine empirische Prüfungsweise der Butter durch die Bestimmung des Erstarrungspunktes d. in Alkohol aufgelösten Butter 1124*a*.
- Muir, M. P., Hoffmeister, G. B., u. Robbs, C. E., Ueb. Wismuth u. Wismuthverbindungen 358*a*; Ueber die Halogenverbindungen des Wismuths 360*a*.
- Mulder, E., Einwirkung von Brom auf Uramil 1060*a*.
- , Meulen, H. G. L. van der, Ueb. die Einwirkung von Zinkäthyl auf Weinsäureäthyl 918*a*.
- Munk, J., Zur Kenntniss der Bedeutung des Fettes und seiner Componenten für den Stoffwechsel 117*a*.
- Muntz, A., Ueber das Vorhandensein v. Alkohol im Boden, in d. Wässern und in der Atmosphäre 854*a*.
- Masculus, F., u. Meyer, A., Ueber die Umwandlung von Glycose in Dextrin 850*a*.
- Muter, Eine indirekte volumetrische Glycerinbestimmung 1011*a*.
- Mylius, E., Ueb. die colorimetrische Bestimmung d. Morphins im Opium mit Hilfe von Jodsäure 1122*a*; Referate 150*a*; 247*a*, 354*a*, 496*a*, 669*a*, 835*a*, 989*a*, 1097*a*, 1189*a*, 1273*a*, 1387*a*, 1553*a*, 1696*b*, 2042*b*, 2219*b*, 2410*b*, 2578*b*, 2676*b*, 2818*b*.
- N.
- Napier, J., Ueber die Wirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Blei bei gewöhnlicher Temperatur 121*a*.
- Nasini, R., Ueber das spezifische Drehungsvermögen des Parasantonids 1512*b*.
- Nencki, M., Zur Gesch. der Oxidationen i. Thierkörper 272*a*; Berichtigung 1144*a*.
- , u. Sieber, N., Ueb. die Verbindungen der ein- und zweibasischen Fettsäuren mit Phenolen 677*a*, 1566*b*.
- , u. W. Schmid, Ueber denselben Gegenstand 1567*b*.
- Nessler, J., Ueb. Prüfung gebrannter Wässer u. üb. Kupfergehalt derselben 2422*b*.
- Nevile, R. H. C., u. Winther, A., Ueb. d. Stellung d. Nitrogruppe in bei Nitrirung von Dibromtoluolen sich bildenden Nitrodibromtoluolen, sowie üb. einige andere Derivate d. Toluols u. der Toluidine 417*a*.
- Newburg, Ueb. die Darstellung des Crotonaldehyds 516*a*.
- Nickels, B., Ueber die Entfernung von Schwefelkohlenstoff aus Handelsbenzol durch alkoholisches Kali 1583*b*.
- Niederstadt, B. C., Johnston's flüssiges Ochsenfleisch 1013*a*.
- Nies, F., u. Winkelmann, A., Ueb. Volumänderungen einiger Metalle beim Schmelzen 1558*b*.
- Nilson, L. F., u. Pettersson, Ueb. die wichtigsten Eigenschaften des

- Berylliums 249*a*; Ueb. die Molekularwärme u. die Molekularvolumina der seltenen Erden u. ihrer Sulfate 354*a*.
- Noël, G., Einwirkung des Lichts auf Bromsilber 1392*a*.
- Nölting, E., u. Salis, E., Ueb. Nitroderivate der Kresole 986*a*.
- Norton, M., s. Michaël, A.
- Nothnagel, H., Bacillus Amylobacter im Darminhalte 1291*a*.
- Nowack, J., s. Seegen, J.
- O.**
- Oeconomides, S., Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Isobutylchlorid 1201*a*; Darstellung von Isobutylacetal 1201*a*; Ueb. die Einw. v. Ammoniak auf Isobutylidenchlorid 1568*b*; Nebenprodukt bei der Herstellung v. Isobutylacetal 2580*b*; Einwirkung von Salzsäuregas auf Isobutylaldehyd 2581*b*; s. a. Hanriot.
- Ogier, J., Ueber die Bromüre und Jodüre des Phosphors 500*a*; Ueber Chlorüre, Bromüre und Jodüre des Schwefels 1276*a*; s. a. Berthelot.
- Oglialoro, A., Synthese d. Oxyphe-nylzimmtsäure 110*a*.
- Orlowsky, A., Untersuchungen über die Affinität des Schwefels u. Selen zu den Metallen 2823*b*; Eine neue Methode der Entdeckung des Cadmiums in Gegenwart von Kupfer 2844*b*.
- Oser, J., u. Kalmann, W., Ueber ein neues Derivat der Gallussäure und dessen Anwendung zur Bestimmung der gebundenen Kohlensäure 684*a*.
- Ost, H., Die Verbindungen der Metakonsäuregruppe 1407*a*.
- Ostermaier, H., s. Friedländer, P.
- Ostwald, W., Chemische Affinitätsbestimmungen 670*a*. 1557*b*.
- Otto, R., Ein einfaches Rückschlagventil für Wasserstrahlluftpumpen 119*a*; s. a. Beckurts, H.
- Otto, E., u. Beckurts, H., Chem. Unters. der Hroswithaquelle u. Wilhelmsquelle des Herzog-Ludolfbades bei Gandersheim 692*a*.
- Oudemans, A. C., Untersuchungen über Conchinamin 2248*b*.
- Owens, M. E., s. Clarke, F. W.
- P.**
- Panek, Cl., s. Michaelis.
- Papasogli, G., Einw. der Kohlensäure auf Jodkalium und auf ozonempfindliches Papier 2303*b*; s. a. Bartoli, A.
- Pape, C., Ueber Siliciumpropylverbindungen 1872*b*.
- Parcus, Eug., Ueber einige neue Gehirnstoffe 2839*b*.
- Parmentier, F., Ueber Silikomolybdate 1561*b*.
- Parsons, A. B., Analyse v. Damiana 1113*a*.
- Passavant, L., Ueb. die spezifische Wärme des Chlorals 835*a*.
- Paternò, E., Ueb. einige organische Fluorverbindungen 1208*a*; Zur Geschichte d. Perkin'schen Reaktion 2120*b*.
- , u. Canzoneri, F., Unters. zum Zweck der Synthese des Thymols 1288*a*.
- , u. Oglialoro, A., Unters. u. Betrachtungen über die chem. Natur des Pikrotoxins 539*a*.
- , u. Scichilone, Ueber die Synth. der aromatischen Aldehyde mittels Chromylchlorid 525*a*.
- Pattinson, S., s. Michler, W.
- Pawlowski, Br., Einfache Methode der Siedepunktsbestimmungen 88*a*.
- Pawlinow, A., Ueb. die Darstellung d. Trimethylphenylammoniumjodids 2074*b*.
- Pechmann, H., Frhr. von, Ueb. die Verbindungen der Orthobenzoylbenzoësäure mit Phenolen 1859*b*; Condensation d. Orthobenzoylbenzoësäure m. aromat. Kohlenwasserstoffen 1865*b*.



- Pellet, H., u. Grobert, J. de, Colorimetrische Bestimmung der Salicylsäure in Nahrungsmitteln 2315*b*.
- Pellieux, J., s. a. Allary, E.
- , u. Allary, E., Nachtrag zu einem jodometrischen Verfahren 372*a*.
- Perger, H. v., Ueb. die Bildung v. Dihydroanthranol u. Anthracen aus Anthrachinon 533*a*.
- Perkin, W. H., Ueber die isomeren Säuren, welche aus dem Cumarin u. den Aethern d. salicyligen Säure erhalten werden 2276*b*; Ueber Citracon- u. Mesaconsäureäther u. üb. Malein- u. Fumarsäure 2540*b*.
- , u. Hodgkinson, W. R., Ueber die Einw. v. Benzylchlorid auf Phenylacetat 261*a*.
- Perkins, Ueber die Bestimmung der Nitrate im Flusswasser 1586*b*.
- Peroni, G., s. Schiaparelli, C.
- Perrot, E., Best. der Phosphorsäure dch. titrirte Flüssigkeiten 2420*b*.
- Petersen, Th., Ueber d. Tripolith 2361*b*.
- Petri, W., Beiträge zur Kenntniss der Itaconsäure, Mesaconsäure und Citraconsäure 1634*b*.
- Pettenkofer, M., u. Voit, C., Zur Frage der Ausscheidung gasförmigen Stickstoffs aus d. Thierkörper 1006*a*.
- Petersson, O., Die obere Temperaturgrenze des gewöhl. Eises 1369*a*; s. Nilson, L. F.
- Petuchow, Desoxydation d. Kohlensäure durch Schwefel 1707*b*.
- Pfeifer, F., Ueber die Elektrolyse von Antimonchlorurlösungen u. üb. das explosive Antimon 2681*b*.
- Phillips, S. E., Die Constitution d. Amido-, Azo- u. Diazoverbindungen 112*a*.
- Philipp, J., s. Bamberger, E.
- Phipson, Ueber das Vorkommen v. Kupfer in Natriumsulfatkrystallen 119*a*. Ueber die Existenz eines neuen metallischen Elementes, des Actiniums, im Zink des Handels 2226*b*.
- Piccini, A., Trennung u. Best. der salpetrigen u. Salpetersäure 2420*b*.
- Pickering, S. U., Die Entdeckung v. Stärke u. Dextrin 378*a*; Ueber die basischen Sulfate des Eisens 511*a*; Beobachtungen an d. Oxyden des Mangans 1398*a*; Ueb. die Sulfide des Kupfers 2227*b*.
- Pictet, A., Ueberführung der Fumarsäure in Maleinsäure 2648*b*.
- Pinner, A., Die Condensation des Acetons 1070*a*; Einw. von Natrium und Kohlensäure auf Allylchlorid 1081*a*; Ueber die Einwirkung von Salzsäuregas auf Senföle u. Rhodanäther bei Gegenwart von absolutem Alkohol 1082*a*.
- Pisani, F., Ueber ein Bleikupfervanadat von Laurium 1561*b*.
- Pitkin, L., Isomorphe Salze u. fraktionirte Krystallisation 1706*b*.
- Pizzi, A., Untersuchungen des Weins auf Campecheholz 1217*a*.
- Pizzighelli, G., s. Eder, J. M.
- Plimpton, R. T., Ueber ein optisch aktives Amylamin 843*a*; Ueber die secundären u. tertiären Amylamine, welche vom aktiven Gährungsamylalkohol sich herleiten 1201*a*; Ueb. die Einw. v. tertiären Aminen auf Acetyldibromür 1812*b*.
- Plöchl, J., Zur Einw. v. Blausäure auf Hydrobenzamid 1139*a*.
- Plöschl, J., Ueber aromatische Hydroxy- und Amidosäuren 1316*a*.
- Poehl, A., Zur Lehre vom Pepton 1355*a*.
- Poleck, T., s. Biefel, R.
- Polstorff, K., Ueber einige Derivate des Morphins 256*a*.
- Pomey, E., Ueb. die Phosphorplatinverbindungen 1105*a*.
- Porro, B., Ueb. ununterbrochene Destillation gemischter Flüssigkeiten 2302*b*.
- Porumbaru, Ueb. Kobaltamine 107*a*. 2233*b*.



- Posen, E., Ueber einige Abkömmlinge des Umbelliferons 2744 *b*.
- Post, J., Ueber die freiwillige Oxydation des Manganhydroxyduls mit besonderer Rücksicht auf das Brausteinregenerationsverfahren v. Weldon 2061 *b*.
- , u. Meyer, Chr. G., Ueber Metachlornitro- u. Metachloramidobenzolsulfosäuren 1605 *b*.
- Potilitzin, A., Ueber die Gesetze d. doppelten Zersetzungen 2044 *b*; Bemerkung zu Beketow's Abhandlung über die gegenseitige Verdrängung der Halogene 2053 *b*.
- Pouchet, G., Ueb. eine Methode zur völligen Zerstörung organischer Substanz bei der Untersuchung auf giftige Mineralsubstanzen 545 *a*.
- Precht, H., Bestimmung des Kaliumsulfats im Kainit 693 *a*.
- , u. Wittjen, B., Löslichkeit von Gemischen der Salze der Alkalien und alkalischen Erden bei verschiedener Temperatur 1667 *b*; Ueb. das Vorkommen u. die Bildung des Kieserits 2131 *b*; Beiträge z. Kenntniss d. Boracits 2134 *b*; Krugit, ein neues, dem Polyhalit ähnlich zusammengesetztes Mineral 2138 *b*.
- Prescott, A. B., Bestimmung d. Alkaloide durch Kaliumquecksilberjodid 1421 *a*.
- Preusse, C., Zur Kenntniss d. Oxydationen aromatischer Substanzen im Thierkörper 687 *a*; s. a. Baumann, E.
- Prevost, E. W., Ueb. die Einwirkung d. Humussäure auf atmosphärischen Stickstoff 2296 *b*; Ueb. den Einfluss, welchen d. Wachsthum v. Pflanzen auf die Menge der festen Bestandtheile ausübt, die einem Boden dch. das Regenwasser entzogen werden 2708 *b*.
- Priest, R., s. Tiemann, F.,
- Przybytek, S., Die Oxydationsprodukte des Erythrits 1202 *a*; Versuche über die Oxydation d. Glycerins durch Salpetersäure 2071 *b*; Ueb. das Dichlorhydrin des Erythrits 2072 *b*.
- Purdie, T., Ueb. die Einwirkung v. Natriumalkoholaten auf Fumarsäureäther 2238 *b*; Synthese von  $\alpha$ -Isoheptan 2685 *b*.
- Q.**
- Quinquaud, E., Harnstoffbestimmung mittelst titrirter Lösung von Natriumhypobromit 2304 *b*.
- R.**
- Raabe, A., Trichloressigsäure als empfindlichstes Reagens auf Eiweiss im Harn 2312 *b*.
- Radenhausen, P., Die Frauenmilch 366 *a*, 2597 *b*.
- Rafalski, A., Dipropyloxalsäure 2068 *b*.
- Ramann, E., Die Passivität d. Eisens 1430 *b*; Zersetzbarkeit des Wassers durch metallisches Eisen 1453 *b*.
- Rammelsberg, C., Ueb. einige neue Produkte d. Sodafabrikation 509 *a*; Reduktion der Vanadinsäure auf nassem Wege 989 *a*; Ueb. Form u. Zusammensetzung der Strychninsulfate 1231 *a*; Experimentelle Grundlagen zur Theorie d. Amalgamation 1563 *b*.
- Ramsay, W., Ueber den kritischen Punkt 1101 *a*; Ueber das Atomvolum des Stickstoffs 1191 *a*; Ueb. d. Volumina einiger Verbindungen der Benzol-, Naphtalin-, Anthracen- u. Phenanthrenreihe 1191 *a*.
- Raoult, F. M., Ueber d. Einwirkung der Kohlensäure auf gebrannten Kalk 504 *a*; Einwirk. der Kohlensäure auf Baryt und Strontian 1391 *a*; Ueb. die basischen Calciumcarbonate 2059 *b*.
- Rathke, B., Ueb. Derivate u. Constitution des Schwefelharnstoffs 1774 *b*.
- Rau, M., Ueb. Benzolon u. Benzostilbin 443 *a*.

- Raumer, E. von, Zur Phosphorsäurebestimmung in Körneraschen 2297*b*.
- Rautenberg, P., s. Claus, A.
- Reboul, E., Untersuchungen üb. die tertiären Monamine: Einwirkung von Triäthylamin auf gebromte Propylene 1714*b*; Einwirkung der Hitze auf Allyltriäthylammoniumbromid 2070*b*; Einwirkung des Triäthylamins auf die sekundären und tertiären Alkylhaloide 2240*b*; Einwirk. von Triäthylamin a. Epichlorhydrin: Oxalyltriäthyl-Ammoniumverbindungen 2269*b*.
- Rebuffat, O., Ueber zimmtsauren Baryt u. zimmtsauren Kalk 1208*a*.
- Rechenberg, von, Gehalt d. thierischen und Pflanzenfette an freien Fettsäuren 2216*b*.
- Reibstein, T., Ueb. die Komensäure 2692*b*.
- Reichardt, E., Chemische Untersuchung der Mutterlauge der Saline Allendorf a./W. 1013*a*; Schädliche Wirkung des Röstwassers von Flachs und Hanf für die Fischzucht 2287*b*; Nachweis einer Vergiftung mit Blausäure nach längerer Zeit 2421*b*; Liquor Stibii chlorati 2824*b*.
- Reichelt, F., Bestimmung d. Arsens als Magnesiumpyroarseniat 279*a*.
- Reimer, C. L., Ueb. d. Einwirkung von Brom auf Benzylcyanid 1797*b*; Zwei isomere Dibenzylcarbonsäuren 1802*b*.
- Reingruber, Fr., Ueb. die zwischen Naphtalin und dem Acenaphten siedenden Steinkohlentheeröle 847*a*.
- Reinhardt, H., u. Ihle, R., Ein neues Verfahren d. elektrolytischen Bestimmung d. Zinks 2311*b*.
- Reinitzer, B., Ueb. eine feste Verbindung v. Bor m. Wasserstoff 510*a*; Ueb. die Existenz des Phosphorigsäureanhydrids 1884*b*.
- Reinke, J., Ueb. aldehydartige Substanzen in chlorophyllhaltigen Pflanzenzellen 2144*b*.
- Reinke, J., u. Rodowald, H., Ueb. Paracholesterin aus Aethalium septicum 1574*b*.
- Reinsch, H., Ueber die Erkennung u. Unterscheid. der Kiesel-, Thon- und Beryllerde, der Borsäure, der Alkalien u. einiger Metalle durch das Mikroskop 2325*b*.
- Reis, M. A. von, Ueb. d. Benutzung einiger oxalsaurer Salze in der Analyse 1172*a*; Die spezifische Wärme flüssiger organischer Verbindungen u. deren Beziehung zum Molekulargewicht 2042*b*; s. a. Classen, A., —, s. a. Halberstadt, W.
- Remont, A., Einwirkung d. Flamme auf Platin 1394*a*.
- Romson, J., Ueb. d. Verhalten fein vertheilten Eisens gegen Stickstoff 1562*b*; Chemische Wirkung im magnetischen Felde 2222*b*; s. a. Coale, R. S.; s. a. Hall, L.
- , u. Burney, W., Ueber Sulfoterephtalsäure 993*a*.
- , u. Kuhara, M., Sulfoterephtalsäure 1001*a*.
- Renard, A., Electrolyse des Toluols 1206*a*; Ueber die Destillationsprodukte des Colophoniums 1208*a*; Ueb. d. Harzessenz 2583*b*.
- Rennie, E., Ein neues Chininderivat 2692*b*. Ueber Kauri-Gummi v. Neuseeland 1719*b*; s. a. Wright, A.
- Riban, J., Ein neues Eudiometer 1418*a*.
- Ricciardi, L., u. Speciale, S., Ueb. d. Basalte Siciliens 2824*b*.
- Richard, A., u. Bertrand, A., Platincyanmagnesiumkalium 108*a*.
- Richert, Ch., u. Bouchardat, G., Ueber die gechlorten Derivate des Strychnins 110*a*.
- , u. Montard-Martin, Physiologische Wirkung des Harnstoffs u. d. Ammoniaksalze 1723*b*.

- Richter, M., Neue titrimetrische Bestimmung der Chromsäure in einfach chromsauren Alkalien 2706*b*.
- , R., Einwirk. v. Phosphoroxchlorid auf neutrales und basisches salicylsaures Natron u. Kali 994*a*.
- Riemsdyk, A. D. van, Näheres üb. das Blicken d. Goldes 695*a*.
- Rimington, F. M., Eine neue Methode f. d. Untersuchung d. Kaffees 380*a*.
- Ritthausen, H., Krystallinische Eiweisskörper aus verschied. Oelsamen 1416*a*; Ueb. Vicin und eine zweite stickstoffreiche Substanz d. Wicken-samen, Convicin 2284*b*; Ueb. d. Einwirkung von Salzlösungen auf Conglutin und Legumin 2285*b*; Ueber d. Eiweisskörper d. Oelsamen 2588*b*; Ueb. Verbreitung der Myronsäure in den Samen von Brassica Napus und Rapa 2588*b*.
- Robbs, C. E., s. Muir, M. P.
- Rodewald, H., s. Reinke, J.
- Rodwell, G. F., Ueber den Einfluss d. Wärme auf das Chlorid, Bromid u. Jodid d. Silbers u. einige Chlorobromjodide desselben 1190*a*; Ueber die Ausdehnungscoefficienten v. Jodblei u. einer Verbindung des Jodbleis mit Jodsilber. 1190*a*.
- Rödiger, W., Nachweis von Harz in neutralen Fetten und fetten Oelen 2311*b*.
- Röhmann, F., Ueber saure Harn-gährung 1114*a*; Ueber d. Ausscheidung von Salpetersäure und salpetriger Säure 1576*b*; 2596*b*.
- Röhre, R., s. Claus, A.
- Roemer, H., Ueber Desoxyalizarin 1259*a*.
- Romanese, B. o. R., Proprietà termiche notevoli di alcuni joduri doppi 2233*b*.
- Romburgh, P. van, Ueb. Produkte d. Einwirkung von Phosphor-pentachlorid auf Acrolein 1399*a*; Ueber Glycerindiformine 2827*b*.
- Roozeboom, H. W. B., Notiz über tertiäres Butylbromür 2396*b*; Ueber Ammoniumtribromid 2398*b*.
- Roscoe, H. E., Notiz über Protagon 2695*b*.
- Rosenfeld, M., Vorlesungsversuche: Gewichtsveränderung der Körper b. chemischen Processen 2102*b*; Verbrennung von Ammoniak in Sauerstoff 2103*b*; (Vorlesungsversuche) Synthese d. Wassers 2104*b*.
- Rosenstiehl, A., Ueber d. Existenz d. drei Rosaniline 108*a*.
- Rosenthal, O., s. Lewin, L.
- Roser, L., Synthese v. Ketonsäuren 940*a*.
- Roser, L., Synthese von Ketonsäuren. Ueber die Paratolylcarbonsäure 1750*b*.
- Rossi, F., Ueber die Bestimmung der Phosphorsäure im Fischguano 2305*b*.
- Roth, C. F., Ueber Hexamethyl-trimethyldiaminbromür 1351*a*.
- Rousselot, A., Bestimmung des Kaliums in Kalisalzen und Kalidüngern 2599*b*.
- Roux, E., Ueber eine Zellenhufe, welche kein invertirendes Ferment absondert 1212*a*; Schnelle Bestimmung des Bleis in Zinn, welches zum Verzinnen dient 1726*b*.
- Rowland, W. L., s. Sadtler, S. P.
- Rubner, M., Bemerkung zu der Notiz von S. Darby: Ueber das Fluid Meat 2286*b*; Ueber die Ausnutzung der Erbsen im Darmkanal des Menschen 2290*b*.
- Rügheimer, L., Ueber Phenylbernsteinsäure 428*a*; Ueber Aethyl-atrolactinsäure 446*a*.
- Ruffle, J., Ueber die Bestimmung von Stickstoff durch Verbrennung einschliesslich der Nitroverbindungen 1119*a*.
- Ruhemann, S., Derivate des *m*-Phenylendiamins und *o-p*-Toluyldiamins 2651*b*.

- Russel, W. J., Ueber die Absorptionsspectra der Kobaltsalze 503a.
- Ruysson, F. u. Varenne, E., Ueb. die Löslichkeit des Chlorsilbers in Salzsäure bei Gegenwart von Wasser oder wenig löslicher Chlormetalle 836a.
- Ruyssen, F. u. Varenne, E., Ueb. die Löslichkeit des Quecksilberbromürs in Salzsäure 1393a; Einfluss der Concentration der Salzsäure auf die Löslichkeit von Chlorsilber 2060b.
- S.
- Sabatier, M., Thermische Untersuchungen über die Schwefeläure 499a.
- , P., Ueber die Chlorverbindungen des Eisens 2043b.
- Sachsse, R., Beiträge zur Kenntniss des Chlorophylls 1117a; 1417a.
- Sadtler, S. P. u. Rowland, W. L., Vorläufige Notiz über einen neuen Pflanzenfarbstoff 1289a.
- Saint-Martin, L. de, Bestimmung der Trockenrückstände im Wein 2314b.
- Salis, E., s. Nölting, E.
- Sakurai, J., Organometalle mit zweierwerthigen Kohlenwasserstoffradikalen 2684b.
- Salkowski, E., Ueber die Wirksamkeit erhitzter Fermente, den Begriff des Peptons und die Hemialbuminose Kühne's 114a; Chemische Untersuchung von Leber und Milz in einem Fall von lionaler Leukämie 116a; Die quantitative Bestimmung der Chloride im Harn 1295a; Ueb. die Bestimmung der Chloride im Harn 2602b.
- Salomon, F., Das Alkoholacetometer, ein Instrument zur Bestimmung des Alkohols im Essig und über die Kontrolle in den Essigstuben 376a; Analytische Bestimmung der Stärke 2421b; Ueber das specifische Gewicht, das Reduktionsvermögen und das optische Verhalten der wässrigen Traubenzuckerlösungen 2710b.
- Salomon, G., Ueb. d. Bild. v. Xanthinkörpern in keimenden Pflanzen 2696b.
- Salvioli, G., Die gerinnbaren Eiweissstoffe im Blutserum und in der Lymphe des Hundes 2696b.
- Salzer, T., Ueber die Nessler'sche Ammoniakreaktion 1420a.
- Sampaio, A., s. Michler, W.
- Sander, J., Ueber die Löslichkeit des Syntonins 2698b.
- Sarauw, A., Einwirkung von Phosgen auf Diazoamidkörper 2442b; s. a. Michler, W.
- , E., Ueber Dibromhydrochinon 2539b; Untersuchungen über das Benzolchinon und einige Derivate desselben 2584b.
- Sarley, F., s. Senhofer, C.
- Sarrau u. Vieille, Ueber die Bildungswärme der Explosionstoffe 2220b; Experimentaluntersuchungen über die Zersetzung des Kaliumpikrats 2286b.
- Saytzeff, A., Neue Studien über die Calcium- und Baryumsalze der Diäthyl- u. Methylpropyllessigsäure 845a.
- Saytzeff, A., Ueber das Reduktionsvermögen des Succinylchlorids und die normale  $\gamma$ -Oxybuttersäure 2687b; Ueberführung des Butyrolactons in die normale Buttersäure 2826b.
- Schacherl, G., Ueber den Siedepunkt der Unterchlorsäure 503a; Ueber eine neue Methode zur Darstellung von Monobrom- u. Dibrombernsteinsäure 637a.
- Schäffer, F., Zur Kenntniss des Mykoproteins 1005a.
- Schaer, E., s. Cloëtta, A.
- Scheibe, E., Borocitrate 1113a; Ueb. das Baumwollsamensöl 2308b.
- Scherks, E., Ueber die Einwirkung von Metallen auf den  $\alpha$ -Brompropionsäureäthyläther 2256b.

- Scheurer-Kestner, Ueber einige neue Methoden zur Entschwefelung der alkalischen Laugen 1199a.
- Schiaparelli, C., Ueber die Phenyläther und einige Derivate derselben 1203a.
- , u. G. Peroni, Ueb. einige neue Bestandtheile des normalen menschlichen Harns 117a.
- Schiff, H., Spaltung von Glycosiden dch. Ueberhitzung 302a; Eine Modifikation des Helicins 317a; Zur Constitution des Arbutins 538a; Ueb. Helicin, Arbutin u. Paraconin 2559b; Ueber alkylensubstituirte Amidosäuren 2827b; Ueb. Aldehyde disulfite von Aminsäuren und von Aminen 2827b.
- , R., Ueber die Einwirk. d. Broms und des Chlors auf d. Nitrocampher 538a; Ueb. stickstoffhaltige Campherderivate 1375a; Ueber die Eigenschaften der Bromatome im Mono- u. Dibromcampher 1377a; Methode zur Bestimmung des specifischen Gewichts v. Flüssigkeiten bei ihrem Siedepunkte 2761b.
- Schiffer, J., Ueb. den Einfluss der Temperatur auf den Glycogengehalt der Frostmuskeln 1292a; Ueb. d. Schicksal des Sarkosins im menschlichen Organismus 2596b.
- Schimer, P., W., s. Drown, T. N.
- Schipiloff, C., u. Danilewsky, A., Ueber die Natur der anisotropen Substanzen des quergestreiften Muskels und ihre räumliche Vertheilung in Muskelbündel 2598b.
- Schirokoff, A., Ueb. d.  $\beta$ -Dipropyl- und  $\beta$ -Diäthyläthylenmilchsäure und über die Oxydation des Allyldimethylcarbinols u. Diallylcarbinols mit übermangansaurem Kali 523a; Ueb. die Umwandlung d. aus dem Allyldimethylcarbinol erhaltenen Oxyvaleriansäure in Isopropyllessigsäure 845a.
- Schlesinger, H., Experimentelle Untersuchungen üb. d. Wirkung lange Zeit fortgegebener kleiner Dosen Quecksilber auf Thiere 2593b.
- Schlickum, O., Nachweis der Verfälschung d. Perubalsams mit Benzoö und Styrax 281a.
- Schlösing, Th., Sur la fixation de l'azote atmosphérique par la terre végétale 2579b.
- Schlosser, A., Synthetische Versuche in der Chinolinreihe 2263b.
- Schmid, W., Zur Kenntniss d. Urethans 2269b; s. a. Nencki, M.
- Schmidt, E., Ueb. die Alkaloide d. Belladonnawurzel und des Stechapfelsamens 154a; Ueber das Coffein 813a; Zur Kenntniss der Methylcrotonsäure und der Angelicasäure 2417b.
- , J. G., Ueber die Einwirkung von Furfurol auf Aldehyde und Acetone bei Gegenwart von Natronlauge Ueb. die Einwirkung v. Aceton auf Furfurol und auf Bittermandelöl bei Gegenwart von Alkalilauge 1459b; Ueb. das Verhalten einiger organischer Verbindungen zu fuchsin-schweflige Säure 1848b.
- , u. Löwenhardt, E., Beiträge z. Kenntniss der Bestandtheile der Kokkelskörner 817a.
- Schmidt-Mühlheim, A., Zur Richtigstellung der Geschichte des Peptons 114a.
- , M. von, s. Goldschmiedt, G.
- Schmitt, R., und Andresen, M., Ueberführung d. Paramidophenols in Tri- und Tetrachlorchinon, sowie in Trichloramidophenol und Trichlorchinonchlorimid 1404a.
- Schmöger, M., Ueber Isoäpfelsäure 2071b; Ueber wasserfreien Milchwasser 2121b.
- Schneider, A., Darstellung u. chemische Constitution des englischen und deutschen Aconitins 2845b.
- , R., Ueb. den Silbergehalt d. käuflichen Wismuths und üb. einige da-

- mit zusammenhängende Erscheinungen 249a; Ueb. das Verhalten von Jod zu Schwefelarsen bei höherer Temperatur 1705b.
- Schöne, E., Bemerkungen zu d. Abhandlung von Kingzett üb. Wasserstoffsperoxyd 1102a.
- Scholz, R., Ueber einige Platincyandoppelverbindungen 514a.
- Schoonmaker, W. D., u. Mater, J. A. van, Dinitro-*p*-dibrombenzol und Derivate 2278b.
- Schoop, P., Sulfoterephtalsäure und einige Salze derselben 223a; Ueber die Aenderung der Dampfdichte einiger Ester mit Druck und Temperatur 1275a.
- Schorlemmer, C., Ueber die Wirkung der Salzsäure auf Aethylenalkohol 1283a.
- Schorm, J., Beiträge zur Kenntniss des Coniins u. seiner Verbindungen 1765b.
- Schreder, J., Ueb. einige Umwandlungsprodukte der Rufigallussäure und das sogenannte Oxychinon 1107a.
- Schröder, H., Erwiderung auf eine Bemerkung von W. Ramsay, und Nachweis, dass die Volume der Componenten einer flüssigen Verbindung in einfachem Verhältnisse stehen 15a; Untersuchungen über die Dichtigkeit und die Volumconstitution einiger Ameisensäurer Salze 21a; Untersuchungen über die Dichtigkeit und die Volumconstitution einiger Essigsaurer Salze 1607b; Untersuchungen über die Abhängigkeit der Molekularrefraktion von d. chemischen Constitution der Verbindungen 2513b; Ermittlung der Volumconstitution fester Verbindungen, wenn diejenige der nämlichen Körper im flüssigen Zustande bekannt ist 2516b.
- Schrötter, Ueber die Oxydation v. Essigsäure-Borneoläther 1284a.
- Schtscherbakow, A., Ueb. die Einwirkung des normalen Butylchlorids auf normales Zinkpropyl 1710b; Ueb. Darstellung und Eigenschaften des Zinkpropyls 1710b.
- Schützenberger, P., Ueber hydroschwefligsaures Natrium 1199a; Bildung einer Glucosecarbonsäure 2274b.
- , u. Colson, A., Ueb. das Silicium 2060b.
- Schuller, A., Automatische Quecksilberpumpe 2308b; Ueber die Bildungswärme d. Wassers 2679b.
- Schulte, C., s. Michaëlis, A.
- Schultz, G., u. Strasser, H., Ueb. Diphenylin und  $\delta$ -Diamidodiphenyl 612a.
- Schulz, H., Weiterer Beitrag z. Theorie der Arsenwirkung 2593b; Zur Bestimmung der Eiweissstoffe und der nicht eiweissartigen Stickstoffverbindungen in Pflanzen 1009a.
- , s. a. Binz, C.
- Schulze, E., u. Barbieri, J., Ueb. das Vorkommen von Allantoin im Pflanzenorganismus 1602b; Ueb. d. Vorkommen v. Phenylamidopropionsäure unter d. Zersetzungsprodukten der Eiweissstoffe 1785b; Nachtrag zu der Mittheilung über Allantoin 1834b; s. a. Wallach, O.
- Schulze, H., Darst. v. Sulfurylchlorid 989a; Darst. v. Sulfurylchlorid, ein Beitrag zur Lehre v. Katalyse 2225b.
- , u. Stelzner, A., Ueb. die Umwandlung d. Destillationsgefässe der Zinköfen in Zinkspinell und Tridymit 508a.
- Schuhmacher-Köpp, Das spezifische Gewicht d. Bienenhonigs 2312b.
- Schumann, O., Ueb. Dampfspannung homologer Ester 1273a; s. Meyer L.
- Schwarz, H., Eine neue bequeme Methode zur Darst. des Triphenylmethans, seine Derivate u. das dabei auftret. Nebenprodukt Tetraphenyläthylen, Tetratolyläthylen u. s. w. 1516a.

- Scichilone, s. Paternò, E.
- Seegen, T., Die Einw. der Leber auf Pepton 2589*b*.
- , u. Kratschmer, F., Ueber Zuckerbildung in der Leber 1575*b*.
- , u. Nowak, J., Zur Frage der Ausscheidung gasförmigen Stickstoffs aus d. Thierkörper 2840*b*.
- Seelig, E., Verbesserung an Trockenapparaten 1814*b*.
- Selmi, F., Chemische Toxicologie des Arsens 118*a*; Giftige Alkaloide u. Amyloidkörper aus faulendem Eiweiss 2254*b*; Ueb. den Einfluss verschiedener Salze auf die Beschleunigung und Verzögerung der Lösung des Zinks in Schwefelsäure 2295*b*; Weitere Studien üb. d. Vorkommen phosphorhaltiger Basen im Harn u. in verschiedenen Organen bei acuter Phosphorvergiftung 2601*b*.
- Senderens, s. Filhol, E.
- Senhofer, C., u. Sarley, F., Ueber direkte Einführung von Carboxylgruppen in Phenole u. aromatische Säuren 2246*b*.
- Seuberlich, K., Zur Darstellung v. Ferrieyankalium 507*a*.
- Seubert, K., Ueb. das Atomgewicht d. Platins 865*a*; Ueb. eine einfache Methode z. quantitativ. Bestimmung der Carbonsäure in Verbandstoffen 1581*b*.
- Sharples, S. P., Ueb. d. Bestimmung von Fett in Milch 1585*b*.
- O'Shea, L. T., s. Carnelley, Th.
- Sieber, N., Zur Kenntniss der chem. Zusammensetzung d. Schimmelpilze 1415*a*; s. a. Nencki, M.
- Siepermann, O., s. Staedel, W.
- Silber, P. G., Ueb. die durch Einwirken v. Soda auf Kaolin entstehend. Natriumaluminiumsilicatvorb. 941*a*.
- Silva, R. D., Nebenprodukte bei der Herstellung v. Dibenzyl mittelst der Chloraluminiummethode 2241*b*; Ueb. die Constitution des Glycerinäthers und über d. Umwandlung d. Epichlorhydrins in normalen Propylalkohol 2270*b*; Ueb. die Einwirkung v. Jodwasserstoffsäure auf Propylchlorojodür u. auf Isopropylchlorür 2684*b*.
- Simon, S. E., s. Liebermann, C.
- Skalweit, J., Ueb. d. quantitative Bestimmung d. Nikotins im Taback 1582*b*; Ueb. das spec. Gewicht des Nicotins u. sein Verh. geg. Wasser 1809*b*; Ueb. d. Zersetzbarkeit d. Nikotins 2712*b*.
- Skraup, Z. d. H., Zurstellungsfrage in der Pyridin- und Chinolinreihe 537*a*; Synthetische Versuche in der Chinolinreihe 1002*a*; Ueb. Cinchonidin u. Homocinchonidin 1717*b*; Ueb. Chinin u. Chinidin 2280*b*; Notiz üb. einige Chininverbindungen 2281*b*.
- Sloan, B. E., Ueb. die Löslichkeit v. Chlor in Arsenchlorür 2579*b*.
- Smirensky, A., Ueber das Diallyl-äthylcarbinol 2688*b*.
- Smith, E., Eine Synthese der Salicylsäure 994*a*.
- , E. F., Die elektrolytische Best. d. Cadmiums 1122*a*.
- , W., Ueb. d. Natur gewisser flüchtiger Produkte im rohen Steinkohlenbenzin 2422*b*.
- , u. Liddle, W. T., Einige Vers. z. Feststellung d. Zusammensetzung der beim Causticiren der Soda mit Kalk zurückbleibenden natriumhaltigen Verbindungen 509*a*.
- Sokolow, N., u. Maltshewski, P., Ueb. d. Einwirk. d. Jods auf saures schwefligsaures Natrium 2058*b*.
- Soret, Ch., Ueber d. Gleichgewichtszustand einer anfänglich homogenen Salzlösung, deren Theile auf verschiedene Temperaturen erhitzt sind, hinsichtlich ihrer Concentration 1279*a*.
- Sorokin, B., Zur Const. d. Diallyls 256*a*.
- Soxhlet, F., Aräometrische Methode zur Bestimmung des Fettgehaltes d. Milch 375*a*.



- Speciale, S., s. Ricciardi, L.  
 Spica, P., Ueb. einige im lebenden Thierorganismus aufgefundene Alkaloidkörper 274a; Ueber Cymolsulfosäuren 652a.  
 Spiegel, A., Synthese d. Tropasäure aus Acetophenon 235a; Ueb. d. Vulpinsäure 873a; 1686b; Synthese der Atrolactinsäure aus Acetophenon 1352a.  
 Spitzer, V., s. Kachler, J.  
 Spring, W., Bildung von Aceton u. Thioceton 758a; Ueb. d. Volumgew. des Schwefels 2579; Ueb. d. Ausdehnung des Schwefels, Selens und Tellurs 2579b.  
 Staedel, W., Ueb. d. Verhalt. einiger Phenoläther geg. Salpetersäure 398a.  
 —, u. Siepermann, O., Ueber eine neue Synthese sauerstoffhaltiger organischer Basen 983a.  
 Stahel, H., Der Eisengehalt d. Leber u. Milz nach verschied. Krankheiten 2700b.  
 Stebbins, J. H., Einige neue Azofarbstoffe 1719b; Ueb. d. Einwirk. von Diazokörpern auf Alphathymolsulfosäure 2793b; Neue Azofarben der sogen. Tetrazogruppe 2419b.  
 Steenbuch, Chr., Zur mikroskopischen Untersuchung d. Mehles. Eine Methode, wodurch die Gewebs-elemente leicht isolirt werden können 2449b.  
 Steinauer, E., Ueb. die Abspaltung von Brom aus gebromten aromat. Verbindungen im Organismus 1210a.  
 Steiner, J., Bemerkungen üb. »einige Experimente mit Maltose« 541a; s. a. Vienne.  
 Steinkauler, Th., s. Lunge, G.  
 Stelzner, A., s. Schulze, H.  
 Stenhouse, J., und Groves, Ch., Ueber Usninsäure und einige ihrer Zersetzungsprodukte 1718b.  
 Stenstone, W. A., Die Alkaloide v. Nux vomica 2283b.  
 Stöckly, F., Zur Kenntniss der Fäulnisprodukte des Gehirns 2695b.  
 Strecker, K., Ueber die specifische Wärme des Chlor-, Brom- u. Jodgases 1555b.  
 Streng, F., s. Tiemann, F.  
 Strohmeyer, F., Ueb. das Vorkommen von Ellagsäure in der Fichtenrinde 2267b.  
 Struve, H., Zur Kenntniss d. Blutkrystalle u. d. Blutfarbstoffes 930a.  
 Studer, A., Butylierung des Anilins 1472b. 2186b.  
 Stünkel, C., s. Jannasch, P.  
 Stutzer, A., Die Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure 2297b.  
 Suida, W., s. Mauthner, J.  
 Sulliot, Ueber die Anwendung der Bleikammerkrystalle 1199a.  
 Sundwik, E., Ueber die specifische Drehung der Maltose 2694b; Zur Kenntniss des Chitins 2699b.
- T.**
- Tanret, Ch., Peptone und Alkaloide 1412a.  
 —, u. Villiers, Untersuchungen üben Inosit 2250b.  
 Tappeiner, H., Ueb. Resorption im Magen 2290b; Die Darmgase der Pflanzenfresser 2375b; Ueber die Bildungsstätten des Phenols, Indols u. Skatols im Darmkanal der Pflanzenfresser 2382b.  
 Taub, Ch. G., Die Untersuchung d. Rinde v. Sambucus canadensis 2419b.  
 Taylor, R. L., s. Jones, F.  
 Terroil, A., Ueber die Löslichkeit d. neutralen Calciumphosphats in neutralen Ammoniak- u. Alkalisalzen, vom Standpunkt der Analyse und Agricultur betrachtet 1579b; Maassflüssigkeit zur Best. sauerstoffreicher oder wie Oxydationsmittel wirkender Substanzen 1581b.  
 Than, C. v., Thermochem. Untersuchungen 1556b; Ueber die Vergleichung der Ergebnisse calorimetrischer Messungen 2679b.  
 Thierry, M. de, Sur un uréomètre 2707b.



- Thiriart, s. Koninek, L. L. de.
- Thompson, C. Th., Ueber die Nitrierung v. Benzoylcyanid und seiner Derivate 1185a.
- , J., Benzol u. Dipropargyl 500a; Ueber die vermeintlichen isomeren Aethane 501a.
- Thomsen, Th., Ueber Multipla in dem optischen Drehungsvermögen organischer Verbindungen 29a; Die Kohlehydrate und ihre Derivate, nach dem molekularen Drehungsvermögen geordnet 134a; Die Kohlehydrate und ihre Derivate, durch das molekulare Drehungsvermögen beleuchtet 158a; Das molekulare Drehungsvermögen organischer Verbindungen 203a; Prof. H. Landolt's Bemerkungen zu meinen Abhandlungen über das optische Drehungsvermögen 807a; Das optische Drehungsvermögen des Rohrzuckers in alkalischen Lösungen 1647b; Ueber die Rotationsconstanten des Rohrzuckers 1651b; Das optische Drehungsvermögen organischer Verbindungen. Bemerkungen zu Hrn. Prof. Landolt's Notiz: »Ueb. die Th. Thomsen'schen Gesetze der multiplen Drehungen« 1654b; Eine Berichtigung 1939b.
- Thorne, L. T., Ueb. die Zerlegung des  $\beta$ -Aethylacetbernsteinsäureäthers durch Alkali 2238b.
- Thorpe, T. E., Ueber eine einfache u. zeitsparende Methode zur Darst. von Pyrogallol für Trockenplattenentwicklung 1001a; Beiträge z. Geschichte der Mineralwässer v. Yorkshire 2707b.
- Thresh, J. C., Modificirter Apparat zum Auffangen der in Wasser gelösten Gase 2315b.
- Tiemann, F., Ueber die Darst. von Amidosäuren aus den Cyanhydrinen von Aldehyden u. Ketonen 1957b; Schlussbemerkungen zu drei Mittheilungen 1985b.
- Tiemann, F., u. Friedländer, L., Ueb. die aus den Cyanhydrinen des Benzaldehyds, des Acetons und des Diäthylketons darstellb. Amidosäuren 1967b.
- , u. Köhler, K., Ueber die aus d. Anisaldehyd und dem Acetophenon darstellbaren Amidosäuren 1976b.
- u. Koppe, P., Zur Kenntniss der Bestandtheile des Holztheers 2005b; Ueber die Darstellung von Protocatechualdehyd aus Brenzcatechin, sowie einige Derivate des Guajacols und Kreosols 2015b.
- , u. Müller, W. H. M., Ueb. Abkömmlinge des Hydrochinons 1985b.
- , u. Priest, R., Ueber Phenylsarkosin,  $C_6H_5 \cdots CH(NHCH_3) \cdots COOH$  1982b.
- , u. Streng, F., Ueber die Konstitution des Orcins 1999b.
- , u. Will, W., Ueber das Hesperidin, ein Glucosid der Aurantiaceen, und seine Spaltungsprodukte 916a.
- Tobias, G., s. Liebermann, C.
- Tollens, B., Notiz über einige Aldehyd- und Jodoformreaktionen 1950b; Ueber Eisenchlorid roth färbende Harne 2594b; s. a. Grote, J. A. von; s. a. Grupo, A.; s. a. Kehrer, E. A.
- u. Loc, A., Ueber den Glycerinäther 1946b.
- Tommasi, D., Ueber einen Apparat zur Illustration der Dissociation der Ammoniaksalze 353a; Ein neuer Apparat, mit welchem die Dissociation der Ammoniaksalze gezeigt werden kann 546a; Ueb. d. Ersetzung d. Natrons im Chlornatrium durch Kupferoxydhydrat 836a; Ueber die Wirkung von salpetersaurem Kali auf Chlorammonium 1561a; Ueber die Dissociation der Ammoniaksalze bei gewöhnlicher Temperatur 1562a;
- Tommasi, T., Ueber die Fichtenholzreaktion zur Entdeckung von Phenol im Urin 1834b.

- Treadwell, F. P., Ueber eine Reihe organischer Basen 1461*b*; Ueber das Dipropylketin 2158*b*; s.a. Meyer, V.
- Treffner, E., Beiträge zur Chemie der Laubmose 2252*b*.
- Tribe, A., Ueber eine neue Methode gewisse chemische Affinitäten zu messen 2708*b*.
- Troost, L., Neue Beobachtungen über den Dampf des Chlorhydrats 842*a*; Ueber neue Verbindungen der Brom- u. Jodwasserstoffsäure mit Ammoniak 992*a*.
- u. Hautefeuille, P., Neue Darstellungsw. d. Siliciumchloride 1198*a*.
- Tschaplowitz, F., Hygrometrische Methoden und ein neues Hygrometer 1726*b*.
- Tucker, J. H., Notiz über die Wirkung des in Rohr- und Rübenzucker vorkommenden Nichtzuckers auf alkalische Kupferlösung 2312*b*; Ueb. die lösende Einwirkung von kohlensaurem Wasser auf einige Substanzen bei verschiedenem Druck und Temperatur 2420*b*.
- Tugolessow, J., Das Teroben aus Diamylen 2063*b*.
- Tumsky, K., Molybdänsäure als Reagens auf Weingeist 1421*a*.
- U.
- Ulbricht, R., Beiträge zur Weinanalyse 2709*b*.
- Urech, F., Untersuchung der Reaktionsmasse aus Brom und Bernsteinsäureäthylester, 1 Mol. auf 1 Mol., 50 Stunden auf 100° erwärmt 340*a*.
- V.
- Valenta, E., s. Eder, J. M.
- Valente, L., Erwiderung auf die Antwort des Prof. Zinno in Bezug auf die Synthese der Glycose 542*a*; Zersetzung des Jodwasserstoffs durch Chlor 1706*b*; Ueber das ätherische Oel des Hanf 1717*b*; Zur Dampfdichtebestimmung 1727*b*.
- Valentin, G., Radiometrisch-toxicologische Untersuchungen, XII. Pilocarpin 2593*b*.
- Varenne, L., Einwirkung der Flusssäure auf Ammoniumbichromat 106*a*; Ueber die Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren auf Alkalichromate 2682*b*; Ueber ein Chrombromidhydrat 2682*b*.
- , E., s. Ruysson, F.
- Veley, V. H., Ueber die Oxyde des Mangans 2821*b*.
- Vernet, L., Ueber ein Glycosid aus dem Epheu 685*a*.
- Vieille, s. Berthelot; s. a. Sarrau.
- Vienne und Steiner, Ueber die Herstellung von Metatoluidin 1403*a*.
- Ville, J., Ueber Eisencarbonat enthaltende Wasser 2237*b*; s.a. Engel, P.
- Villiers, s. Tanret.
- Vincent, C., Notiz über Sorbin und Sorbit 112*a*; Essigsäures Benzhydrol 1001*a*.
- , M., Notiz über die Sulfocarbonate, zumal über das Kaliumsulfocarbonat 1397*a*.
- Vinos, S. H., Ueber die chemische Zusammensetzung der Aleuronkörner 544*a*.
- Virchow, C., Versuche zur Auffindung einer wissenschaftlichen Methode der Fleischkontrolle 2592*b*; Ueber die Einwirkung des benzoösäuren u. des salicylsäuren Natrons auf den Eiweissumsatz im Körper 2843*b*.
- Vitali, D., Ueber die Gallensäuren, ihre Aufsuchung im gallenhaltigen Urin u. über die Pettenkofer'sche Reaktion 547*a*; Ueber einige Farbreaktionen des Codeins, Morphins und Atropins 1583*b*.
- Voeller, F., s. Claus, A.
- Völtzkow, M., s. Claus, A.
- Vogel, H. W., Ueber die Empfindlichkeit trockner Bromsilberplatten gegen das Sonnenspektrum 1024*a*.
- Voit, E., Ueb. d. Bedeutung d. Kalks

- für den thierischen Organismus 1577*a*; s. a. Feder, L.
- Voit, C., s. Pettenkofer, M.
- Volkmann, P., Bestimmung d. spezifischen Gewichts des destillirten Quecksilbers bei 0° und die dabei störenden Nachwirkungsdilatationen des Glases 1708*b*.
- Vortmann, G., Anwendung des unterschwelligsauren Natriums zur Trennung von Kupfer u. Cadmium 546*a*.
- W.**
- Wagner, A., Ueb. Empfindlichkeitsgrenzen einiger Reaktionen a. Eisen und Kupfer 2296*b*; Erkennung und Bestimmung der Nitrats im Brunnenwasser 2298*b*; Bemerkungen z. Wasseranalyse 2300*b*; Ueb. Aschengehalt von Coke 2301*b*; Ueb. die Zuverlässigkeit von Heizversuchen 2425*b*; Ueber das Verhalten von Braunstein und Chlorkalk beim Glühen mit Chromoxyd und kohlen-saurem Natron unter Ausschluss der Luft 2425*b*; Ueb. Schwefelgehalt von Zinkstaub 2426*b*.
- , G., Vorläufige Mittheilung 2556*b*.
- , P., s. Hercher, R.
- Wald, F., Studien über Energie producirende chemische Prozesse 1387*a*.
- Walder, s. Liebermann, C.; s. a. Michler, W.
- Walitzky, W. E., Ueber das Cholesten 537*a*.
- Wallach, O., Zur Kenntniss d. substituirten Oxamide, Formamide und der Diäthylloxaminsäure 735*a*; Ueb. einige Derivate d. Pyroschleimsäure 751*a*; Bemerkungen zu d. Abhandlung von Ad. Claus: Ueb. d. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Acetyl- und Benzoyldiphenylamin 2611*b*.
- , u. Kamonski, J., Ueb. amidin-artige Basen a. zweibasischen Säuren 162*a*.
- Wallach, O., u. Kiepenheuer, L., Ueb. d. Umwandlung v. Azoxybenzol in Oxyazobenzol 2617*b*.
- , u. Schulze, E., Ueb. Basen der Oxalsäurereihe 420*a*.
- Walter, J., s. Gräbe, C.
- Wanklyn, J. A., u. Cooper, W. J., Ueb. einen neuen Apparat für Gasanalyse 2294*b*.
- Warden, C. J. H., Ueber Gloriosa superba 1111*a*.
- Warder, R. B., Alkalimetrie mit Phenolphthaleïn als Indikator 1220*a*; Geschwindigkeit der Verseifung v. Essigäther 1361*a*.
- Warrington, R., Notiz über d. Auftreten von salpetriger Säure beim Verdampfen von Wasser 1560*b*.
- Warren, J. W., Ueb. den Einfluss des Tetanus d. Muskeln auf die in ihm enthaltenen Säuren 1214*a*.
- Watson, W. H., Ueber Ammoniakbestimmung bei Wasseranalysen 1295*a*.
- Weber, A., Beiträge zur Kenntniss des Dioxynaphtalins 2206*b*.
- Weddige, A., Ueb. Aethylenäther d. Phenols u. der Nitrophenole 2275*b*.
- Wedl, C., Ueber ein Verfahren zur Darstellung der Hämoglobinkristalle 112*a*.
- Wegscheider, R., Ueb. graphische Formeln der Kohlenwasserstoffe mit condensirten Benzolkernen 525*a*.
- Weidel, H., Ueb. eine Tetrahydrocinchoninsäure 683*a*; Zur Kenntniss der Dichinoline 2262; Ueb. eine d.  $\alpha$ -Sulfocinchoninsäure isomere Verbindung und Derivate derselben 2282*b*.
- , u. A. Cobenzl, Ueb. Derivate d. Cinchoninsäure u. des Chinolins 535*a*.
- , u. Ciamician, G. L., Studien üb. Verbindungen aus d. animalischem Theor: Verhalten des Knochenleims bei d. trocknen Destillation 1108*a*.
- Weigelt, C., Ein Wasserstoff- resp. Kohlensäureentwicklungapp. 282*a*;

- Asbestpappe als Ersatz des Sandbades 283*a*.
- Weiss, G., s. Doebner, O.
- Weith, W., s. Morz, V.
- Wheyl, Th., u. Goth, A., Ueb. die Absorption von Sauerstoff dch. Pyrogallol und Phloroglucin in alkalischer Lösung 2659*b*.
- , u. Zeitler, X., Ueber den Sauerstoffgehalt natürlicher Wasser, verglichen mit ihrem Gehalte an organischer Substanz 374*a*.
- Weller, H., s. Claus, A.
- Weselsky, P., u. Benedikt, R., Ueb. Resorcinfarbstoffe 530*a*; Ueb. die Einwirkung d. salpetrigen Säure a. Pyrogallussäureäther 1284*a*; Ueb. Hydrochinon u. Orcinäther 2243*b*.
- West, s. Zuckschwerdt.
- West-Knights, Eine neue Methode zur Bestimmung von Nitraten im Trinkwasser 1585*b*.
- White, F., Ueber substituirte Benzaldehyde 1286*a*.
- , J. T., Asbeststöpsel für Verbrennungsröhren 2295*b*.
- Wichelhaus, H., Zur Kenntniss des Farbstoffes aus Dimethylanilin und Chloranil 1952*b*.
- Widemann, C., Ueber die Baumwollensamen, das Oel u. die Pressrückstände derselben 1585*b*.
- Widman, O., Ueb. Cuminoïn 609*a*; Herstellung v. *m*-Toluidin 2583*b*.
- Wigner und Harland, Ueber die Wirkung v. Kaliumpermanganat auf Trinkwasser bei verschiedenen Temperaturen 1015*a*.
- Wilcock, E., s. Japp, F.
- Wiley, H. W., Nachweis von Salzsäure durch Schwefelsäure u. saures chromsaures Kali 1120*a*; Ueb. das opt. Drehungsvermögen v. Stärkesyrup u. Stärkezucker 1584*b*.
- Will, W., Einwirkung v. Chlorkohlenoxyd u. v. Alkylhalogenen auf substituirte Sulfoharnstoffe 1485*b*; s. a. Tiemann, F.
- Willgerodt, C., Ueber die Einwirkung ätzender Alkalien auf halogenisirte Verbindungen in Acetonlösungen 2451*b*; Ueber die Einwirkung einatomiger Alkohole und Kaliumhydroxyd auf Paranitrochlorbenzol: Darstellung d. entsprechenden Paranitrophenoläther 2632*b*.
- Williams, W., Eine einfache und schnelle Methode zur Bestimmung der Salpetersäure im Wasser 1014*a*.
- , M. W., Ueber die Wirkung eines Kupferzinkelements auf Nitrate und die Bestimmung der Salpetersäure im Wasser 1120*a*; Ueber die Bestimmung des organischen Kohlenstoffs u. Stickstoffs gleichzeitig mit der Salpetersäure bei Analyse von Wässern 1218*a*.
- , C. G., Ueb. die durch Destillation von Cinchonin mit Kalihydrat gewonnenen Basen 1109*a*; Ueb. Einwirkung von Natrium auf Chinolin 1110*a*.
- Wilm, Th., Zur Chemie der Platinmetalle 629*a*; Ueber das Verhalten von Palladium, Rhodium u. Platin zu Leuchtgas 874*a*.
- Winkelmann, A., s. Nies, F.
- Winkler, Cl., Ueber das Verhalten des silberhaltigen Wismuths beim Umkrystallisiren 840*a*.
- Winther, A., s. Nevile, R. H. C.
- Wislicenus, J., Ueber den Verlauf der Spaltung mehrwerthiger Acetonsäureester durch Alkalien 843*a*.
- Wittenberg, M., Ueber die Einw. der Schwefelsäure auf Citronensäure 2279*b*.
- Wittjen, B., s. Precht, H.
- Wolcott Gibbs, Untersuchungen üb. die gemischten unorganischen Säuren 1194*a*.
- Wolf, C. F., Die Bestimmung des Stickstoffs in Nitroglycerin, Dynamit, Sprenggelatine u. dergl. 2294*b*.
- , N., Ueber Benzoyl- und Benzyl-derivate des Diphenyls 2031*b*.

- Wolff, C. H., Zur Prüfung des Chininum muriaticum 2308*b*; Zur Bestimmung der Essigsäure im Wein u. Bier 2310*b*.  
 —, L., Ueber eine einfache Darstellungsweise u. die Constitution des Valerolactons 2260*b*.  
 Wright, A. W., Ueber die Gaseinschlüsse im Rauchquarz v. Branchville 840*a*.  
 —, A., u. Rennie, E. H., Ueb. die süßschmeckende Substanz in Smilax glycyphylla 1719*b*.  
 —, L., Ueber Ammoniumnitrit u. die Reaktion von Wasserstoff in Gegenwart von Platinschwamm 2415*b*.  
 Wöllner, A., Ueber die angebliche Erhitzung des Eises 1389*a*.  
 Wunderlich, F., Trennung des in Gesteinen vorhandenen Quarzes von Silicatkieselsäure 2811*b*.  
 Wurtz, A., Ueber das Papain: Beitrag zur Geschichte der löslichen Fermente 118*a*; Ueber eine sauerstoffhaltige, vom Aldol sich ableitende Base 263*a*; Ueber Dialdanalcohol 1712*b*; Ueber die Darstellung des Aldols 2069*b*.  
 Wyruboff, G., Ueber Kalium- und Ammoniumtetrachromat 672*a*.

## Y.

- Yoshida, H., Einige Versuche mit Maltose 365*a*.  
 Young, S., Notiz über die Bildung von Amylfluorid 2685*b*.

## Z.

- Zagumenni, A., Untersuchung des Benzpinakons, Benzpinakolins, Triphenylmethans und Tetraphenyläthans 1402*a*.  
 Zander, Zur Lehre von der Aetiologie, Pathogenie und Therapie der Rachitis 1578*b*.  
 —, A., Chemisches über die Samen v. Xanthium Strumarium 2587*b*.  
 Zanna, D., u. Guareschi, G. u. J., Ueber einige Benzyläther 2242*b*.  
 Zehenter, J., Ueber einige Derivate der  $\alpha$ -Dioxybenzoësäure 2244*b*.  
 Zeisel, S., s. Lieben, A.  
 Zeitler, X., s. Weyl, Th.  
 —, A., s. Michler, W.  
 Zimmermann, C., Untersuchungen über Uran: Alkaliuranate 440*a*; Zur Anwendung d. Kaliumpermanganats in der Maassanalyse 779*a*; Untersuchungen über Uran: Die Dampfdichte des Uranbromids u. Chlorids 1934*b*.  
 —, O., s. Claus, A.  
 Zincholle, Zymometer 379*a*.  
 Zincke, Th., Ueber die Einwirkung v. Aminen auf Chinone 92*a*. 1493*b*; s. a. Breuer, A.  
 Zuckschwerdt u. West, Ueb. die Bestimmung d. Kaliums als Kaliumplatinchlorid 1218*a*.  
 Züblin, H., Zur Kenntniss der Halogene 2682*b*.

## Sachregister.

- A.**
- Absorptionsspektrum des Ozons** *W. N. Hartley* 672a.
- Acetaldehyd**, Condensation m. Acetessigäther durch wasserentziehende Mittel *Claisen* 345a; Condensation mit Propionaldehyd *Lieben u. Zeisel* 932a; Uebf. in Alanin *N. Ljubawin* 1401a; Verh. zu fuchsinschweflige Säure (Violettrothe Färbung) *J. Schmidt* 1849b; Uebf. in Methylallylcarbinol dch. Allyljodür *G. Wagner* 2557b; Condensation mit *m*-Amidobenzoësäure *H. Schiff* 2828b.
- Acetamid**, Einw. auf Phenylcyanamid *F. Berger* 1256a; Uebf. in Methylacetylarnstoff durch unterbromigsaures Natrium *A. W. Hofmann* 2725b.
- $\alpha$ -Acet-*i*-buttersäure**, Entst.; Eig., Salze *C. Bischoff* 844a.
- $\beta$ -Acet-*i*-buttersäure**, Entst., Eig., Anal., Salze, Aethylester *ders.* 845a.
- Acetessigäther**, Condensation mit Aldehyd durch wasserentziehende Mittel *L. Claisen* 345a; Condensation mit Benzaldehyd *ders.* 347a; Spaltung dch. Alkalien *J. Wislicenus* 843a. Uebf. in *o*-Tribenzoylenbenzol dch. Phtalsäureanhydrid u. Natriumacetat *S. Gabriel* 926a. Einw. auf Aldehydammoniak *A. Hantzsch* 1637b.
- Acetfluoresceïn**, Entst. aus Resacetophenon; Eig. *M. Nencki u. N. Sieber* 1567a.
- Acetguajacol**, Entst. aus Guajacol, Eig., Dampfdichte *F. Tiemann u. P. Koppe* 2020b.
- Acethesperetinsäure**, Entst., Eig., Anal. Uebf. in *i*-Vanillinsäure durch Kaliumpermanganat *F. Tiemann u. W. Will* 963a.
- Acet-*m*-methoxysalicylaldehyd** Entst. aus *m*-Methoxysalicylaldehyd dch. Natrium u. Essigsäureanhydrid; Eig. *F. Tiemann u. W. H. M. Müller* 1994b; Uebf. in Acet-*m*-methoxysalicylsäure u. *m*-Methoxysalicylsäure *dies.* 1997b.
- Acet-*m*-methoxysalicylsäure**, Entst. aus Acet-*m*-methoxysalicylaldehyd durch Kaliumpermanganat *F. Tiemann u. W. H. M. Müller* 1997b; Uebf. in *m*-Methoxysalicylsäure *dies.* 1997b.
- Acetobenzoësäureanhydrid**, Verh. gegen Salzsäure u. Chlor *W. Greene* 1203a.
- Acetoläther**, Identität mit Glycerinäther *B. Tollens u. A. Loe* 1949b.
- Aceton**, Condensation mit Benzaldehyd zu Dibenzylidenaceton *L. Claisen u. A. Claparède* 349a; Entsteh. aus Methylchloracetol durch essigsaures Silber *W. Spring* 759a. Condensation *A. Pinner* 1070a; Einwirkung auf Furfurol u. auf Benzaldehyd, *J. G. Schmidt* 1459a; Entst. aus Allylen durch Wasser u. Brom-

- quecksilber *M. Kutscheroff* 1541a; Verh. zu fuchsinschweflige Säure (Violettrothe Färbung) *J. Schmidt* 1850b; Einw. auf Chloroform, Bromoform, Tetrachlorkohlenstoff *C. Willgerodt* 2459b; Condensation m. Benzaldehyd *L. Claisen* u. *A. Claparède* 2460b; Condensation mit Furfurol *L. Claisen* 2469b.
- Acetonchloroform, Entst., Eig., Anal; *C. Willgerodt* 2451b; Entst., Eig. ders. 2458b.
- Acetoncyanhydrin, Uebf. in Amidobuttersäurenitril *F. Tiemann* u. *L. Friedländer* 1971b.
- Acetophenon, Verh. z. fuchsinschweflige Säure (Keine Färbung) *J. Schmidt* 1850b; Condensation m. Benzaldehyd *L. Claisen* u. *A. Claparède* 2463b.
- Acetophenonanilid, Entst. aus Acetophenonbromid, Eig., Anal. *R. Möhlau* 172a.
- Acetophenonbromid, Uebf. in Acetophenonanilid u. in Phenylisindol *ders.* 171a.
- Acetophenonbromür, Entst. aus Dibromatrolactinsäure durch Kochen m. Wasser *C. Böttinger* 1238a.
- Acetophenoncarbonsäure, Const., Acetylderivat *S. Gabriel* 919a.
- Acetophenoncyanhydrin, Entst. aus Acetophenon dch. nasc. Blausäure *A. Spiegel* 235a; Uebf. in Tropasäure 236a; Uebf. in Atrolactinsäure *ders.* 1352a; Entst. aus Acetophenon u. Cyanwasserstoff, Eig., Ueberf. in Atrolactinsäure *F. Tiemann* u. *K. Köhler* 1980b; Uebf. in  $\alpha$ -Amidohydratropasäure *ders.* 1981b.
- Acetophoron, Const. *L. Claisen* u. *A. Claparède* 352a.
- Acetoxiazobenzol, Entst. aus Oxyazobenzol, Anal, Eig. *O. Wallach* u. *L. Kiepenheuer* 2619b.
- Acet-*o*-toluidin, Uebf. in Acetyl-*o*-amidobenzoësäure *Bedson* u. *King* 263a.
- Acetyläpfelsäureanhydrid, Entst. aus Äpfelsäure dch. Acetylchlorid, Eig., *R. Anschütz* 2791b.
- Acetyl-*o*-amidobenzoësäure, Entst. aus Acet-*o*-toluidin, Eig., Uebf. in Anthranilsäure *Bedson* u. *King* 263a; Entst. aus Benzylmethylketol dch. Kaliumpermanganat, Eig., Anal. Entst. aus Anthranilsäure dch. Essigsäureanhydrid; Salze *O. R. Jackson* 885a; Acetylderivat, Verh. gegen Phosphorpentachlorid *ders.* 886a.
- Acetylamido-*i*-butylbenzol, Entstehung, Eig., Anal. *A. Studer* 1473a.
- Acetylapocinchonidin, Entst., Eig. *O. Hesse* 269a.
- Acetylapocinchonin, Entst., Eig. *ders.* 269a.
- Acetylbenzoanilin, Entst., Eig., Anal. *O. Doebner* u. *G. Weiss* 1838b.
- Acetyl-*i*-butylphenol, Entst. aus *i*-Butylphenol durch Acetylchlorid, Eig., Anal. *A. Studer* 2187b.
- Acetylchinin, Entst., Eig. *O. Hesse* 265a.
- Acetylcinchonidin, Entst., Eig. *ders.* 266a.
- Acetyl-*h*-cinchonidin, Entst., Eig. *ders.* 266a.
- Acetylcinchonin, Entst., Eig., *O. Hesse* 266a.
- Acetylcinchinin, Entst., Eig., *ders.* 266a.
- Acetyldi-*i*-butylamidobenzol, Entst., Eig., Anal. *A. Studer* 1474a.
- Acetyldiphenylamin, Schmp., Verh. geg. Phosphorpentachlorid *A. Claus* 2366b.
- Acetylen, Uebf. in Aldehyd dch. Wasser u. Bromquecksilber *M. Kutscheroff* 1539 u. 1540a.
- Acetylendibromid, Einwirk. von Trimethylamin *R. T. Plimpton* 1812b; von Triäthylamin *derselb.* 1813b.
- Acetylentetracarbonsäureester, Verh. geg. Chlor *M. Conrad* 618a.
- Acetylhydrobenzylmethylketol,

- Entst., Eig., Anal. *O. R. Jackson* 883 a.
- Acetylhydrochlorapocinchonin, Entst., Eig. *O. Hesse* 271 a.
- Acetylhydrochlorapocinchonidin, Entst., Eig. *ders.* 271 a.
- Acetyl- $\alpha$ -naphthol, Uebf. in Naphthochinon *O. Miller* 1600 b.
- Achrooglycogen, Darstell. aus der Weinbergschnecke, Eig. *H. A. Landwehr* 2842 b.
- Aconitin, Darst., Const. des englisch. u. deutschen *A. Schneider* 2845 b.
- Acrolein, Uebf. in  $\beta$ -Chlorallylchlorid u. Trichlorpropan durch Phosphor-pentachlorid *P. v. Romburgh* 1399 a; Verh. zu fuchsinschweflige Säure (Violette Färbung) *J. Schmidt* 1849 b.
- Acrylsäuren disubstituierte, Const. *H. B. Hill* 1682 b.
- Adipinsäure, Vergl. mit Hydroxycamphoronsäure *M. Ballo* 332 a.
- Adipinsäurebenzyläther, Entst., Eig. *D. Zanna, G. u. J. Guareschi* 2242 b.
- Adipocire *J. Kratter* 2288 b.
- Aepfelsäure, Titration *F. W. Clarke* 1727 b; Vorkommen in *Chelidonium majus* *L. Haitinger* 2268 b; Uebf. in Maleinsäureanhydrid *W. H. Perkin* 2547 b; Aethylaminsalz, Eigensch. *O. Wallach u. J. Kamenski* 170 a.
- i*-Aepfelsäure, Verh. gegen Chlorcalcium, essigsäures Blei, Chlorbaryum, geg. Brom *M. Schmüger* 2071 b.
- Aescorcin, Eig. *C. Liebermann u. H. Mastbaum* 477 a.
- Aesculetin, Entst. aus Aesculin dch. Ueberhitzung *H. Schiff* 302 a; Verh. geg. Brom *C. Liebermann u. H. Mastbaum* 475 a.
- Aesculin, Uebf. in Aesculetin dch. Ueberhitzung *H. Schiff* 302 a.
- Aethan, Verbr.wärme *J. Thomsen* 501 a.
- Aethenyl- $\alpha$ - $\beta$ -naphtylendiamin, Entst. aus  $\alpha$ -Nitro- $\beta$ -acetnaphthalid durch Zinnchlorür u. Salzsäure *P. Jacobson* 1794 b.
- Aethenyl-*p*-amidotoluol-*m*-mercaptan, Entst. aus *p*-Amidotoluol-*m*-sulfhydrat dch. Essigsäureanhydrid, Eig., Platinsalz (Anal.) *C. Hess* 493 a.
- Aether, Uebf. in Aethylhydroperoxyd dch. Ozon *Berthelot* 1200 a. Leuchtkraft *Knublauch* 240 a.
- Aetherificirung mehrbas. Säuren *N. Menshutkin* 2630 b.
- Aetherische Oele, Wirkung auf die ultravioletten Strahlen des Spektrum *W. N. Hartley u. A. K. Huntington* 501 a.
- Aetherisches Oel von Licari kanali od. Rose femelle, Eig., *H. Morin* 1290 a; des Hanf, Eig., *L. Valente* 1717 b; des *Illicium religiosum* *J. F. Eykmann* 1720 b; d. Patent-Citronenöls u. Pomeranzenöls *Geissler* 1720 b; des Quendels *P. Febve* 1720 b; der Früchte von *Angelica Archangelica* L., (Darst. von Methyläthyllessigsäure und Oxymyristinsäure) *R. Müller* 2476 b, der Früchte von *Coriandrum sativum* *B. Grosser* 2485 b; von *Pinus Pumilio*, Zus., *A. Atterberg* 2530 b; der Mastiche *F. A. Flückiger* 2419 b.
- Aetherpyrophosphorsäure di- $\beta$ -naphtholsulfosäure, Entst. aus  $\beta$ -Naphtholsulfosäure dch. Phosphor-pentachlorid, Baryumsalz, (Anal.) *A. Claus u. O. Zimmermann* 1482 a.
- Aethersäure, Verh. geg. Reagentien *L. Legler* 602 a.
- Aethoxycaffein, Entst. aus Bromcaffein, Eig., Anal., Uebf. in Hydroxycaffein *E. Fischer* 640 a.
- Aethoxynaphthochinon, Entstehung Eig., *C. Baltzer*; Uebf. in das Dianilid  $C_{22}H_{16}N_2O$  1900 b.
- $\beta$ -Aethylacetbernsteinsäureäther, Uebf. in Aethylbernsteinsäure u.  $\alpha$ -Aethyl- $\beta$ -acetpropionsäure, *L. T. Thorne* 2238 b.
- $\alpha$ -Aethyl- $\beta$ -acetpropionsäure,



- Entst. aus  $\beta$ -Aethylacetbernsteinsäureäther, Eig. *ders.* 2238b.
- Aethyläpfelsäure, Entst. aus Fumarsäureäther *T. Purdie* 2238b; aus  $\beta$ -Aethylacetbernsteinsäureäther *L. T. Thorne* 2238b.
- Aethylalkohol, Verh. zu fuchsin-schweflige Säure (Violettrothe Färbung) *J. Schmidt* 1850b; Verh. geg. Chlorkalk *A. Goldberg* 2268b.
- Aethyl-*o*-amidozimmtsäure, Entstehung, Uebf. in Nitrosoderivat (Anal.) *E. Fischer* 481.
- Aethylamin, Darst. aus Aethylnitrat dch. alkoh. Ammoniak *O. Wallach* u. *E. Schulze* 420a.
- Aethylammoniumplatincyanür, Eig. *R. Scholz* 514a.
- Aethylamyläther, Darst. aus Weinöl *E. Hartwig* 1408a.
- Aethylamylketon, Darst. aus Weinöl Eig. *ders.* 1409a.
- Aethylanthracen, Entst. aus Aethyloxanthranol dch. Zinkstaub u. Ammoniak, Eig., Anal. *C. Liebermann* u. *G. Tobias* 802a.
- Aethylanthradihydriir, specifisch. Gewicht, Siedep., Atomgewichtsbest. *C. Liebermann* u. *L. Landshoff* 457a.
- Aethylanthrahydrürnitrit, Entstehung aus Aethylanthradihydriir, Eig., Anal. *C. Liebermann* und *L. Landshoff* 473a.
- Aethylanthradihydriir, Uebf. in Aethylanthrahydrürnitrit und in Aethylnitroanthron durch Salpetersäure *dies.* 473a.
- Aethylatrolactinsäure, Entst. aus Bromhydratropasäure *L. Rügheimer* 447a.
- Aethylazauolsäure, Entst. aus Aethylnitrolsäure durch Reduktion, Eig. *V. Meyer* u. *E. J. Constam* 1455a.
- Aethylbenzol, Uebf. in  $\alpha$ -Diäthylphenylpropionsäure dch. Schwefelsäure *C. Böttinger* 1597b.
- Aethylcarbostyryl, Entst. dch. Jodäthyl, Eig., Anal., Salze, Platindoppelsalz *P. Friedländer* u. *H. Ostermaier* 1917b.
- Aethylchlorimalonsäureester, Entst. aus Aethylmalonsäureester, Eig., Uebf. in Aethyltartronsäure u. Hydroxybuttersäure *M. Conrad* u. *M. Guthzeit* 618a.
- Aethyleinchonidin, Oxydation zu Chinolinmonocarbonsäure *A. Claus* u. *H. Weller* 1922b.
- Aethyl-*o*-cresyläther, Entst., Eig., Uebf. in Nitro- und Dinitroäthylcresyläther und Dinitro-*o*-cresol *W. Stüdel* 899a.
- Aethyl-*p*-cresyläther, Uebf. in Dinitro-*p*-cresol *ders.* 899a.
- Aethylen, Leuchtkraft *Knublauch* 240a; Uebf. in Chloressigsäure dch. Unterchlorsäure *E. Fürst* 504a; Best. des — im Leuchtgas *O. Knublauch* 1163a.
- Aethylenalkohol, Uebf. in Aethylenchlorid durch rauch. Salzsäure *C. Schorlemmer* 1283a.
- Aethylenbromid, Uebf. in Bromessigsäure *J. Kachler* 2262b.
- Aethylenchlorhydrin, Einw. auf Piperidin *A. Ladenburg* 1877b; auf Diäthylamin *ders.* 1878b; auf Diäthylamin *ders.* 1879b; Uebf. in Dimethyläthylalkin dch. Dimethylamin *ders.* 2408b.
- Aethylenchlorid, Entst. aus Aethylenalkohol durch rauch. Salzsäure *C. Schorlemmer* 1283a.
- Aethylen-*o*-cresyläther, Entst., Eig. *W. Stüdel* 898a.
- Aethylen-dinitrophenyläther, Entst. *A. Weddige* 2276b.
- Aethylen-diphenyldiamin, Uebf. in subst. Harnstoff durch Carbonylchlorid *W. Michler* und *E. Keller* 2182b.
- Aethylen-diphenylharnstoff, Entstehung aus Aethylen-diphenyldiamin durch Carbonylchlorid, Eig., Anal. *dies.* 2183b.

- Aethylendi-*p*-tolyldiamin, Uebf. in subst. Harnstoff durch Carbonylchlorid *dies.* 2184*b*.
- Aethylendi-*p*-tolylharnstoff, Entst. aus Aethylendi-*p*-tolyldiamin durch Carbonylchlorid, Eig., Anal. *dies.* 2184*b*.
- Aethylenmorphin, Einw. auf Methylonacetoehlorhydrin *E. Grinaux* 2267*b*.
- Aethylenoxyd, Verbrennungswärme *Berthelot* 2219*b*.
- Aethylenphenyl-*o*-nitrophenyläther, Entst. aus Bromäthylenphenyläther durch *o*-Nitrophenolkalium u. aus Bromäthylen-*o*-nitrophenyläther dch. Phenolkalium *A. Weddige* 2275*b*.
- Aethylformamid, Verh. geg. Phosphorpentachlorid *O. Wallach* 749*a*.
- Aethylguajacol, Entst. aus Guajacol, Eig., Dampfdichte *F. Tiemann* u. *P. Koppe* 2018*b*.
- Aethylhydroxylamin, Darst., Eig., Salze *O. Gürke* 257*a*.
- Aethylhyperoxyd, Entstehung aus Aether dch. Ozon *Berthelot* 1200*a*.
- Aethyliden-*m*-amidobenzoösäure, Entst. aus *m*-Amidobenzoösäure durch Acetaldehyd, Eig. *H. Schiff* 2828*b*.
- Aethylidenoxychlorid, Entst., Const. *Hanriot* 674*a*.
- Aethylidenurethan, Uebf. in Chloräthylidenurethan, Entst. aus Aldehydammoniak u. Chlorkohlensäureäther *W. Schmid* 2269*b*.
- Aethylimidobernsteinsäure, Entst. aus Dibrombernsteinsäureäthyläther, Eig., Anal., Salze *T. Lehrfeld* 1820*b*.
- Aethylindoxyl, Entst. aus Aethylindoxylsäure durch Erhitzen, Zus., Pikrinsäure- u. Nitroverb. *A. Baeyer* 1745*b*.
- Aethylindoxylsäure, Entst. aus -äthyläther dch. Baryt, Eig., Oxydation zu Indigblau, Nitrosoderivat, Const. *ders.* 1743*b*; Uebf. in Aethylindoxyl durch Erhitzen *ders.* 1745*b*.
- Aethylindoxylsäureäthyläther, Bild., Eig., Const. *ders.* 1742*b*.
- Aethyllypinin ammoniumsalze, Entst., Eig. *G. Baumert* 1821*a*.
- Aethylmalonsäureester, Uebf. in Aethylchlorimalonsäureester und Aethyltartronsäure *M. Guthzeit* 618*a*.
- Aethylnitroanthron, Entst. aus Aethylanthradihydriir dch. Salpetersäure, Eig., Anal. *C. Liebermann* u. *L. Landshoff* 474*a*.
- Aethylnitrolsäure, Uebf. in Aethylazaurolsäure durch Reduktion *V. Meyer* u. *E. J. Constan* 1455*a*.
- Aethylloxamid, Verh. gegen Phosphorpentachlorid *O. Wallach* 741*a*.
- Aethylloxanthranol, Entstehung aus Aethylanthracendihydriir durch Chromsäure *C. Liebermann* und *L. Landshoff* 458*a*; Uebf. in Aethylloxanthranolchlorid dch. Phosphorpentachlorid *dies.* 459*a*.
- Aethylloxanthranolchlorid, Entstehung, Eig., Anal. *dies.* 459*a*.
- Aethylloxycarbostryl, Entstehg. aus Oxycarbostryl durch Jodäthyl, Eig., Anal., Chlorhydrat (Anal.), Platindoppelsalz (Anal.), Reduktion zu Carbostryl *P. Friedländer* und *H. Ostermaier* 1919*b*; Oxydation zu *o*-Nitrobenzoösäure *dies.* 1920*b*.
- Aethylphenyloxamid, Verh. geg. Phosphorpentachlorid *O. Wallach* 740*a*.
- Aethylphtalimid, Eig. *O. Wallach* u. *J. Kamenski* 171*a*.
- Aethylpiperidinmethylenjodür, Entstehung Eig., Anal., Platin- und Silberverb. *A. Ladenburg* 1343*a*.
- Aethylpyridin, Isolirung aus rohem Chinolin *O. de Coninck* 682*a*.
- Aethylpyridyl ammoniumhydroxyd, Uebf. in Hydroäthylpyridin dch. Erhitzen mit Kali *A. W. Hofmann* 1500*a*.
- Aethylpyrrol, Entst. aus Diäthyl-

- formamid deh. Phosphorpentachlorid | Albumin, Kupferverbindungen des —  
*O. Wallach* 750*a*. | *E. Harnak* 1211*a*.
- Aethylsenföhl, Uebf. in Triäthyl- | Albuminate, des Blutsrum, Ro-  
thioharnstoff durch Diäthylamin *M.* | tationsvermögen und — Best. durch  
*Grodzki* 2754*b*. | Circumpolarisation *L. Fredericq*  
2293*b*.
- Aethyltartronsäure, Entstg. aus | Albuminoide, Best. im Hou und  
Aethylmalonsäureester, Eig., Uebf. | Rauhfutter *H. P. Armsby* 1120*a*.
- in  $\alpha$ -Hydroxybuttersäure *M. Guth-* | Albuminoidsustanzen, Fermente  
zeit 618*a*. | der — *Duclaux* 118*a*.
- Aethylthiocarbanilid, Entst. aus | Aldehyd, Verh. gegen Salzsäure  
Thiocarbanilid deh. Jodäthyl u. deh. | *Hanriot* 674*a*; Entst. aus Brom-  
Bromäthyl, Salze mit Chlor-, Brom-, | äthylen durch feuchtes Quecksilber-  
Jodwasserstoff, Salpeter-, Schwefel-, | oxyd u. aus Acetylen durch Wasser  
Essigsäure, Platindoppelsalz *B.* | u. Bromquecksilber *M. Kutscheroff*  
*Rathke* 1776*b*. | 1533, 1539 u. 1540*a*; Uebf. in  
Glyoxal durch Salpetersäure *N.*  
*Ljubavinin* 1713*b*.
- Aethylthiocarbanilid, Uebf. in | Aldehydammoniak, Einw. auf  
Diphenylguanidin durch Ammoniak, | Aceton u. Acetessigester *A. Hantzsch*  
in Diphenylharnstoff durch Kali, | 1637*b*.
- Einw. von Chlor u. Brom, Const. | Aldehycyanhydrine, Einw. auf  
*B. Rathke* 1778*b*. | Anilin *F. Tiemann* u. *R. Priest*  
1984*b*.
- Aethylvinylecyanhydrat, Darst. | Aldehyde, Uebf. in Glycine *N.*  
*O. de Coninck* 109*a*. | *Ljubavinin* 1401*a*; Reaktionen d. —  
auf alkalische Kupferlösungen, auf  
ammoniakalische Silberlösung nach  
Zusatz von fixem Alkali *B. Tollens*  
1950*b*. Einwirkung von Zinkäthyl  
und Zinkmethyl auf gechlorte —  
*G. Wagner* 2556*b*; Einw. von Am-  
moniumcyanid auf — *N. Ljubavinin*  
2686*b*; Einw. von Zinkäthyl und  
Zinkmethyl auf gechlorte, — *K.*  
*Garzarolli-Thurnlackh* 2825*b*.
- Aetzalkalien, Indikator zur Best. | Aldol, Gewinnung aus Aldehyd und  
von — neben kohlen sauren Alkalien | aus Paraldehyd *A. Wurtz* 2069*b*.
- u. von Aetzkalk *G. Lunge* 2603*b*. | Aleuronkörper, Zus. *S. H. Vines*  
544*a*.
- Aetzkalk, Verh. geg. Kohlensäure | Alizarin, Uebf. in Desoxyalizarin  
*F. M. Raoult* 504*a*. | *H. Römer* 1259*a*.
- Aetzatron, Vorkommen von Arsen | Alkali, Erkennung durch Mikroskop  
u. Vanadin in käufli. — *E. Donath* | *H. Reinsch* 2327*b*.
- 1397*a*. | Alkalichromate, Verh. zu den  
Halogenwasserstoffsäuren *L. Varenne*  
2682*b*.
- Affinität, chemische —, Best. *W. Ost-* | Alkalien, kaustische, Nachweis  
*wald* 670. 1557*a*. *A. Tribe* 2708*b*. |
- Affinitätsgrößen des Kohlenstoffs |  
*A. Claus* 432*a*; *H. Klinger* 783*a*.
- Aggregatzustand, Veränderungen |  
des — in der Nähe des kritischen |  
Temperaturpunktes *L. Cailletet* und |  
*P. Hautefeuille* 1189*a*: Grenze vom |  
tropfbar flüssigen — *J. B. Hannay* |  
2220*b*.
- Agrikulturrehemische Unter- |  
suchungen, Brauchbarkeit des |  
Azotometers *A. Morgen* 276*a*.
- Aktinium, Isolirung aus dem Zink |  
des Handels *T. L. Phipson* 2226*b*.
- Alanin, Entst., *N. Ljubavinin* 1401*a*.
- Alaun-haltige Quelle in Harrogate |  
*Davis* 551*a*.

- durch Tanninlösung *W. Bachmeyer* 1219*a*; Best. der doppelt neben einfach kohlensauren — *G. Lunge* 2845*b*.
- Alkalijodide, Verh. geg. Bleioxyd *A. Ditte* 1702*b*; Verh. geg. Bleisuperoxyd *ders.* 2228*b*.
- Alkalimetrie, mit Phenolphthaleïn als Indicator *R. B. Warder* 1220*a*.
- Alkalisalze, Löslichkeit von Gemischen der — u. alkalischen Erden bei verschiedener Temperatur *H. Precht* u. *B. Wittjen* 1607*b*.
- Alkalische Laugen, Entschwefelung *Scheurer-Kestner* 1199*a*.
- Alkalisulfidlösungen, Verh. geg. Schwefel *Filhol* 2681*b*.
- Alkaloide, im lebenden Thierorganismus *P. Spica* 274*a*; natürlich vorkommende mydriatisch wirkende *A. Ladenburg* 842*a*; Verh. zu Reagentien *C. Tanret* 1412*a*; Best. durch Kaliumquecksilberjodid *A. B. Prescott* 1421*a*; Aus faulendem Eiweiss *F. Selmi* 2254*b*; von *Nuxvomica* *W. A. Stenstone* 2283*b*; der Gefässkryptogamen *K. Bödeker* 2418*b*; Wägung als Pikrinato *H. Hager* 2423*b*; der Lupinen *G. Baumert* 2701*b*; Spektralreaktionen *C. Hock* 2844*b*.
- Alkaloidnitroprusside, *E. G. Davy* 1720*b*.
- Alkameine, Definition *A. Ladenburg* 1876*b*; s. u. Alkeine.
- Alkamine, Definition *ders.* 1876*b*; s. a. Alkino.
- Alkine, Uebf. in Alkeine durch Säurechloride *ders.* 2409*b*.
- Alkohol, denaturirter, Erkennung *P. Cazeneuve* u. *S. Cotton* 549*a*; Vorkommen im Boden, in den Wässern und in der Atmosphäre *A. Muntz* 854*a*; Verh. gegen Molybdänsäure behufs Nachweis *K. Tumsky* 1421*a*; Verf. geg. Quecksilbernitrat *R. Cowper* 1565*a*.
- Alkoholacetometer, Zur Best. des Alkohols im Essig *F. Salomon* 376*a*.
- Alkyloxanthranole, Const. *C. Liebermann* 452*a*; Einw. von Jodwasserstoffsäure *C. Liebermann* und *L. Landshoff* 457*a*.
- Allantoin, Vorkommen im Pflanzenorganismus *E. Schulze* u. *J. Barbieri* 1602*b*; Uebf. in Hydantoin (?) *ders.* 1834*b*.
- Allylalkohol, Uebf. in Dijodpropylalkohol *H. Hübner* u. *Lellmann* 207*a*.
- o*-Allylanisöl, Entst., Eig. *W. H. Perkin* 2278*b*.
- Allylbromid, Uebf. in Triäthylallylammmoniumbromid dch. Triäthylamin *E. Reboul* 1714*b*.
- Allylenchlorid, Uebf. in Tetrolsäure dch. Natrium u. Kohlensäure *A. Finner* 1081*a*.
- Allyldiäthylcarbinol, Uebf. in  $\beta$ -Diäthyläthylenmilchsäure dch. Kaliumpermanganat *A. Schirokoff* 523*a*.
- Allyldimethylcarbinol, Uebf. in  $\beta$ -Oxy-*i*-propylsäure dch. Kaliumpermanganat *ders.* 523*a*.
- Allyldi-*i*-propylcarbinol, Entst. aus Di-*i*-propylketon, Uebf. in  $\beta$ -Di-*i*-propyläthylenmilchsäure *W. Lebedinsky* 257*a*.
- Allylen, Uebf. in Aceton dch. Wasser u. Bromquecksilber *M. Kutscheroff* 1541*a*.
- Allylessigsäure, Uebf. in Bromvaleriansäure, Dibromvaleriansäure *A. Messerschmidt* 2260*b*.
- Allyljodür, Darst. *L. Henry* 403*a*.
- Allylmalonsäure, Uebf. in Dioxyadipinsäure *E. Hjelt* 144*a*.
- Allylphtalimid, Eig. *O. Wallach* u. *J. Kamenski* 171*a*.
- Allyltriäthylammoniumbromid, Verhalten beider trocknen Destillation *E. Reboul* 2070*b*.
- Alpinin, Eig. *E. Jahns* 2810*b*; Trennung von Alpinin u. Kämpferid aus Galangawurzel *ders.* 2385*b*.

- Alstoniarinde** (australische), Verarbeitung auf Alstonin, Porphyrin, Porphyrosin u. Alstonidin *O. Hesse* 264a.
- Alstonidin**, Darst. aus australischer Alstoniarinde *ders.* 264a.
- Alstonin**, Gewinnung aus australischer Alstoniarinde, Eig. *O. Hesse* 264a.
- Aluminium**, Atomgewicht *J.W. Mallet* 1193a, 1706b.
- Aluminiumchlorid**, Verh. geg. Baryt *E. Beckmann* 2152b.
- Aluminiumjodid**, Darst. einer Lösung von — in Schwefelkohlenstoff *G. Gustavson* 1705b.
- Aluminiumoxyd**, Einw. auf Natriumsulfat *E. J. Mills* u. *C. W. Meanwell* 2683b.
- Amalgamation**, experimentelle Grundlagen zur Theorie der — *C. Rammelsberg* 1563a.
- Amalgame**, Verhalten beim Erhitzen *V. Merz* u. *W. Weith* 1438a.
- Amalin**, Entst. aus Dimethylalloxan (aus Caffein) *E. Fischer* 1912b.
- Ambrosiusbrunnenquelle**, zu Marienbad in Böhmen, Untersuchung *W. F. Giintl* 1727b.
- Ameisensäure**, Salze des Li, Na, K, NH<sub>4</sub>, Ba, Sr, Ca, Pb, Cd, Mn, Cu, Co, Ni, Zn u. s. w., Dichtigkeit u. Volumenconstitution *Schröder* 21a; Kryst., fabrikmässige Darst. *Lorin* 1709b; Verh. zu fuchsinschweflige Säure (keine Färbung) *J. Schmidt* 1850b.
- Amidoäthylen-o-nitrophenyläther**, Entst. aus Bromäthylen-o-nitrophenyläther, Eig., Benzoylderivato, Anhydrobase *A. Weddige* 2275b.
- Amidomylbenzol**, Entst. aus Amylalkohol dch. Chlorzinkanilin, Sulfat, Platinchloriddoppelsalz, Benzoylverb. *V. Merz* u. *W. Weith* 2346b.
- α-Amidoanthrachinon**, Eig., *A. Claus* u. *A. Hertel* 979a.
- Amidoanthrachinon**, Entst. aus Nitrodibromanthrachinon dch. Reduktion *A. Claus* u. *C. Diernfellner* 1334a.
- Amidoazobenzol**, Absorptionsspektrum *J. Landauer* 391a.
- Amidoazonaphthalin**, Absorptionsspektrum *ders.* 392a.
- o-Amidobenzoësäure**, Uebf. in o-Chinolinbenzcarbons. *A. Schlosser* u. *Z. H. Skraup* 2265b.
- m-Amidobenzoësäure**, Condensation mit Salicylaldehyd, Acetaldehyd, t-Butylaldehyd, Isatin *H. Schiff* 2827b; Uebf. in m-Chinolinbenzcarbonsäure *A. Schlosser* u. *Z. H. Skraup* 2264b.
- p-Amidobenzoësäure**, Uebf. in p-Chinolinbenzcarbons. *ders.* 2264b.
- α-Amidobuttersäurenitril**, Entst. aus Acetoncyanhydrin, Eig., Uebf. in α-Amido-i-buttersäure *F. Tieemann* u. *L. Friedländer* 1971b.
- α-Amido-i-buttersäure**, Entst. aus Aceton, Eig., Anal., Salze, Identität, Uebf. in i-Propylamin *ders.* 1971b; Uebf. in α-Oxy-i-buttersäure durch Kaliumnitrit *ders.* 1973b.
- Amido-i-butylbenzol**, Entst. aus Anilin durch i-Butylalkohol, Eig., Chlorhydrat, Acetylderivat, Uebf. in i-Butylphenol *A. Studer* 1472a; Entst. aus Anilinchlorhydrat dch. i-Butylalkohol, Salze, höheres Butylderivat, Acetylprodukt *ders.* 2186b.
- Amidocampher**, Uebf. in Diazo- u. Dehydrocampher *R. Schiff* 1375b.
- Amido-i-capronitril**, Entst. aus i-Amylaldehydammoniak dch. Cyanwasserstoff, Uebf. in Amido-i-capronsäure *E. Erlenmeyer* 1868b.
- Amido-i-capronsäure**, Entst. aus i-Amylaldehydammoniak dch. Cyanwasserstoff u. Verseifung *ders.* 1868b.
- Amidochinolin**, Entst. aus Oxychinolin dch. Chlorzinkammoniak, Eig., Anal., Ident. *C. Bedall* u. *O. Fischer* 2573b.

- Amidocuminsäure, Existenz zweier Modificationen, Acetylderivat *E. Paternò* u. *Fileti* 525 a.
- Amidodiäthyllessigsäure, Entst. aus Amidodiäthyllessigäurenitril, Eig., Anal., Salze, isomer mit den Leucinen *F. Tiemann* u. *L. Friedländer* 1975 b.
- Amidodiäthyllessigsäurenitril, Entst. aus Diäthylketoncyanhydrin dch. Ammoniak, Uebf. in Amidodiäthyllessigsäure *dies.* 1975 b.
- Amidodibromanthrachinon, Entstehung a. Nitrodibromanthrachinon, Anal., Eig. *A. Claus* u. *C. Diernfellner* 1334 a.
- p*-Amidodimethylanilin, Uebf. in zweifach substituirten Dimethylanilinharnstoff *W. Michler* u. *A. Zimmermann* 2179 b.
- Amidodimethylanilinsulfosäure, Entst. aus Nitrodimethylanilinsulfosäure, Eig., Salze *W. Michler* u. *H. Walter* 2177 b.
- Amidodimethylhydrochinon, Entst. aus Nitrodimethylhydrochinon, Eig., Chlorhydrat, Diazoverbindg., Uebf. in Dimethylgallussäureäther *G. Magatti* 71 a; Entst., krystall. Chlorhydrat *O. Mühlhäuser* 1569 a.
- Amidoglyoxylsäure, Uebf. des Kalk- u. Ammoniaksalzes in Pyrrol *C. Böttinger* 48 a.
- $\alpha$ -Amidohydratropasäure, Entst. aus Acetophenoncyanhydrin, Eig., Anal., Salze *F. Tiemann* und *K. Köhler* 1981 b; Uebf. in Atrolactinsäure durch Kaliumnitrit *dieselben* 1982 b.
- Amidokomensäure, Entst., Eig., *H. Ost* 1407 a.
- Amidomaleaminsäureester, Entstehung aus Chlormaleinsäureäthylester Eig., Anal. *A. Claus* und *F. Völler* 152 a.
- Amidomaleinsäurediamid, Entsteh. aus Chlormaleinsäureäthylester, Eig., Anal. *dies.* 152 a.
- Amido- $\beta$ -naphthol, Entst. a. Nitro- $\beta$ -naphthol, Eig., Anal., Pikrat, Salze *P. Jacobson* 806 a.
- $\beta$ -Amidonaphthol- $\alpha$ -disulfosäure, Entst. a. *m*-Benzoësäureazo- $\beta$ -naphthol- $\alpha$ -disulfosäure, Eig. *P. Griess* 2041 b.
- p*-Amido-*o*-nitrophenyllessigsäure, Entst. aus Dinitrophenyllessigsäure, Eig., Anal., Aethyl- u. Methyläther, Uebf. in Nitrosomethyl-*o*-nitro-*p*-diazobenzol *S. Gabriel* u. *R. Meyer* 824 a.
- p*-Amido-*o*-nitrophenyllessigsäureäthyläther, Uebf. in *o*-Nitrophenylnitrosoessigsäureäthyläther, Const. *dies.* 825 a u. 830 a.
- p*-Amidooxindol, Entst. aus Dinitrophenyllessigsäure, Eig., Anal., Uebf. in *p*-Diazonitrosooxindol *dies.* 832 a, 2332 b; Uebf. in Tri- u. Tetrachlorchinon, Trichloramidophenol, Trichlorchinonimid *R. Schmitt* und *M. Andresen* 1404 a.
- Amidopyren, Entst. Eig., Salze *G. Goldschmidt* 2279 b.
- Amidopyrogallol, Entst. a. Nitropyrogallol, Chlorhydrat, Verh. *L. Barth* 527 a.
- Amidoresacetophenon, Entst., Chlorhydrat *M. Nencki* u. *N. Sieber* 1567 a.
- Amidosäuren, Entst. aus d. Cyanhydrinen der Aldehyde und Ketone *F. Tiemann* 1957 b.
- p*-Amidosalicylsäure, Entst. aus Naphtylazosalicylsäure, Uebf. in Diazosalicylsäure, in *p*-Jodsalicylsäure und in *p*-Oxysalicylsäure *P. Frankland* 262 a.
- o*-Amidotoluol-*p*-sulfhydrat, Entst. a. *o*-Nitrotoluol, Eig., Anal., Disulfid, Salze, Acetylderivat *C. Hess* 490 a; Entst. aus Toluol-*p*-sulfosäure, *ders.* 490 a.
- o*-Amidotoluolsulfhydrat, isom. Entst. aus *o*-Nitrotoluol, Eig., Anal. Disulfid, Salze *ders.* 489 a.

- p*-Amidotoluol-*o*-sulfhydrat, Entst. aus *p*-Nitrotoluol-*o*-sulfosäure, Eig., Salze, Disulfid, Acetylderivat *ders.* 488*a*.
- p*-Amidotoluol-*m*-sulfhydrat, Entst. aus *p*-Toluidin, Eig., Salze, Uebf. in Anhydrobase, Methenyl-, Aethenyl- und Benzonylamidotoluol-mercaptan *ders.* 492*a*.
- Amidothymol, Uebf. in Thymochinonchlorimid durch Chlorkalk *M. Andresen* 533*a*.
- $\alpha$ -Amido-*m*-toluylsäure, Entst. aus *m*-Toluylsäure, Eig., Const. *O. Jacobsen* 2354*b*.
- $\beta$ -Amido-*m*-toluylsäure, Entst. aus *m*-Toluylsäure, Const. *ders.* 2354*b*.
- Amido-*i*-valeronitril, Entst. aus Tri-*i*-butylidendiimidodinitrichlorhydrat *A. Lipp* 1748*b*.
- o*-Amidozimmtsäure, Uebf. in Diazozimmtsäure und Hydrazinzimmtsäure *E. Fischer* 479*a*.
- p*-Amidozimmtsäure, Entst. aus *p*-Nitrozimmtsäure durch Zinn und Salzsäure *G. Bender* 2360*b*.
- Ammoniak, Doppelverbindungen mit Brom- und Jodwasserstoff *L. Troost* 992*a*; Synthese aus Wasserstoff u. Stickstoff in Gegenwart von Platinschwamm *G. S. Johnson* 1102*a*; Best. bei Wasseranalysen *G. W. Watson* 1295*a*; Nachweis neben sauren kohlensauen Alkalien *T. Salzer* 1420*a*; Dissociation d. Salze des — bei gewöhnlicher Temperatur *D. Tommasi* 1562*a*; Verbrennung in Sauerstoff (Vorlesungsversuch) *M. Rosenfeld* 2103*b*; Nichtbildung aus Wasserstoff u. Stickstoff in Gegenwart von Platinschwamm *L. Wright* 2415*b*.
- Ammoniaksalze, Illustration d. Dissociation *D. Tommasi* 353*a*.
- , physiologische Wirkung *C. Richet* u. *R. Moutard-Martin* 1723*b*.
- Ammoniakverbindungen, Dampfdichte *W. G. Mixer* 1192*a*.
- Ammoniumbasen, Einw. d. Wärme *A. W. Hofmann* 494*a*; 659*a*; 705*a*.
- Ammoniumbromid, Eig., *J. M. Eder* 511*a*.
- Ammoniumcarbonat, Dissociation *A. Moitessier* 2819*b*.
- Ammoniumdicarbonat, Verflüchtigung *Melsens* 2413*b*.
- Ammoniumdichromat, Uebf. in  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  durch Flusssäure *L. Varenne* 106*a*.
- Ammoniumhydroxylammoniumplatincyannür, Eig. *R. Scholz* 514*a*.
- Ammoniumnitrat, Bildung b. Ozonisieren der Luft dch. nassen Phosphor *A. R. Leeds* 841*a*.
- Ammoniumsulfhydrat, Dampfdichte bei verschied. Temperaturen *Isambert* 1192*a*.
- Ammoniumsulfat, Erkennung dch. Mikroskop *H. Reinsch* 2329*b*.
- Ammoniumtetrachromat, Entst., aus Ammoniumdichromat dch. Salpetersäure, Krystall. *G. Wyruboff* 673*a*.
- Ammoniumtribromid, Entst. aus Ammoniumbromid dch. Brom, Eig. *H. W. B. Roozeboom* 2398*b*.
- i*-Amylaldehydammoniak, Uebf. in Amido- u. Imido-*i*-capronitril dch. Cyanwasserstoff *E. Erlenmeyer* 1868*b*.
- Amylalkohol (Gährungs-) Verh. zu fuchsinschweflige Säure (Keine Färbung) *J. Schmidt* 1851*b*; Uebf. in Amidoamylbenzol durch Chlorzinkanilin *V. Merz* u. *W. Weith* 2346*b*.
- Amylamin, aktives, Entst., Eig., Drehungsvermögen *R. T. Plimpton* 843*a*.
- , (tertiär) Entst. aus Amidodiäthyl-essigsäure dch. Erhitzen *F. Tiemann* u. *L. Friedländer* 1975*b*.
- Amylanilin, Entst. aus Amylalkohol dch. Anilin u. Phosphorsäureanhydrid *V. Merz* u. *W. Weith* 2346*b*.
- Amylanthracen, Entst., Eig., Anal., Brom-, Chlorderivat, Verh. geg.



- Pikrinsäure *C. Liebermann u. G. Tobias* 795a.
- Amylanthradihydrür, spec. Gew., Siedep., Atomgewichtsbest., Uebf. in Amyloxanthranol *C. Liebermann u. L. Landshoff* 457a.
- Amylbenzol, Entst. aus Amylenchlorhydrat u. aus Amylen durch Benzol u. Aluminiumchlorid *J. Essner* 2581b.
- Amyleinchonidin, Entst. aus Cinchonidin dch. Bromamyl, Eig., Platindoppelsalz (Anal.) *A. Claus u. H. Weller* 1922b.
- Amylen, Uebf. in Amylbenzol durch Chloraluminiumreaktion *J. Essner* 2582b.
- Amylenchlorhydrat, Uebf. in Amylbenzol dch. Chloraluminiumreaktion *ders.* 2581b.
- Amylfluorid, Entst., Eig. *S. Young* 2685b.
- Amylhydroanthranol, Entst., Eig., Anal. *C. Liebermann u. G. Tobias* 801a.
- o*-Amylidenbromid, Verh. geg. Ammoniak *A. Michael* 2106b.
- i*-Amylidenchlorid, Verh. geg. Ammoniak *ders.* 2106b.
- Amyloïdkörper aus faulendem Eiweiss *F. Selmi* 2254b.
- Amyloxanthranol, Darst. aus Anthrachinon *C. Liebermann* und *L. Landshoff* 455a; Entst. aus Amylanthracendihydrür dch. Chromsäure *dies.* 458a; Uebf. in —chlorid dch. Phosphorpentachlorid *dies.* 459a; Einw. v. conc. Schwefelsäure *dies.* 460a.
- Amyloxanthranolchlorid, Entst., Eig., Anal. *dies.* 459a.
- Amylphenol, Entst. aus Phenol dch. Amylalkohol und Chlorzink *A. Liebermann* 1844b.
- Amylpyridylammoniumhydroxyd, Uebf. in Hydroamylpyridin dch. Erhitzen mit Kali *A. W. Hofmann* 1500a.
- Amylum, Quant. Best. *F. Kratschmer* 2312b.
- Analyse, quantitative Benutzung der oxalsauren Verbindungen *A. M. v. Reis* 1177a; qualitative Benutzung der oxalsauren Verbindungen *ders.* 1177a.
- Angelica Archangelica, Untersuch. des ätherischen Oels der Früchte von — *R. Müller* 2476b.
- Angelicasäure, Uebf. in Methyläthyllessigsäure *E. Schmidt* 2417b.
- Anhydropyrogallolketon, Eig. *K. Buschka* 2691b.
- Anhydroxanilid, Entst., Eig., Salze *H. Hübner* 2690b.
- Anilin, Verh. geg. Untersalpetersäure *A. R. Leeds* 484a; Entst. aus Phenylsenföhl dch. Salzsäure u. abs. Alkohol *A. Pinner* 1083a; Uebf. in Diglycolphenylamidsäure dch. Chloressigsäure *P. J. Meyer* 1325a; Uebf. in Azobenzol durch Wasserstoffhyperoxyd *A. R. Leeds* 1383a; Uebf. in Amidobutylbenzol, *A. Studer* 1472a; Uebf. in  $\beta$ -Naphthochinonanilid *T. Zincke* 1494a; Condensationsprodukt mit *m*-Methoxysalicylaldehyd *F. Tiemann u. W. H. M. Müller* 1992b; Uebf. in Amido-*i*-butylbenzol; *A. Studer* 2186b; Condensation mit *p*-Nitrobenzaldehyd *O. Fischer* 2525b; Einw. auf Nitrobenzol, Äthylenalkohol u. Schwefelsäure *O. Doebner* und *O. v. Miller* 2813b; Einw. auf Paraldehyd, Nitrobenzol u. Schwefelsäure *dies.* 2816b.
- Anilinfarbstoffe, Auffindung im Rothwein auf spektroskopisch. Wege *J. Macagno* 1217a.
- Anilinplatincyanür, Eig., *R. Scholz* 514a.
- Aniluvitoninsäure, Eig., Anal. Salze, Ueberf. in Chinolin dch. Natronkalk *C. Böttinger* 90a; Ueberf. in Tricarboxypyridinsäure dch. Kaliumpermanganat *ders.* 134a.
- Anisaldehyd Uebf. in Anisaldehyd-



- cyanhydrin *F. Tiemann u. K. Köhler* 1976*b*.
- Anisaldehydcyanhydrin, Entsteh. aus Anisaldehyd dch. Cyanwasserstoff, Eig., Anal. *dies.* 1976*b*; Uebf. in *p*-Methoxymandelsäureamid *dies.* 1977*b*; in *p*-Methoxymandelsäure *dies.* 1977*b*; in *p*-Methoxyphenylamidoessigsäurenitril u. *p*-Methoxyphenylamidoessigsäure *dies.* 1979*b*.
- Anisidin, Salze *O. Mühlhäuser* 1568*a*.
- Anisil, Entst. aus Anisoïn dch. Oxydation, Eig., Anal., Uebf. in Anisilsäure *M. Büster* 327*a*.
- Anisilsäure, Entst. aus Anisil, Eig., Anal., Salze, Uebf. in Dimethyldioxybenzophenon *ders.* 327*a*.
- Anisoïn, Entst. aus Anisaldehyd dch. Cyankalium, Eig., Anal. Oxydation *ders.* 326*a*.
- Anissäure, Entsteh. aus Kämpferid dch. Salpetersäure *E. Jahns* 2389*b*.
- Anissäureazo- $\beta$ -naphthol, Entst. aus Diazoanissäure dch.  $\beta$ -Naphthol- $\alpha$ -disulfosäure, Eig., Kaliumsalz *P. Griess* 2040*b*.
- Anissäureazo- $\beta$ -naphtholsulfosäure, Entst. aus Diazoanissäure dch.  $\beta$ -Naphtholsulfosäure, Eig., Baryumsalz. *ders.* 2039*b*.
- Anorganische gemischte Säuren *W. Gibbs* 1194*a*.
- Anthracen, Uebf. in Anthrachinon dch. Untersalpetersäure *A. R. Leeds* 484*a*; graphische Formel *R. Wegscheider* 525*a*; Entst. aus Anthrachinon dch. Zinkstaub u. Ammoniak *H. v. Perger* 533*a*; Uebf. in Anthrachinon durch Wasserstoffhyperoxyd *A. R. Leeds* 1382*a*.
- Anthracendihydrid, Uebf. in Hydroanthracennitrit *C. Liebermann u. L. Landshoff* 467*a*.
- Anthrachinon, Entst. aus Anthracen dch. Untersalpetersäure *A. R. Leeds* 484*a*.
- Antimon, Trennung von Wolfram *A. Cobenzl* 1417*a*; Best. auf elektrolytischem Wege *A. Classen* und *M. A. von Reis* 1629*b*; Erkennung im Blei *A. Harding* 2092*b*; explosives *F. Pfeifer* 2681*b*.
- Antimonchlorid, Darst. von bleifreiem — *E. Reichardt* 2824*b*.
- Antimonchlorür, Elektrolyse *F. Pfeifer* 2681*b*.
- Apocaffeïn, Entst. aus Diäthoxy- u. Dimethoxyhydroxycaffein durch Salzsäure, Eig., Anal., Uebf. in Hypocaffeïn durch Kochen mit Wasser *E. Fischer* 642*a*; Entst. *ders.* 1906*b*.
- Apochinamin, Entst., Eig., Salze *O. Hesse* 1570*a*.
- Apochinin, Entst. aus Chinin dch. verd. Salzsäure, Eig. *ders.* 266*a*.
- Apocinchen, Entsteh. aus Cinchen dch. Salzsäure, Eig., Oxydation zu Cinchoninsäure *W. König* 1855*b*; Uebf. in Oxyapocinchen dch. Aetzkali *ders.* 1858*b*.
- Apocinchonidin, Entst. aus Cinchonidin dch. verd. Salzsäure, Eig. *O. Hesse* 267*a*.
- Apocinchonin, Entst. aus Cinchonin dch. verd. Salzsäure, Eig. *ders.* 268*a*.
- Apocinchinin, Entst. aus Conchinin dch. verd. Salzsäure, Eig. *ders.* 266*a*.
- Apophyllensäure, Const., Entst. a. Bromtarconin *E. v. Gerichten* 2832*b*.
- Apparate, Verbesserung an Trocknapparaten *E. Seelig* 1814*b*.
- Arabinose, Nichtidentität mit Lactose *P. Claesson* 1270*a*; Vorkomm. in *Fucus amylaceus* *H. Greenish* 2253*b*.
- Aralia spinosa*, Isolirung von Aralin und Araliretin aus der Rinde von —, *L. H. Holden* 1112*a*.
- Arbutin, Verhalten bei Erhitzen *H. Schiff* 304*a*; gewöhnliches, Trennung in Arbutin u. Methylarbutin *ders.* 538*a*; Ueb. d. Synthese des —, *A.*

- Michael* 2097*b*; Vgl. auch *H. Schiff* 2561*b*.
- Aromatische Substanzen, Oxydation im Thierkörper *C. Preusse* 687*a*.
- Arsen, chemische Toxikologie *F. Selmi* 118*a*; Best. als Magnesiumpyroarseniat *F. Reichelt* 279*a*; Entdeckung und Best. in organischer Substanz *R. H. Schittenden* u. *H. H. Donaldson* 373*a*; Spiegelerzeugung aus arseniger Säure u. Arsensulfiden dch. Barytanwendung *C. Braune* 545*a*; Untersuchung von Tapeten auf —, *E. Lütken* 546*a*; Vertheilung im thierischen Organismus nach Einverleibung arseniger Säure *E. Ludwig* 853*a*; Vertheilung im menschlichen Körper in einem Falle von Arsenikvergiftung *S. W. Johnson* u. *R. H. Chittenden* 853*a*; Vorkommen in käufl. Aetznatron *E. Donath* 1397*a*; Trennung von Eisen *A. Cobenzl* 1417*a*; Verh. behufs Best. auf elektrolytischem Wege *A. Classen* und *M. A. von Reis* 1630*b*; Erkennung in Blei und Kupfer *A. Harding* 2092*b*; pathologisch anatomische Veränderung bei — Vergiftung und chemische Theorie der —wirkung *W. Filchne* 2290*b*; Ausführung und Empfindlichkeit der Fresenius-Babo'schen Methode zur Nachweisung des — *W. Fresenius* 2424*b*.
- Arsenchlorür, Verh. geg. Chlor *B. E. Sloan* 2579*b*.
- Arsendijodid, Entst., Eig., Anal., *E. Bamberger* 2644*b*.
- Arsenate, eine neue Reihe von — *E. Füllhol* u. *Senderens* 2236*b*.
- Arsenobenzol, Entst. aus Phenylarsenoxyd dch. Reduktion, Eig., Anal., Bromaddition, Uebf. in Triphenylarsin *A. Michaelis* u. *C. Schulte* 912*a*.
- Arsenonaphthalin, Entst. aus Naphthylarsenoxyd durch Reduktion *A. Michaelis* u. *C. Schulte* 993*b*.
- Arsensäure, Einwirk. auf neutrales wolframsaures Natrium (Bildung v. arsenwolframsaurem Natrium) u. auf diwolframsaures Natrium (Bildung von Metalteowolframsäure *J. Lefort* 2059*b*; Verh. geg. Eiweiss *C. Binz* u. *H. Schulz* 2402*b*.
- Arsentrijodid, Eig. *E. Bamberger* 2643*b*.
- Arsenwasserstoff, Entwicklung dch. Schimmelpilze, welche in Gegenwart von Arsenik wachsen *J. Giglio* 2295*b*.
- Arsenwirkung, auf den thierischen Organismus *G. Dogiel* 1215*a*; chemische Theorie *C. Binz* u. *H. Schulz* 2400*b*; chemische Theorie bei Vergiftungen *H. Schulz* 2593*b*.
- Arsenwolframsäure, Natriumsalz, Entst. aus neutralem wolframsauren Natrium durch Arsensäure, Eig. *J. Lefort* 2059*b*.
- Arsoniumverbindungen, Const. *A. Michaelis* u. *A. Link* 1564*a*.
- Asbestpappe als Ersatz des Sandbades *C. Weigelt* 283*a*.
- Asbeststöpsel für Verbrennungsröhren *J. T. White* 2295*b*.
- Aschenbestimmung *J. Löwe* 1220*a*.
- Asparagin, Drehungsvermögen des — in verschiedenen Lösungsmitteln *A. Becker* 1028*a*.
- Asparaginsäure, Uebf. in Fumarsäure *G. Körner* und *A. Menozzi* 2239*b*; Drehungsvermögen der — in verschiedenen Lösungsmitteln *A. Becker* 1028*a*.
- Aspidospermin, Verschiedenheit v. Paitin *P. N. Arata* 2251*b*.
- Atakamit, Zersetzungswärme mit Salzsäure u. mit Kalilauge *Berthelot* 1277*a*.
- Atom, sog. Verschiedenheit der Valenzen von mehrwerthigen — *W. Lossen* 760*a*.
- Atomgewicht des Aluminium *J. W. Mallet* 1706*b*.
- Atomgewichte, Gesetzmässigkeit in

- den Zahlen der — *Fedorow* 1700*b*; neue Berechnung *F. W. Clarke* 2221*b*.
- Atroglycerinsäure**, Entst. aus Dibromatroglycerinsäure dch. Alkali, Eig., Salze *H. Kast* 519*a*.
- Atrolactinsäure**, Eig., Vergleich mit Phenylmilchsäure, Uebf. in Bromhydratropasäure *ders.* 518*a*; Verh. gegen Jodwasserstoff *ders.* 519*a*; Entst. aus Dibromatrolactinsäure dch. Reduktion, Ident. *C. Böttinger* 1238*a*; Entst. aus Acetophenoncyanhydrin *A. Spiegel* 1352*a*; aus  $\alpha$ -Amidohydratropasäure *F. Tiemann* und *K. Köhler* 1982*b*; aus Acetophenoncyanhydrin, Eig., Anal., Identität *dies.* 1980*b*.
- Atroninsulfon**, Entst. aus Atronylensulfosäure dch. Soda und Barytwasser, Eig. *R. Fittig* 522*a*.
- Atronol**, Entst. aus  $\alpha$ -*i*-Atropasäure dch. Erhitzen, Eig., Nitroverbindg., Sulfosäure (Salze) *ders.* 521*a*.
- Atronsäure**, Entst. aus  $\alpha$ -*i*-Atropasäure dch. Erhitzen, Eig., Salze *ders.* 521*a*.
- i*-Atronsäure**, Entst. aus  $\alpha$ - u.  $\beta$ -*i*-Atropasäure durch Schwefelsäure, Eig., Salze *ders.* 522*a*.
- Atronylensulfosäure**, Entst. aus  $\alpha$ - u.  $\beta$ -*i*-Atropasäure dch. Schwefelsäure, Eig., Uebf. in Atroninsulfon durch Soda und Barytwasser *ders.* 522*a*.
- Atropasäure**, Entst. aus Chlorhydratropasäure *A. Spiegel* 237*a*; Uebf. in Chlorhydratropasäure dch. Chlorwasserstoff *K. Kraut* u. *G. Merling* 331*a*; in Bromhydratropasäure durch Bromwasserstoff *ders.* 331*a*; Verhalten gegen Salzsäure *K. Kraut* u. *G. Merling* 331*a*; Uebf. in  $\alpha$ - u.  $\beta$ -*i*-Atropasäure durch Erhitzen *R. Fittig* 520*a*; Uebf. in Chlor- und Bromhydratropasäure *G. Merling* 2585*b*.
- $\alpha$ -*i*-Atropasäure**, Entst. aus Atropasäure dch. Erhitzen, Eig., Salze, Aethyläther, Oxydation zu Anthrachinon und *o*-Benzoylbenzoësäure; Uebf. in Atronol u. Atronsäure *R. Fittig* 521*a*; Uebf. in Isatronsäure u. Atronylensulfosäure dch. Schwefelsäure *ders.* 522*a*.
- $\beta$ -*i*-Atropasäure**, Entst. aus Atropasäure dch. Erhitzen, Eig., Salze, Aethyläther, Oxydation zu Anthrachinon u. *o*-Benzoylbenzoësäure *ders.* 521*a*; Uebf. in Isatronsäure und Atronylensulfosäure dch. Schwefelsäure *ders.* 522*a*.
- Atropin**, Farbreaktion *D. Vitali* 1583*a*.
- Atropinplatinchlorid**, Krystallform *O. Lüdecke* 155*a*.
- Auge**, physiologische u. pathologische Chemie des — *A. Cahn* 2594*b*.
- Aurin**. Entsteh. aus Phenol durch Chlorzink und Ameisensäure *M. Nencki* u. *W. Schmid* 1568*a*.
- Azelainsäure**, Entst. aus Ricinusöl, Eig., Salze *F. Gantter* u. *C. Hell* 560*a*; Trennung von Korksäure *dies.* 1545*a*.
- m*-Azobenzoësäurephenol**, siehe *m*-Benzoësäureazophenol.
- Azobenzol**, Uebf. in  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Azobenzoldisulfosäuren *H. Limpricht* 1356*a*; Entst. aus Anilin durch Wasserstoffhyperoxyd *A. R. Leeds* 1383*a*.
- Azobenzoldiamidotoluol**, Absorptionsspektrum *J. Landauer* 392*a*.
- p*-Azobenzoldisulfamid**, Entst., Eig., Anal. *C. Baar* 1930*b*.
- p*-Azobenzoldisulfochlorid**, Entsteh., Eig., Anal., Uebf. in Amid *ders.* 1929*b*.
- Azobenzoldisulfosäure**, isomer, Entst. aus Azobenzol, Eig., Salze *J. V. Janowsky* 1285*a*.
- $\alpha$ -Azobenzoldisulfosäure**. Entst. aus Azobenzol, Eig., Salze *H. Limpricht* 1356*a*.
- $\beta$ -Azobenzoldisulfosäure**, Entst. aus Azobenzol, Eig., Salze *H. Limpricht* 1358*a*.

- p*-Azobenzoldisulfosäure, Entst. aus Sulfanilsäure, Kali-, Natron-, Ammoniaksalz, Sulfonchlorid *C. Laar* 1928*b*; Sulfamid, Reduktion zu Sulfanilsäure *ders.* 1930*b*; Entst. aus Azobenzol und aus Azobenzolsulfosäure *ders.* 1932*b*.
- p*-Azobenzolsulfosäure, Uebf. in *p*-Azobenzoldisulfosäure *C. Laar* 1932*b*.
- Azobenzol- $\alpha$ -thymolsulfosäure, Entst., Eig., Anal., Baryumsalz *J. H. Stebbins* 2793*b*.
- Azofarbstoffe, Anwendung für physiologisch chemische Zwecke *A. Danilewsky* 115*a*; Darst. *J. H. Stebbins* 1719*b*.
- Azophenyldi-*p*-sulfosäure, siehe *p*-Azobenzoldisulfosäure.
- Azophthalsäure, Entst. a Nitrophthalsäure. Eig., Anal., Salze *A. Claus u. O. May* 1330*a*.
- p*-Azotoluol, Entst. aus *p*-Toluidin durch Wasserstoffhyperoxyd *A. R. Leeds* 1353*a*.
- Azotoluol, Entst. aus *o*-Toluidin dch. Oxydation mit Kaliumpermanganat *J. Kiesel* 1403*a*.
- p*-Azotoluol, zur Geschichte des — *Barsilowsky* 2073*b*.
- o*-Azotoluoldiamidobenzol, Absorptionsspectrum *J. Landauer* 392*a*.
- p*-Azotoluoldiamidobenzol, Absorptionsspectrum *ders.* 392*a*.
- o*-Azotoluoldiamidotoluol, Absorptionsspectrum *ders.* 392*b*.
- p*-Azotoluoldiamidotoluol, Absorptionsspectrum *ders.* 392*b*.
- p*-Azotoluol- $\alpha$ -thymolsulfosäure, Entst., Eig., *J. H. Stebbins* 2795*b*.
- Azotometer, Brauchbarkeit bei agrilkulturchemischen Untersuchungen *A. Morgen* 276*a*.
- Azoxybenzol, Ueberf. in Oxyazobenzol *O. Wallach u. L. Kiepenheuer* 2617*b*.
- Azoxytol- $\alpha$ -thymolsulfosäure, Entst., Eig., Baryumsalz *J. H. Stebbins* 2795*b*.
- Azoverbindungen, siehe auch die Verbindungen selbst.
- B.**
- Bacillus amylobacter, Vorkommen von — im Darminhalt *H. Nothnagel* 1291*a*.
- Bakterien, Wirkung auf Gase *F. Hutton* 1723*b*; 2840*b*; des Fleischwassers, Verh. gegen Antiseptica *O. J. de la Croix* 2835*b*; Wirkung der das Leben der — schädigenden Stoffe *W. M. Hamlet* 2838*b*.
- Barbitursäure, Uebf. in Dimethylbarbitursäure *M. Conrad u. M. Guthzeit* 1643*b*.
- Baryt, Verh. geg. Kohlensäure *F. M. Raoult* 1391*a*.
- Baryum, Best. als — chromat *H. N. Morse* 1217*a*; Erkennung dch. Mikroskop *H. Reinsch* 2329*b*.
- Baryumaluminate, Entst., Zus. *E. Beckmann* 2151*b*.
- Baryumchlorid, Verh. geg. Baryumhydroxyd *ders.* 2154*b*.
- Baryumhydroxyd, Verh. geg. Thonerdehydrat *ders.* 2151*b*; geg. Aluminiumchlorid *ders.* 2152*b*; gegen Baryumchlorid *ders.* 2154*b*.
- Baryumhyperoxyd, Ueberf. in Baryumperborat durch Borsäure *A. Etard* 106*a*.
- Baryumoxybromid, Entst., Eig. *ders.* 2158*b*.
- Baryumoxychlorid, Wärmeentwicklung *André* 2043*b*; Entst., Zus. *E. Beckmann* 2154*b*.
- Baryumoxyjodid, Entst., Zus. *ders.* 2158*b*.
- Baryumperborat, Entst. aus Baryumsuperoxyd dch. Borsäure, Eig., *A. Etard* 106*a*.
- Baryumsulfat, Einfl. d. Temperatur des Volta'schen Bogens auf — *F. Jeremin* 1704*b*.

- Basalte von Sicilien, Analyse *L. Ricciardi* und *S. Speciale* 1725*b*; Untersuchung *dies.* 2824*b*.
- Bastfasern, chem. Bestandth. der — *E. T. Bevan* u. *C. F. Cross* 2250*b*.
- Baumwollsaamen, Zus., *C. Widemann* 1585*a*.
- Baumwollsaamenöl, Eig. *ders.* 1585*a*; Entdeckung in Olivenöl *D. Vitali* 1584*a*; Eigensch. *E. Scheibe* 2308*b*.
- Belladonnawurzel, Alkaloide der japan. —, *E. Schmidt* 154*a*; Untersuchung *A. Langgaard* 686*a*.
- Benzaldehyd, Uebf. in Mandelsäurenitril, Mandelsäure, Phenylchloroessigsäure und Phenyllessigsäure durch nasc. Blausäure *A. Spiegel* 239*a*. Condensation mit Acetessigäther dch. wasserentziehende Mittel *L. Claisen* 347*a*; mit Malonsäureäther *ders.* 348*a*; zu Dibenzylidenaceton dch. Aceton u. wasserentziehende Mittel *L. Claisen* und *A. Claparède* 350*a*; zu Benzyliden-*i*-propylidenaceton dch. Mesityoxyd *dies.* 351*a*; Entst. aus Toluol dch. Elektrolyse *A. Renard* 1206*a*; Einwirk. auf Aceton *J. G. Schmidt* 1460*a*; Uebf. in Benzenylamidophenanthrol *F. Japp* und *E. Wilcock* 1569*a*; Einw. von bernsteinsäurem Natrium u. Bernsteinsäureanhydrid resp. Essigsäureanhydrid *R. Fittig* 1824*b*; von brenzweinsäurem Natrium u. Essigsäureanhydrid *ders.* 1825*b*; Verh. zu fuchsinschweflige Säure, (Violettrothe Färbung) *J. Schmidt* 1849*b*; zu brenzweinsäurem Natrium u. Essigsäureanhydrid, Bemerkung *E. Paternó* 2120*b*; Uebf. in Benzylalkohol durch Kaliumhydroxyd *R. Meyer* 2394*b*; in Dibenzylidenaceton dch. Aceton, Essigsäure u. Schwefelsäure *L. Claisen* u. *A. Claparède* 2460*b*; Condensation mit Acetophenon *dies.* 2463*b*; Uebf. in Cinnamylameisensäure dch. Brenztraubensäure und Salzsäure *dieselb.* 2472*b*.
- Benzaldehydamidobenzoëssäure-disulfit, Entst. *H. Schiff* 2827*b*.
- Benzaldehydcyanhydrin, Entst. aus Benzaldehyd u. Cyanwasserstoff, Eig., Uebf. in Mandelsäureamid und Mandelsäure *F. Tiemann* u. *L. Friedländer* 1967*b*; Uebf. in Phenylamidoessigsäurenitril *dies.* 1967*b*; Uebf. in Phenylsarkosinnitril dch. Methylamin *F. Tiemann* u. *R. Priest* 1982*b*; Uebf. in Phenyl-dimethamidoessigsäure dch. Dimethylamin *dies.* 1984*b*.
- Benzaldehyd glycocoll disulfid, Entst. *H. Schiff* 2827*b*.
- Benz-*m*-amido-*p*-toluidin, Entst., Eig., Uebf. in Dibenzamidotoluidin *H. Hübner* 2417*b*.
- Benz-*m*-amidoanilid, Schmp. *ders.* 2417*b*.
- Benz-*p*-amidoanilid, Schmp., Salze *H. Hübner* 2417*b*.
- m*-Benzamido-*o*-azo- $\beta$ -naphthol, Entst. aus *m*-Diazobenzamidnitrat dch.  $\beta$ -Naphthol, Eig. *P. Griess* 2036*b*; Verh. geg. Zinn u. Salzsäure *ders.* 2040*b*.
- Benzarsinsäuren, Derivate *W. La Coste* 2254*b*.
- Benzcyanidin, Entst. aus Benzoylcyanid dch. Zinkäthyl, Eig. *E. Frankland* u. *D. A. Louis* 261*a*.
- Benzenylamidophenanthrol, Darst. *F. Japp* u. *E. Wilcock* 1569*a*.
- Benzenyl-*p*-amidotoluol-*m*-mercaptan, Entst. aus *p*-Amidotoluol-*m*-sulfhydrat dch. Benzoylchlorid, Eig., Platindoppelsalz (Anal.) *C. Hess* 493*a*.
- Benzenyldiamidobenzol, Schmp., Salze *H. Hübner* 2417*b*.
- Benzenyltoluylendiamin, Entst. aus Benz-*m*-nitro-*p*-toluidin, Schmp., *H. Hübner* 2417*b*.
- Benzhydrol, Uebf. in Dimethylamido-triphenylmethan dch. Dimethylanilin *O. Fischer* 529*a*.
- , essigsäures, Eig. *C. Vincent* 1001*a*.
- Benzidin, Uebf. in rothen Farbstoff

- dch. Chlor *A. Claus* u. *E. Rister*, Uebf. in Tetrabrombenzidin *dies.* 36 *a*; Uebf. in Tetramethylbenzidin *W. Michler* u. *S. Pattison* 2163 *b*; Uebf. in Diphenylharnstoff dch. Carbo-nylchlorid *W. Michler* u. *A. Zimmermann* 2178 *b*; Verh. zu Helicin *H. Schiff* 2561 *b*.
- Benzydindisulfosäure, Entst., Eig., Salze *P. Griess* 300 *a*.
- p*-Benzoanilin, Uebf. in Benzophenol dch. salpetrige Säure *O. Doebner* 650 *a*.
- Benzoanilin, Eig., Salze, Platindoppelsalz *O. Doebner* u. *G. Weiss* 1836 *b*; Uebf. in Benzodimethylanilin *dies.* 1837 *b*; in Acetylbenzoanilin *dies.* 1838 *b*; in Benzoylbenzoanilin *dies.* 1838 *b*; in Benzophenylisonitril *dies.* 1838 *b*; Uebf. in Benzophenylurethan *dies.* 1839 *b*; in Benzophenylthioharnstoff *dies.* 1839 *b*; in Benzophenol *dies.* 1840 *b*; Einw. v. Chlorzink *dies.* 1841 *b*.
- Benzodimethylanilin, Entst. aus Benzoanilin, Eig., Identität *dies.* 1837 *b*.
- Benzodimethylanilinjodmethyl-Entst., Eig., Anal., Uebf. in Benzodimethylanilin *dies.* 1837 *b*.
- Benzoëdisulfaminsäure, Entst.; Eig., Aethyläther *C. Fahlberg* 1205 *a*.
- Benzoëdisulfosäure, Entst., Eig., Uebf. in Dioxybenzoësäure u. Resorcin *dies.* 1205 *a*.
- Benzoësäure, Uebf. in Benzonaph-  
ton dch. Naphtochinon *F. Japp* u. *N. Müller* 1569 *a*; Umwandlungs-  
produkt d. Eiweissstoffe aus Lupinen  
und Kürbis *E. Schulze* u. *J. Barbieri*  
1785 *b*; Löslichkeit d. Natriumsalzes  
in Weingeist von 0.835 Volumgew.  
*H. Hager* 2423 *b*; Uebf. in Benzoyl-  
bromid durch Phosphortrichlorid *L. Claisen* 2474 *b*.
- m*-Benzoësäureäthylätherazo-  
 $\beta$ -naphthol, Entst. aus *m*-Diazoben-  
zoësäureäthyläthernitrat durch  $\beta$ -  
Naphthol, Eig. *P. Griess* 2035 *b*.
- m*-Benzoësäureazo- $\beta$ -naphthol,  
Entst. aus *m*-Diazobenzoësäurenitrat  
dch.  $\beta$ -Naphthol *dies.* 2035 *b*; Verh.  
geg. Reduktion *dies.* 2040 *b*.
- m*-Benzoësäureazo- $\beta$ -naphthol-  
 $\alpha$ -disulfosäure, Entst. aus *m*-Di-  
azobenzoësäurenitrat dch.  $\beta$ -Naphthol-  
 $\alpha$ -disulfosäure, Eig., Baryumsalze *dies.*  
2037 *b*; Verh. geg. Reduktion *dies.*  
2040 *b*.
- m*-Benzoësäureazo- $\beta$ -naphthol-  
sulfosäure, Entst. aus *m*-Diazoben-  
zoësäure durch  $\beta$ -Naphtholsulfosäure,  
Eig., Baryum-salz *dies.* 2036 *b*; Verh.  
geg. Reduktion *dies.* 2040 *b*.
- m*-Benzoësäureazophenol, Entst.  
aus *m*-Diazobenzoësäurenitrat (od.  
-chlorid) dch. Phenol, Eig., Baryum-  
salz *dies.* 2033 *b*; Verh. geg. Reduk-  
tion *dies.* 2040 *b*.
- m*-Benzoësäureazo-*o*-phenol-  
sulfosäure, Entst. aus *m*-Diazoben-  
zoësäurenitrat durch *o*-Phenolsulfo-  
säure, Eig. *dies.* 2033 *b*; Salze des  
Kalium u. Baryum *dies.* 2034 *b*; Verh.  
geg. Reduktion *dies.* 2040 *b*.
- m*-Benzoësäureazoresorcin; Ent-  
stehung aus *m*-Diazobenzoësäure dch.  
Resorcin, Eig., *dies.* 2034 *b*.
- Benzoësäurephenyläther, Entst.  
*C. Schiaparelli* 1204 *a*.
- Benzoësulfaminsulfosäure, Ent-  
steh., Uebf. in Dioxybenzoësäure u.  
Resorcin *C. Fahlberg* 1205 *a*.
- m*-Benzoësulfosäureazo- $\beta$ -na-  
phthol- $\alpha$ -disulfosäure, Entst. aus  
*m*-Diazosulfobenzoësäure durch  $\beta$ -  
Naphthol- $\alpha$ -disulfosäure, Eig., Baryum-  
salze *P. Griess* 2038 *b*.
- Benzol, Leuchtkraft *Knublauch* 240 *a*;  
Verbr.-wärme *J. Thomsen* 500 *a*; gra-  
phische Formel *L. Barth* 524 *a*; Uebf.  
in Benzoylcarbonsäure durch Chlor-  
oxalsäureamyläther und Aluminium-  
chlorid *L. Roser* 940 *a*; in Phenol  
durch nasc. Sauerstoff *A. R. Leeds*  
975 *a*; in Phenol durch Ozon, nasc.  
Sauerstoff u. Wasserstoffhyperoxyd

- M. Nencki* 1144*a*; Best. des — im Leuchtgas *O. Knublauch* 1163*a*; Uebf. in Dibromatrolactinsäure deh. Brenztraubensäure und Schwefelsäure *C. Böttiger* 1236*a*; Constitutionsformel *J. W. Brühl* 1302*a*; Befreiung von Schwefelkohlenstoff durch alkoholisches Kali *B. Nickels* 1583*a*; Uebf. in *α*-Diphenylpropionsäure durch Schwefelsäure *C. Böttiger* 1595*b*; in Amylbenzol durch Chloraluminiumreaktion *J. Essner* 2581*b*; in Phenol auf direktem Wege *C. T. Kingzett* 2692*b*.
- Benzolon, Nichtexistenz *H. M. Rau* 443*a*.
- Benzolpyrogallolphtaleïn, Entst. aus Benzoylbenzoëssäure u. Pyrogallol Essigsäureverbindung (Anal.), Verh. beim Erhitzen, gegen Schwefelsäure, Triacetyläther; Uebf. in Carbonsäure v. *Pechmann* 1864*b*.
- Benzolresorcinphtaleïn, Entst. aus *o*-Benzoylbenzoëssäure durch Resorcin; Eig.; Verb. mit Chloroform; Verh. beim Erhitzen v. *Pechmann* 1860*b*; Uebf. in Diacetyläther, in Dibromprodukt *ders.* 1861*b*; in Dioxytriphenylmethancarbonsäure *ders.* 1862*b*; in — anhydrid *ders.* 1862*b*.
- Benzolresorcinphtaleïnanhydrid, Entst., Eig., Anal., Acetylderivat v. *Pechmann* 1862*b*.
- Benzolsulfosäure, Verh. gegen Wasserstoffhyperoxyd *A. R. Leeds* 1383*a*.
- Benzolsulfosäureazo-*α*-naphтол, Uebf. in *α*-Naphtochinon *C. Liebermann* 1795*b*.
- Benzolsulfosäurephenyläther, Entst., Eig. *C. Schiaparelli* 1203*a*.
- Benzonaphton, Entst. aus Benzoëssäure durch Naphtochinon, Eig. *F. Japp* u. *N. Müller* 1559*a*.
- Benzo-*m*-nitranilid, Schmp. *H. Hübner* 2417*b*.
- Benzonitril, Einw. auf Brenztraubensäure u. Schwefelsäure *C. Böttiger* 1599*b*.
- Benzo-*m*-nitro-*p*-toluidin, Uebf. in Benz-*m*-amido-*p*-toluidin, Benzoyltoluylendiamin *H. Hübner* 2417*b*.
- Benzophenol, Entst. aus Benzoanilin *O. Dübner* u. *G. Weiss* 650*a*.
- p*-Benzophenol, Entst. aus Benzoanilin, Uebf. in Benzoylbenzophenol, in *p*-Oxybenzoëssäure *O. Dübner* u. *G. Weiss* 1839*b*.
- Benzophenon, Verh. zu fuchsin-schweiflige Säure (keine Färbung) *J. Schmidt* 1850*b*.
- Benzophenylisonitril, Entst. aus Benzoanilin, Eig., Anal. *O. Dübner* u. *G. Weiss* 1838*b*.
- Benzophenylthioharustoff, Entst. aus Benzoanilin, Eig., Anal., Verh. zu Phosphorsäureanhydrid *ders.* 1839*b*.
- Benzophenylurethan, Entst. aus Benzoanilin, Eig., Anal. *ders.* 1839*b*.
- Benzophosphinsäure, Entst. aus *p*-Tolylphosphinsäure, Eig., Salze, Chlorid, Methyläther *A. Michaëlis* u. *C. Panek* 405*a*.
- Benzostilbin, Nichtexistenz *H. M. Rau* 443*a*.
- Benzoylanisid, Krystall. *O. Mühlhäuser* 1569*a*.
- Benzoylazotid, Entst., Ident., mit Hydrocyanbenzid *H. Plücht* 1141*a*.
- Benzoylbenzenyltriamidobenzol, Entst. aus Nitrodibenzoyl-*m*-phenylendiamin durch Reduktion, Eig., Anal., Const. *S. Ruhemann* 2653*b*.
- Benzoylbenzenyltriamidotoluol; Entst. aus Nitrodibenzoyl-*o-p*-toluylendiamin, Eig., Anal., Uebf. in Nitrotoluylendiamin *ders.* 2657*b*.
- Benzoylbenzoanilin, Entst., Eig., Anal. *O. Dübner* u. *G. Weiss* 1838*b*;
- o*-Benzoylbenzoëssigsäureanhydrid, Entst., Eig., Anal. von *Pechmann* 1865*b*; Uebf. in Diphenylphtalid durch Benzol und



- Aluminiumchlorid *ders.* 1866b; Uebf. in Phenyltolylphtalid durch Toluol u. Aluminiumchlorid *ders.* 1867b.
- m*-Benzoylbenzoësäure, Entst. aus Benzoësäureanhydrid, Benzoylchlorid u. Zinkchlorid, Eig., Anal., Ident. *O. Doebner* 647a.
- Benzoylbenzoësäure, Entst., Ident. *C. Friedel* u. *J. M. Krafts* 1206a.
- o*-Benzoylbenzoësäure, Uebf. in Benzolresorcinphtaleïn durch Resorcin v. *Pechmann* 1860b; in Benzolpyrogallolphtaleïn durch Pyrogallol 1864b; in -anhydrid, in Diphenylphtaleïd *ders.* 1865b.
- o*-Benzoylbenzoësäureanhydrid, Entst., Eig., Anal. *ders.* 1866b.
- Benzoylbromid, Entst. aus Benzoësäure durch Phosphortribromid, Eig., Anal., Uebf. in Benzylidenbrombenzot *L. Claisen* 2474b.
- Benzoyl-*i*-butylphenol, Entst. aus *i*-Butylphenol durch Benzoylchlorid, Eig., Anal. *A. Studer* 2187b.
- Benzoylcarbonsäure, Entst. aus Chloroxalsäureamyläther durch Benzol u. Aluminiumchlorid, Ident. *L. Roser* 940a.
- Benzoylchlorid, Doppelverbind. mit Titantetrachlorid, Entst., Eig. *A. Bertrand* 108a; Uebf. in Dibenzoyldiphenyl durch Diphenyl u. Aluminiumchlorid *N. Wolf* 2031b; Einw. auf Glycocollsilber *T. Curtius* 2272b.
- Benzoylcyanid, Uebf. in Benzocyanidin durch Zinkäthyl *E. Frankland* u. *D. A. Louis* 261a; in *m*-Nitrobenzoësäure, in *m*-Nitrophenylglyoxylsäureamid *C. T. Thompson* 1185a.
- Benzoyldimethylauilin, Verh. geg. Natriumamalgam *O. Fischer* 527a.
- Benzoyldimethyl-*o*-toluidin, Entst., Eig. *ders.* 527a.
- Benzoyldiphenyl, Entst. aus Diphenyl u. Benzoylchlorid dch. Aluminiumchlorid *N. Wolff* 2031b; Eig. *ders.* 2032b.
- Benzoyldiphenylamin, Uebf. in Dichlorbenzenyldiphenylamin durch Phosphorpentachlorid *A. Claus* 2368b.
- Benzoylessigcarbonsäure, Const. *S. Gabriel* 919a.
- Benzoylglycolsäureäther, Entst., Eig. *M. Senf* 2416b.
- Benzoyl- $\beta$ -naphthalid, Entst. aus  $\beta$ -Naphtylamin dch. Benzoylchlorid, Eig., Anal. *C. Cosiner* 59a.
- Benzoylpropionsäure, Entst. aus Bernsteinsäureanhydrid, Benzol u. Aluminiumchlorid, Eig., Salze *E. Burcker* 365a.
- Benzoyloxychinolin, Entst., Eig., Anal. *K. Bedall* u. *O. Fischer* 1367a.
- Benzpinakon, Darst. *A. Zagumenni* 1402a.
- Benzylalkohol, Condens. zu Dimethylamidodiphenylmethan dch. Dimethylanilin *O. Fischer* 529a; Darst. aus Benzaldehyd, Löslichkeit in Wasser *R. Meyer* 2394b.
- Benzylamin, Entst. aus Phenylamidoessigsäure *F. Tiemann* u. *L. Friedländer* 1969b.
- Benzylbernsteinsäureäther, Entst., Eig. *D. Zanna, G. u. J. Guareschi* 2242b.
- Benzylchlorid, Verh. geg. Phenylacetat *W. H. Perkin* u. *W. R. Hodgkinson* 261a.
- Benzylcarbaminsäures Benzylammonium, Entst. aus Phenylamidoessigsäure dch. Erhitzen, Eig., Anal., Chlorhydrat (Anal.), Platindoppelsalz (Anal.), Uebf. in Benzylamin *F. Tiemann* u. *L. Friedländer* 1969b.
- Benzylchlorid, Uebf. in Benzoyldiphenylamin und in Viridin durch Diphenylamin *R. Meldola* 1385a.
- Benzylchloromalonsäureester, Uebf. in Benzyltartronsäure u. Zimmtsäure dch. Verseifung *M. Conrad* 619a.
- Benzyl-*o*-cresyläther, Entst.,



- Eig., Uebf. in Trinitrobenzylcresyläther *W. Stüdel* 899a.
- Benzyl-*p*-cresyläther, Entst., Eig., Uebf. in Dinitro-*p*-cresol u. (Dinitrobenzylalkohol) *p*-Nitrobenzylnitrat *ders.* 898a.
- Benzylecyanid, Einw. auf Brenztraubensäure durch Schwefelsäure *C. Böttinger* 1600b; Einw. v. Brom, Uebf. in Phenylbromacetimidbromid, Phenylbromacetonitril und Dicyanstilben dch. *Brom C. L. Reimer* 1797b; 1800b.
- i*-Benzylidiphenyl, Entst., Eig. *G. Goldschmiedt* 2242b.
- p*-Benzylidiphenyl, Entst., Eig. *ders.* 2242b.
- Benzylidiphenylamin, Entst. aus Benzylchlorid durch Diphenylamin *R. Meldola* 1385a.
- Benzylidenaceton, Entst. aus Benzaldehyd dch. Aceton u. Essigsäureanhydrid, Eig., Anal., Dibromid *L. Claisen u. A. Claparède* 2461b.
- Benzylidenacetophenon, Entst. aus Benzaldehyd dch. Benzophenon u. Salzsäure, Eig., Anal., Dibromid, Uebf. in Chlorhydrozimmtsäurephenylketon, Oxydation, Rückspaltg. *des.* 2463b; Uebf. in Dibenzylmethandies. 2466.
- Benzylidenbrombenzoat, Entst. aus Benzoylbromid dch. Benzaldehyd, Eig. *L. Claisen* 2475b.
- Benzylidenfurfurylidenaceton, Entst. *ders.* 2471b.
- Benzylidenmalonsäureester, Uebf. in Zimmtsäure dch. Verseifung *M. Conrad* 620a.
- Benzylidenmesityloxyd, Entst. aus Benzaldehyd u. Mesityloxyd dch. wasserentziehende Mittel, Eig., Anal. *L. Claisen u. A. Claparède* 351a.
- Benzylmethylketol, Entst. aus Benzylmethylketon, Eig., Acetylderivat, Uebf. in Hydrobenzylmethylketon *O. R. Jackson* 379a; Uebf. in Acetyl-*o*-amidobenzoës. *ders.* 885a.
- Benzyl- $\beta$ -naphthyläther, Entst. Eig. *W. Stüdel* 899a.
- Benzyl- $\alpha$ -naphthylamin, Uebf. in Farbstoffdch. Nitroso- $\beta$ -naphthylsulfosäure *R. Meldola* 532a.
- Benzylphenanthron, Entst., Eig. *G. Goldschmiedt* 2243b.
- Benzylphenol, Entst. aus Phenol dch. Benzylalkohol u. Chlorzink *A. Liebmann* 1844b.
- Benzylphenyläther, Uebf. in Trinitrobenzylphenyläther *W. Stüdel* 899a.
- Benzylpyridylammoniumchlorid, Uebf. in Dibenzylpyridin dch. Natriumamalgam *A. W. Hofmann* 1504a.
- Benzylpyrrol, s. a. Toluylypyrrol *L. Lichtenstein* 2093b.
- Benzyltartronsäure, Entst. aus Benzylchlorimalonsäureester dch. Verseifung *M. Conrad* 618a.
- Benzylthymol, Entst. aus natürl. Thymol dch. Benzylchlorid, Eig., Acetylderivat *G. Mazzara* 2834b.
- Berberonsäure, Salze, Uebf. in Nicotinsäure, *i*-Nicotinsäure, Pyridindicarbonsäure *H. Fürth* 2251b.
- Bergenin, Darst. aus *Bergenia sibirica*, Eig., Derivate *E. Morelle* 2694b.
- Bernsteinsäure, Entst. aus Weinsäure dch. Gärung *F. König* 216a; Einfluss der — auf die Gärung des Rohrzuckers *U. Gayon* 1409a; Kalksalz, Uebf. in Aceton, Heptyliden, Phenole (Kresol) dch. trockne Dest. *A. Funaro* 2240b.
- Bernsteinsäureäthyläther Bromirung *F. Urech* 340a.
- Beryllerde, Erkennung dch. Mikroskop *H. Reinsch* 2327b; Trennung von Eisen u. Thonerde *A. Classen* 2782b.
- Beryllium, Atomgewicht *B. Brauner* 53a; Eig. *L. F. Nilson u. Pettersson* 249a.

- Beth-a-barraholz, Isolirung eines neuen Farbstoffs aus — *S. P. Sadtler* u. *W. L. Rowland* 1289 a.
- Biebricher Scharlach, Bildungsweise *J. H. Stebbins* 2419 b.
- Bienenhonig, spec. Gewicht *Schuhmacher-Köpp* 2312 b.
- Bier, Glycerinbestimmung *F. Clausnitzer* 548 a; Unters. auf fremde Bitterstoffe *Dragendorff* 690 a; Alkoholtafeln für Analyse des — *Hehner* 694 a; Bestimmung der Essigsäure in — *C. H. Wolff* 2310 b.
- Biliansäure, Entst. aus Cholsäure, Eig., Salze *P. T. Clève* 1410 a.
- Bimethamidithymochinon, Entstoh., Eig., Deriv. *J. Zincke* u. *Wülfing* 93 a; Uebf. in Dioxythymochinon *T. Zincke* 95 a.
- Biverbindungen, s. a. Diverbindungen.
- Bittermandelöl, s. a. Benzaldehyd.
- Bittermandelölgrün, Salze *O. Fischer* 2520 b.
- Blaue Farbstoffe, s. Farbstoff.
- Blausäure, Beständigkeit im Thierkörper *C. Brame* 694 a; Nachweis nach 8 Wochen zuvor erfolgtem Tode im Körper *E. Reichardt* 2421 b.
- Blei, Verh. geg. concentrirte Schwefelsäure *J. Napier* 121 a; Best. m. Hilfe von Kalium- od. Ammoniumoxalat *M. A. von Reis* 1174 a; Verh. behufs Best. auf elektrolytischem Wege *A. Classen* u. *M. A. v. Reis* 1627 a; Best. des — in Zinn, welches zum Verzinnen dient *Roux* 1726 b; Jodverbindungen d. — *A. Ditte* 2579 b; Nachweis bei Vergiftung *V. Lehmann* 2847 b.
- Bleibromid, Löslichkeit in Salzsäure *A. Ditte* 991 a.
- Bleichlorid, Löslichkeit in Salzsäure *ders.* 991 a; Einfl. der Concentration von Bleinitratlösung auf die Löslichkeit von — *F. Ruyssen* u. *E. Varenne* 2060 b.
- Bleiglanz, Bestimm. des Schwefels *A. Harding* 2091 b.
- Bleihyperoxyd, Werthbest. *H. Fleck* 855 a. Einw. auf die Alkalijodide *A. Ditte* 2228 b.
- Bleijodid, Löslichkeit in Salzsäure *A. Ditte* 991 a; Ausdehnungscoefficient, Verbindung mit Jodsilber *G. F. Rodwell* 1190 a; Verbindung mit den Alkalijodiden *A. Ditte* 1707 b.
- Bleikammerkrystalle, Verwendg. als Desinfektionsmittel *Sulliot* 1199 b.
- Bleikupfer vanadat, Vorkommen, Analyse *F. Pisani* 1561 a.
- Bleioxyd, Einw. auf die Jodüre der Alkalien *A. Ditte* 1702 b.
- Bleisulfat Verh. gegen Schwefel *E. Füllol* u. *Senderens* 2416 b.
- Bleitetrafluorid, Zers. *B. Brauner* 1946 b.
- Blut, Veränderungen b. Verbrennungen der Haut *L. von Lesser* 2590 b.
- Blutextravasationen, Vorkommen von Eisen *A. J. Kunkel* 688 a.
- Blutkrystalle, Zus. Verh. geg. Reagentien *H. Struve* 930 a.
- Blutserumalbuminate. Rotationsvermögen und Best. dch. Circumpolarisation *L. Fredericq* 2293 b.
- Boracit, verschiedenart. Vorkommen in Kainit und Carnallit *H. Precht* u. *B. Wittjen* 2134 b.
- Borax, Einfl. auf die Eiweisszersetzung im Organismus *M. Gruber* 2290 b.
- Borneolacetat, Ueberf. in Oxy-campheracetat dch. Oxydation *H. Schrötter* 1284 a.
- Borneolkohlensaures Natrium, Entst., Eig. *J. Kachler* u. *F. V. Spitzer* 1406 a.
- Borneolnatrium, Entst., Eig. *ders.* 1406 a.
- Borocitrate des Kalium, Lithium, Ammonium, Magnesium u. Natrium *E. Scheibe* 1113 a.
- Boroxotrichlorid, Darstellungsversuche *A. Michaelis* u. *P. Becker* 914 a.
- Borsäure, Uebf. in Borwasserstoff dch. Kalium *B. Reinitzer* 510 a; Vor-

- kommen in den Salzseen u. natürl. Salzwassern *Dieulafoy* 2234 *b*; Erkennung dch. Mikroskop *H. Reinsch* 2327 *b*.
- Borwasserstoff**, Entst. aus Borsäure durch Kalium *B. Reinitzer* 510 *a*; Entst., Eig., *F. Jones* u. *R. L. Taylor* 1397 *a*.
- Borwolframsäure**, Natriumsalze *D. Klein* 254 *a* u. 360 *a*; Baryumsalz, Zusammensetzung *ders.* 360 *a*; Eig., Salze *ders.* 2412 *b*; Salze *ders.* 2578 *b*.
- Brassica napus**, Gehalt an Myronsäure *H. Ritthausen* 2588 *b*.
- Brassica rapa**, Gehalt an Myronsäure *ders.* 2588 *b*.
- Braunstein**, Prüfung *A. Wagner* 2425 *b*.
- Brechungsäquivalente v. Kohlenstoff**, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff *H. Gladstone* 1553 *a*.
- Brechungsvermögen**, Einfluss der Struktur auf das Licht — organisch. Verbindungen *J. Kanonikow* 1697 *b*; spezifisches — fester Körper in ihren Lösungen, Best. *P. P. Bedson* u. *W. C. Williams* 2549 *b*; molek. — von Citraconsäure- u. Mesaconsäureäther *J. W. Brühl* 2736 *b*.
- Brenner mit gleichzeitiger Luft- und Gasregulierung** *J. Schober* 1220 *a*.
- Bronner, Bunsen'scher**, entleuchtende Wirkung der Luft in der Flamme des — *K. Heumann* 1250 *a*.
- Brenzcatechin**, Uebf. in Carboxy-tartronsäure dch. salpetrige Säure *L. Barth* 524 *a*; Entst. aus Anilin dch. Oxydation *F. Tiemann* u. *W. H. M. Müller* 1991 *b*; Verh. zu fuchsin-schweflige Säure (keine Färbung) *J. Schmidt* 1851 *b*; Uebf. in Protocatechualdehyd dch. Chloroform und Natronlauge *F. Tiemann* u. *P. Koppe* 2015 *b*.
- Brenztraubensäure**, Uebf. in Oxyäthylidensuccinaminsäure *C. Böttiger* 87 *a*.
- Brenztraubensäure**, Entst. aus Glycerinsäure und aus Weinsäure dch. Kaliumhydrosulfat *E. Erlenmeyer* 321 *a*; Einw. auf Benzol, Toluol, Aethylbenzol, Cumol, Metaxylol, Cymol, Mesitylen durch Schwefelsäure *C. Böttiger* 1595 *b*; Einw. auf Benzonitril dch. Schwefelsäure u. auf Benzylcyanid dch. Schwefelsäure *ders.* 1599 *a*.
- Brenztraubensäureäthyläther**, Entst., Eig. *C. Böttiger* 316 *a*.
- Brenzweinsaures Natrium**, Verh. zu Benzaldehyd u. Essigsäureanhydrid, Bemerk. *E. Paternó* 2120 *b*.
- Brom**, Abspaltung von — aus gebromten aromatischen Verbindungen im Organismus *E. Steinauer* 1210 *a*.
- Bromacetylbenzol**, Verh. geg. Dimethylanilin, Dimethyl-*o*-toluidin, Dimethyl-*p*-toluidin *W. Städel* u. *O. Siepermann* 983 *a*.
- Bromacet- $\beta$ -naphthalid**, Entst. aus  $\beta$ -Acetnaphthalid, Eig., Anal., Uebf. in Brom- $\beta$ -naphthylamin *C. Cosiner* 59 *a*.
- $\alpha$ -Bromacrylsäure**, Entst. aus  $\alpha, \beta$ - und aus  $\alpha$ -Dibrompropionsäure, Identität *E. Erlenmeyer* 1867 *b*.
- Bromäthylcinolinbromür** u. — chlorür *L. Berend* 1349 *a*.
- Bromäthylcinchonidin**, Oxydation zu Chinolinmonocarbonsäure *A. Claus* u. *H. Weller* 1922 *b*; Eig., Smp. *ders.* 1922 *b*.
- Bromäthylen**, Verh. zu Reagentien *M. Kutscheroff* 1532 *a*; zu essigsaurem Quecksilberoxyd *ders.* 1539 *a*.
- Bromäthylen-*o*-nitrophenyläther**, Entst. aus *o*-Nitrophenolnatrium dch. Aethylenbromid, Uebf. in Aethylenphenyl-*o*-nitrophenyläther, Amidoäthylen-*o*-nitrophenyläther *A. Weddige* 2275 *b*.
- Bromäthylen-*p*-nitrophenyläther**, Entst., Amidoverbind. *ders.* 2276 *b*.
- Bromäthylenphenyläther**, Entst. ans Phenolnatrium dch. Aethylen-

- bromid, Eig., Uebf. in Imidoäther *ders.* 2275 b.
- p*-Bromaldehyd, Entst., Schmp. *F. White* 1286 a.
- Bromallylkohol, Entst. aus Tribromhydrin dch. Natrium *L. Henry* 404 a.
- Bromamidobarbitursäure, Entst. aus Uramil dch. Brom, Anal., Eig. *E. Mulder* 1060 a.
- Bromammonium, Eig. *J. M. Eder* 511 a.
- Bromamylen, Einw. von Schwefelsäure *G. Bouchardat* 2261 b.
- Bromanissäure, Eig., Salze *W. Kelbe* 2829 b.
- Bromapophyllensäure, Entst. aus Bromtarconin dch. Brom, Eig., Salze *E. v. Gerichten* 2833 b.
- o*-Brombenzaldehyd, Entst., Schmp. *F. White* 1286 a.
- m*-Brombenzaldehyd, Entst., Schmp. *ders.* 1286 a.
- p*-Brombenzoesäure, Entst. aus *p*-Nitrobenzoesäure dch. Brom, Ident. *W. Halberstadt* 910 a.
- Brombenzol, Verh. geg. Schwefelsäure *J. Herzig*.
- Brombernsteinsäure, Entst. aus Bernsteinsäureester *G. Schacherl* 637 a.
- Brombrenzweinsäure, Entst. aus  $\beta$ -Methyläthyltricarbonsäure, Eig. *A. Bischoff* u. *M. Guthzeit* 616 a.
- Brom-*i*-buttersäure, Uebf. in  $\alpha$ -Oxy-*i*-buttersäure dch. Salpetersäure *J. Kachler* 2262 b.
- $\alpha$ -Brom-*i*-butyrylbromid, Entst. aus *i*-Buttersäure, Uebf. in d. Hydrat des Pentamethyläthol durch Zinkmethyl *M. Kaschirsky* 2065 b.
- $\alpha$ -Brombutyrylbromid, Uebf. in Methyläthyl-*i*-propylcarbinol durch Zinkmethyl *M. Kaschirsky* 2065 b.
- Bromcaffein, Entst., Eig., Anal. Uebf. in Aethoxy- u. Hydroxycaffein *E. Fischer* 639 a.
- Bromcampher, Eig. der Bromatome im — *R. Schiff* 1377 a.
- Bromchinon, Entst., Eig. *E. Sarauw* 2584 b.
- Bromchinolin, Entst. aus Chinolinchlorhydrat, Eig., Chlorhydrat, Jodmethylat *W. La Coste* 915 a.
- Bromcitraconsäureanhydrid, Entsteh. aus Mesadibrombrenzweinsäure dch. Wasser, Ident. *P. Krusemark* 518 a.
- Bromcodein, Verh. geg. Phosphor-pentachlorid *E. v. Gerichten* 2832 b.
- $\alpha$ -Bromcrotonsäure, Entst. aus  $\beta$ -Methyläthyltricarbonsäure, Ident. *A. Bischoff* u. *M. Guthzeit* 614 a; Entst., Eig., Uebf. in Tribrombuttersäure *A. Michael* und *M. Norton* 1202 a.
- Bromcymolsulfosäure, Entst. aus Bromcymol, Eig., Salze *E. Paternó* u. *F. Canzoneri* 1288 a.
- Brom- $\alpha$ -*m-i*-cymolsulfosäure, Entst., Eig., Bleisalz *W. Kelbe* 2829 b.
- Bromdiallylen, Entst. aus Diallyldibromid durch alkoh. Kali, Eig., Anal. *L. Henry* 400 a.
- Bromdimethylanilin, Uebf. in Dimethylanilinsulfosäure *W. Michler* u. *H. Walder* 2177 b.
- Bromdibenzoyl-*o-p*-toluylendiamin, Entst., Eig., Anal., Uebf. in Bromtoluylendiamin *S. Ruhemann* 2658 b.
- Bromdimethyl-*o*-toluidin, Entst. aus Dimethyl-*o*-toluidin und aus *o*-Bromtoluidin *W. Michler* u. *A. Sampaio* 2173 b; Verh. gegen Schwefelsäure u. geg. Oxydation *ders.* 2173 b.
- Brom- $\alpha$ -dioxybenzoesäure, Entsteh. aus  $\alpha$ -Dioxybenzoesäure, Eig., Salze *J. Zehenter* 2245 b.
- Bromessigsäureäthyläther, Verhalten gegen Bromäthyl *L. Aronstein* 606 a.
- Bromessigsäure, Entst. aus Aethylenbromid *J. Kachler* 2262 b; Verh. geg. Salpetersäure *ders.* 2262 b.
- Bromhydratropasäure, Entst. aus Atropasäure dch. Bromwasserstoff-

- säure *K. Kraut* u. *G. Merling* 331a; Entst. aus Atrolactinsäure dch. Bromwasserstoff *H. Kast* 519a.
- $\alpha$ -Bromhydratropasäure, Entst., Fig. *G. Merling* 2585b.
- $\beta$ -Bromhydratropasäure, Entst. aus Atropasäure dch. Bromwasserstoff, Fig. *ders.* 2585b.
- Bromhydratropasäureäthyläther, Entst., Uebf. in Aethylatrolactinsäure *L. Rügheimer* 447a.
- Bromhydrochinon, Entst., Fig. *E. Sarauw* 2584b.
- Bromindirubin, Entst. aus Bromisatin und Indoxyl, Fig., Zus. *A. Baeyer* 1745b.
- Bromierungsmethode, organischer Säuren *C. Hell* 891a.
- Bromisatin, Uebf. in Bromindirubin dch. Indoxyl *A. Baeyer* 1745b.
- Bromitaconsäureanhydrid, Entsteh. aus Itadibrombrenzweinsäure durch Erhitzen *W. Petri* 1637b.
- Brommethacrylsäure, Entst. aus Citra- u. Mesadibrombrenzweinsäure durch Natriumcarbonat, Kalksalz, (Fig.) *P. Krusemark* 517a.
- i*-Brommethacrylsäure, Entst. a. Mesadibrombrenzweinsäure dch. Natriumcarbonat, Kalksalz (Fig.) *ders.* 517a.
- Brommethylchinin, Entst., Fig. *A. Claus* u. *F. Mallmann* 76a.
- Brom- $\alpha$ -naphtochinon, Uebf. in -anilid *C. Baltzer* 1902b; Uebf. in -*p*-bromanilid *ders.* 1902b.
- Brom- $\alpha$ -naphtochinonanilid, Entst. aus Brom- $\alpha$ -naphtochinon u. Anilin, Fig. *ders.* 1902b.
- Brom- $\alpha$ -naphtochinon-*p*-bromanilid, Entst. aus  $\alpha$ -Naphtochinonanilid, Fig., Salze, Uebf. in Bromoxynaphtochinon und *p*-Bromanilin *ders.* 1901b; Uebf. in  $\alpha$ -Naphtochinon-*p*-bromanilid *ders.* 1902b; Entst. aus Brom- $\alpha$ -naphtochinon durch *p*-Bromanilin *ders.* 1902b.
- Brom- $\beta$ -naphtylamin, Entst. aus  $\beta$ -Naphtylamin, Fig., Anal. *C. Coisner* 59a.
- o*-Brom-*p*-nitrophenetol, Darst. aus Phenetol, Fig. *Hallock* 37a.
- p*-Brom-*o*-nitrophenetol, Darst. aus Phenetol, Fig. *ders.* 36a.
- Bromoforn. Entst. aus Eisessig u. Brom durch erhitzte Thierkohle *A. Dumoiseau* 362a.
- Bromofornaceton, Entst., Fig. *C. Willgerodt* 2458b.
- Bromphenetol, Entst. aus Phenetol. Fig., Uebf. in *p*-Brom-*o*-nitrophenetol *E. J. Hallock* 36a.
- Bromphosphor, Wärmeentwicklung bei Verbindung *J. Ogier* 500a.
- Brompropionsäure, Uebf. i. Dijodbromacrylsäure und in Chlorbromacrylsäure *C. F. Mabery* und *R. Lloyd* 2070b.
- $\alpha$ -Brompropionylbromid, Entst. aus Propionsäure *M. Kaschirsky* 2064b; Uebf. in Dimethyl-*i*-propylcarbinol dch. Zinkmethyl *ders.* 2064b.
- $\alpha$ -Brompropionsäureäthyläther, Einwirkung von Metallen *E. Scherks* 2256b.
- Bromsaures Silber, Verhalten geg. Chlorgas *J. Krutwig* 305a.
- Bromtarconin, Uebf. in Pyridin durch Natronkalk *E. v. Gerichten* 310a; Darst., Anal., Uebf. in Nartin dch. conc. Salzsäure *ders.* 313a; Uebf. in Cupronin und Tarnin *ders.* 315a; Uebf. i. Bromapophyllensäure *ders.* 2833b.
- Brom-*o*-toluidin, Uebf. in Bromdimethyl-*o*-toluidin *W. Michler* u. *A. Sampaio* 2173b.
- Brom-*o*-*p*-toluylendiamin, Entsteh., Fig., Anal. *S. Ruhemann* 2659b.
- $\gamma$ -Brom-*m*-toluylsäure, Entst. a. *m*-Toluylsäure, Const. *O. Jacobsen* 2351b.
- $\beta$ -Brom-*m*-toluylsäure, Entst. a. *m*-Toluylsäure, Const. *ders.* 2351b.

- Bromvaleriansäure, Entst. aus Allylessigsäure, Eig., Uebf. in Valerolacton *A. Messerschmidt* 2260 *b*.
- Bromvalerolacton, Entst. aus Dibromvaleriansäure, Eig. *ders.* 2260 *b*.
- Bromvinyl, s. a. Bromäthylen.
- Bromwasserstoff, Doppelverbindg. mit Ammoniak *L. Troost* 992 *a*; Darst. in Laboratorien *A. Harding* 2085 *b*; Anwendung zur Best. von Schwefel im freien Zustande und in Erzen *ders.* 2089 *b*.
- Brom-*p*-xylol, Uebf. in *i*-Xylolsäure dch. Natrium u. Chlorkohlensäureäthyläther und Verseifung *O. Jacobsen* 2111 *b*.
- Brucin, Uebf. in Dinitrobrucin *A. Claus* 763 *a*.
- Brunnenwasser, Erkennung u. Bestim. d. Nitratsim — *A. Wagner* 2298 *b*.
- Buchweizen, Zus. *G. Lechartier* 2293 *b*.
- Buschthee, Untersuchung *H. Greenish* 850 *a*.
- Butenylglycerin, Entst. aus Crotonylalkohol dch. Brom u. Wasser, Eig., Uebf. in Triacetylderivat, Verh. gegen Reduktion *A. Lieben* u. *S. Zeisel* 516 *a*.
- Butter, Untersuchung *G. Ambühl* 1123 *a*; Prüfung *Münzel* 1124 *a*.
- Buttersäure, Verbindg. mit Calciumchlorid, Eig. *A. Lieben* 513 *a*.
- i*-Buttersäure, Oxydation mit Salpetersäure *J. Bredt* 1784 *b*.
- norm*-Buttersäure, Entst. aus Butyrolacton *A. Saytzev* 2826 *b*.
- i*-Butylacetal, Darst. *S. Oeconomides* 1201 *a*; Nebenprodukt bei Darstell. von — *P. Oeconomides* 2580 *a*.
- i*-Butyläpfelsäure, Entst. *T. Purdie* 2238 *b*.
- i*-Butylaldehyd, Verh. geg. Salzsäure *S. Oeconomides* 2581 *b*; Condensation mit *m*-Amidobenzoësäure *H. Schiff* 2828 *b*.
- norm*-Butylalkohol, Entst. aus Crotonaldehyd dch. Reduktion *A. Lieben* u. *S. Zeisel* 515 *a*.
- i*-Butylalkohol (primär), Verh. zu fuchsinschweflige Säure (keine Färbung) *J. Schmidt* 1851 *b*.
- i*-Butylallylmalonsäure, Versuch der Darst. aus Malonsäureäthyläther dch. *i*-Butyljodid u. Allyljodid *M. Ballo* 335 *a*.
- i*-Butylamido-*i*-butylbenzol, Entst. aus Anilin dch. *i*-Butylalkohol, Acetylderivat *A. Studer* 1473 *a*.
- i*-Butylanisol, Entst. aus *i*-Butylphenolkalium dch. Jodmethyl, Eig., Anal. *ders.* 2187 *b*.
- Butylanthracendihydrür, Eig., Anal. *C. Liebermann* u. *Walder* 462 *a*.
- Butylanthradihydrür, Atomgewichtsbest. *C. Liebermann* u. *L. Landshoff* 437 *a*.
- Butylbromid, Darst., Eig., Anal., Dampfdichtebest. *H. B. W. Roozboom* 2398 *b*.
- Butylchloral, Verh. zu fuchsinschweflige Säure (Violette Färbung) *J. Schmidt* 1849 *b*; Einw. von Zinkäthyl *K. Garzaroli-Thurnlackh* 2759 *b*.
- i*-Butylchlorid, Uebf. in Chlor-*i*-butylen und *i*-Butylidenchlorid dch. Phosphorpentachlorid *S. Oeconomides* 1201 *a*.
- i*-Butylchloromalonsäureester, Uebf. in *i*-Butylhydroxyessigsäure *M. Guthzeit* 617 *a*.
- i*-Butylen, Uebf. in Nitrobutylen u. Butylendinitrit *L. Haitinger* 1399 *a*.
- Butylendinitrit, Entst. *ders.* 1399 *a*.
- Butylhydroanthranol, Entst., Eig., Anal. *C. Liebermann* u. *G. Tobias* 802 *a*.
- i*-Butylhydroxyessigsäure, Entstehung aus *i*-Butylchloromalonsäureester *M. Guthzeit* 617 *a*.
- i*-Butyliden-*m*-amidobenzoësäure, Entst., Eig. *H. Schiff* 2828 *b*.
- Butylidenbromid, Uebf. in Paraconiin dch. Ammoniak *A. Michael* 2105 *b*.
- i*-Butylidenchlorid, Entsteh. aus *i*-Butylchlorid dch. Phosphorpen-

- chlorid *S. Oeconomides* 1201 *a*; Uebf. in Chlor-*i*-butylen *ders.* 1568 *a*.
- i*-Butylmalonsäure, Eig. *M. Guthzeit* 2690 *b*.
- Butylallylmethylcarbinol, Uebf. in Hexylglycerin *W. Markownikoff* u. *J. Kablukoff* 1711 *b*.
- Butyloxanthranol, Entst. aus Butylanthracendihydrür durch Chromsäure *C. Liebermann* u. *L. Landshoff* 458 *a*; Eig., Anal. *C. Liebermann* u. *Walder* 462 *a*.
- Butyloxanthranolchlorid, Eig., Anal., Verhalten geg. Wasser *dies.* 463 *a*.
- i*-Butylphenol, Entst. aus Amid-*i*-butylbenzol, Eig., Anal., Uebf. in Dinitroderivat *A. Studer* 1474 *a*; Entst. aus Phenol, *i*-Butylalkohol u. Zinkchlorid, Eig., Ident. mit — aus Butylanilin dch. Diazotirung *A. Liebermann* 1842 *b*; Uebf. in *i*-Butylanisol *A. Studer* 2187 *b*; in Benzoyl-*i*-butylphenol *ders.* 2187 *b*; in Acetyl-*i*-butylphenol *ders.* 2187 *b*; Uebf. in *i*-Butylenbromür und Phenol *ders.* 2188 *b*.
- i*-Butylrechtsweinsäureäther, Eig. *A. Pictet* 2790 *b*.
- i*-Butyltartronsäure, Eig. *M. Guthzeit* 2690 *b*.
- norm*-Butyraldehyd, Entsteh. aus Crotonaldehyd dch. Reduktion *A. Lieben* u. *S. Zeisel* 515 *a*.
- i*-Butyraldehyd, Condensation *W. Fossek* 2271 *b*.
- Butyrolacton, Uebf. in *norm*-Buttersäure *A. Saytzev* 2826 *b*.
- Butyrylameisensäure, Entst. aus Butyrylcyanid, Eig. *E. Moritz* 524 *a*.
- i*-Butyrylameisensäure, Entst. aus *i*-Butyrylchlorid, Eig. *ders.* 523 *a*.
- norm*-Butyrylchlorid, Ueberf. in Dipropylcarbinol dch. Zinkpropyl *A. Schtscherbakow* 1710 *b*.
- Butyrylchlorid, Uebf. in *i*-Butyrylcyanid, Di-*i*-butyryldicyanid und *i*-Butyrylameisensäure *ders.* 523 *a*.
- Butyrylcyanid, Entst., Eig., Uebf. in Butyrylameisensäure *ders.* 524 *a*.
- i*-Butyrylcyanid, Entst. aus *i*-Butyrylchlorid dch. Cyansilber, Eig., Uebf. in *i*-Butyrylameisensäure *ders.* 523 *a*.
- Butyrylglycolsäureäther, Entst., Eig. *W. Senf* 2416 *b*.
- i*-Butyrylglycolsäureäther, Entstehung, Eig. *ders.* 2416 *b*.

## C.

- Cadmium, Trennung v. Kupfer dch. unterschwefligsaures Natron *G. Vortmann* 546 *a*.
- , elektrolytische Best. *E. F. Smith* 1122 *a*; Best. mit Hilfe von Kaliumod. Ammoniumoxalat *M. A. von Reis* 1175 *a*; Best. auf elektrolytischem Wege *A. Classen* u. *M. A. von Reis* 1628 *b*; Trennung v. Zink Kupferschläger 1726 *b*; Trennung v. Kupfer Wismuth und Mangan *A. Classen* 2782 *b*; Erkennung neben Kupfer *A. Orłowsky* 2844 *b*.
- Cadmiumwolframborat, Anwendg. *D. Klein* 1395 *a*.
- Caffeidin, Darst., Salze, Aethylcaffeidin *E. Schmidt* 816 *a*.
- Caffein, Uebf. in Bromcaffein *E. Fischer* 637 *a*; Uebf. in Cholestrophan dch. Chromsäure *R. Maly* u. *F. Hinteregger* 723 *a*; Verh. gegen Salzsäure, Salze *E. Schmidt* 813 *a*; —, citronensaures *J. U. Lloyd* 851 *a*. Oxydation dch. Chromsäure *R. Maly* und *F. Hinteregger* 893 *a*; Uebf. in Dimethylalloxan und Methylharnstoff dch. chloresäures Kali und Salzsäure *E. Fischer* 1912 *b*; Const. *ders.* 1914 *b*.
- Caffolin, Entst. aus Hypocaffein, Eig., Anal. *ders.* 1907 *b*; Uebf. in Methylharnstoff durch Jodwasserstoffsäure *ders.* 1908 *b*; in Cholestrophan dch. Chromsäure *ders.* 1908 *b*.
- Caffursäure, Entst. aus Diäthoxyhydroxycaffein dch. Salzsäure, Eig.,



- Anal., Salze *ders.* 1909*b*; Uebf. in Hydrocaffursäure durch Jodwasserstoffsäure *ders.* 1910*b*; Verh. gegen Chromsäure *ders.* 1910*b*; Uebf. in Mesoxalsäure, Methylharnstoff, Methylamin dch. bas. essigsäures Blei *ders.* 1911*b*.
- Calcium, Erkennung dch. Mikroskop *H. Reinsch* 2329*b*.
- Calciumcarbonat, basisches, Zusammensetzung, Eig., Wärmentswicklung beim Auflösen in Salpetersäure *F. M. Raoult* 2059*b*.
- Calciumchlorid, Verbindung mit Buttersäure, Entst., Eig. *A. Lieben* 513*a*; Verbindung mit den Alkoholen *J. B. Heindl* 1200*a*.
- Calciumcyanid, Lösungswärme für Wasser *Joannis* 1702*b*.
- Calciumoxychlorid, Bildungswärme *André* 1702*b*.
- Calciumphosphat, neutrales, Löslichkeit in neutralen Ammoniak- u. Alkalisalzen *A. Terreil* 1579*a*; Quant. Anal. *E. Erlenmeyer* 1870*b*.
- Calciumsulfat, Einfluss der Temperatur des Volta'schen Bogens *F. Jeremin* 1704*b*.
- Calorimetrie mit Hilfe des Bunsen'schen Eis calorimeters *C. von Than* 1556*a*.
- Calorimetrische Messungen, Vergleichung d. Ergebnisse *ders.* 2679*b*.
- Campher, Oxydation *M. Ballo* 332*a*; Verh. geg. Alkohol *ders.* 334*a*.
- Campheräthylimid, Entst. aus Camphersäureäthylimidäthylimidin durch Salzsäure, Eig., Anal. *O. Wallach* u. *J. Kamenski* 163*a*; Entstehen aus camphersäurem Aethylamin durch Destillation *dies.* 164*a*.
- Campheräthylimidäthylimidin, Reinigung, Anal., Salze, Zers. dch. Salzsäure, Entst. aus Campheräthylimid *O. Wallach* u. *J. Kamenski* 162*a*.
- Campherkohlen säure, Eig., Salze, Chlorid *J. Kachler* u. *F. V. Spitzer* 1406*a*.
- Camphorsäure, Synthese aus Bernsteinsäureäther *M. Ballo* 337*a*; Entstehung aus Cyancampher *A. Haller* 2248*b*.
- Camphersäureäthylimid, Uebf. in Campheräthylimidäthylimidin *O. Wallach* u. *J. Kamenski* 165*a*.
- Camphinsäure, Entst. aus Cyancampher *A. Haller* 2247*b*.
- Candis, freiwillige Veränderung des rohen — *U. Gayon* 112*a*.
- Caprolacton, Entst. aus Bromcapronsäure, Eig., Uebf. in Oxycapronsäure *R. Fittig* u. *E. Hjelt* 2259*b*.
- Capronsäure, Leucinsäure aus Gährungs— *G. Elisahoff* 1401*a*.
- i-Capronsäure, Oxydation mit Salpetersäure *J. Brecht* 1780*b*.
- Capthee, Untersuchung *A. H. Church* 851*a*.
- Carbaminsäure, Dampfspannung d. Ammoniaksalzes der — *Jsambert* 2678*b*.
- Carbaminthioglycolsäure, Doppelverbind. mit Sulfocyanessigsäure, Anal., Eig. *P. Claesson* 731*a*.
- Carbazol, Ident. mit Dichinolylin *H. Weidel* 2263*b*.
- Carbocinchomeronsäure, Entst. aus  $\alpha$ -Oxycinchoninsäure dch. Oxydation *M. Andressen* 587*a*.
- Carboditolylimid, Entst. aus Carbonylthiocarbotoxid dch. Erhitzen, Uebf. in Phenylditolylguanidin dch. Anilin *W. Will* 1488*a*.
- Carbolsäure, Resorption bei ärztlichen Anwendungen; — Nachweis im Harn *A. Cloëtta* u. *E. Schaer* 1574*a*; Quant. Best. in Verbandsstoffen *K. Seubert* 1581*a*; Verhalten geg. Reagentien *E. Hirschsohn* 2306*b*.
- Carbonylthiocarbanylid, Entst. aus Thiocarbanylid dch. Chlorkohlenoxyd, Eig., Anal. *W. Will* 1486*a*.
- Carbonylthiocarbotoxid, Entstehung aus Ditolylthioharnstoff, Eig., Anal., Uebf. in Carboditolylimid *ders.* 1487*a*.



- Carbostyryl, Darstell. aus *o*-Nitrozimmtsäureäther *P. Fricdländer* u. *H. Ostermaier* 1916*b*; Eig., Barytsalz Äthyläther *dies.* 1917*b*; Oxydation zu Isatin *dies.* 1920*b*.
- Carbotriphenylamin, Entst. aus Dimethylanilin dch. Tetrachlorkohlenstoff, Anal. *W. Michter* u. *H. Walder* 2174*b*.
- Carboxytronsäure, Entst. aus Brenzcatechin dch. salpetrige Säure, Kalksalz *L. Barth* 524*a*; Entst. aus Formyltricarbonsäureester *M. Conrad* 618*a*.
- Castanea vesca*, Tannin in — *S. De Luca* 2251*b*.
- Catechin, Verh. geg. Diazobenzolchlorid *C. Etti* 2266*b*.
- Cellulose, Acetylderivate *Franchimont* 1290*a*; Verh. gegen Schwefelsäure *J. Bevan* u. *C. F. Cross* 2587*b*.
- Ceritmetalle, Untersuchung *D. Mendelejew* 2321*b*.
- Certetrafluorid, Zersetzung *B. Brauner* 1944*b*.
- Cetylacetessigester, Uebf. in Cetyllessigsäure *M. Guthzeit* 845*a*.
- Cetyllessigsäure, Entst., Eig. *ders.* 845*a*.
- Cetylmalonsäure, Entst., Eig., Uebf. in Cetyllessigsäure *ders.* 845*a*.
- Chelidonium majus*, Gehalt an Citronen- und Aepfelsäure *L. Haitinger* 2268*b*.
- Chemische Wirkung, im magnetischen Felde *J. Remsen* 2222*b*.
- Chinaalkaloide, Const. *O. Hesse* 265*a*.
- Chinacetophenon, Entst. aus Hydrochinon durch Chlorzink u. Eisessig, Eig., Acetylderivat *M. Nencki* u. *W. Schmid* 1567*a*.
- Chinamidin, Entst., Eig., Salze *O. Hesse* 1571*a*.
- Chinamin, Darst., Salze, Uebf. in Apochinamin, Chinamidin, Protochinamin *ders.* 1570*a*.
- Chinanisol, s. a. Methoxychinolin.
- Chinarinden, Gehalt an Cinchonidin u. Homocinchonidin *ders.* 390*b*.
- Chinasäure, Verhalten zu den Spaltpilzen *O. Loew* 450*a*.
- Chinidin, Uebf. in Hydrochinidin durch Kaliumpermanganat *C. Forst* u. *C. Böhringer* 1954*b*; s. a. Cinchonidin.
- Chinin, Uebf. in Propionylchinin *O. Hesse* 271*a*; Platinsalz *ders.* 1572*a*; blaue Fluorescenz *ders.* 1888*b*; Uebf. in Chininsäure *Z. H. Skraup* 2280*b*; in Chinindiäthyljodid *ders.* 2281*b*; Chlorhydrat (Untersuchung) *C. H. Wolff* 2308*b*; quant. Best. als Herapathit *A. Christensen* 2315*b*; Uebf. in Dinitrochinin *E. Rennie* 2692*b*.
- Chininchlorhydrat, Doppelverb. mit Chlorwasserstoffharnstoff, Entst. Eig. *A. Drigin* 2069*b*.
- Chinindiäthyljodid, Entst., Eig. *Z. H. Skraup* 2281*b*.
- Chininkupferacetat, Entst., Eig. *ders.* 2282*b*.
- Chininsäure, Entst. aus Chinin, Eig., Salze, Uebf. in Pyridintricarbonsäure, Xanthochinsäure *ders.* 2280*b*.
- Chininsilber, Entst., Eig. *ders.* 2282*b*.
- Chininsilberacetat, Entst., *ders.* 2282*b*.
- Chininsulfat, käuf., Prüfung auf fremde Chinaalkaloide *E. Kerner* 280*a*.
- Chinolin, Entst. aus Aniluvitonsäure *C. Böttiger* 90*a*; Uebf. in Tetrahydrodichinolin *W. Koenigs* 98*a*; in Tetrahydrochinolin *ders.* 100*a*; Reaktionen *A. Claus* 146*a*; Physiologische und physiologisch-chemische Wirkungen des Chinolins *J. Donath* 178*a*; Reaktionen *A. Krakau* 599*a*; zur Reduktion *A. Claus* u. *P. Himmelmann* 339*a*; rohes, Gehalt an Lutidin (Äthylpyridin) *C. de Coninck* 682*a*; Uebf.

- in Brom- u. Dibromchinolin *W. La Coste* 915a; roh, fraktionirte Dest. *O. de Coninck* 1002a; Eig., Platinsalz, Uebf. in Chinolinsäure *Z. H. Skraup* 1003a; in Dichinolin *C. G. Williams* 1110a; in Dichinolylin dch. Benzoylchlorid *F. R. Japp* u. *C. C. Graham* 1287a; in Bromäthylchinolinbromid *L. Berend* 1349a; antipyretische und antiseptische Eigenschaften *J. Donath* 1769b; Verh. zu chemischen Reagentien *ders.* 1771b; Verh. in Organismus *ders.* 1773b; Uebf. in Dichinolin durch Erhitzen des Chlorhydrats *A. Claus* 1939b; weinsaures und salicylsaures Salz (Zus.) *G. Friese* 2805b.
- o*-Chinolinbenzcarbonsäure, Entst., Eig., Salze *A. Schlosser* u. *Z. H. Skraup* 2265b.
- m*-Chinolinbenzcarbonsäure, Entst., Eig., Salze *dies.* 2264b.
- p*-Chinolinbenzcarbonsäure, Entst., Eig., Salze *dies.* 2264b.
- Chinolinbenzcarbonsäure, Entst. aus Cyanchinolin durch Salzsäure, Eig., Salze, Ident. *C. Bedall* u. *O. Fischer* 2574b.
- Chinolincarbonsäure, Entst. dch. Oxydation von Bromäthylcinchonidin u. von Äthylcinchonidin *A. Claus* u. *H. Weller* 1922b.
- Chinolinecyanid, Entst. aus Chinolinsulfosäure dch. Cyankalium, Eig., Anal., Uebf. in Chinolinbenzcarbonsäure *C. Bedall* u. *O. Fischer* 2574b.
- Chinolinsäure, Constitutionsformel *Z. H. Skraup* 537a; Uebf. in Nicotinsäure dch. Eisessig *S. Hoogewerff* u. *W. H. van Dorp* 974a; Entst. aus Chinolin durch Kaliumpermanganat, Salze *Z. H. Skraup* 1003a.
- Chinolinsulfosäure, Uebf. in Cyanchinolin durch Cyankalium, Const. *C. Bedall* u. *O. Fischer* 2574b; Uebf. in Oxychinolin dch. Schmelzen mit Aetznatron *dies.* 442a.
- Chinon, Verh. zu fuchsinschweflige Säure (keine Färbung) *J. Schmidt* 1851b; Uebf. in Bromchinone *E. Sarauw* 2584b.
- Chinone, gechlorte, Einw. von Ammoniak auf — *H. v. Knapp* 1233a.
- $\beta$ -Chinophenol, Entst. aus  $\beta$ -Oxy-cinchoninsäure, Eig., Salze *H. Weidel* 2283b.
- Chitin, Const. *E. Sundwick* 2699b.
- Chloraceton, Entst. aus Glycerinchlorhydrin dch. Kaliumhydrosulfat *E. Erlenmeyer* 322a.
- Chloracetylchlorid, Uebf. in Methyl-*i*-propylcarbinol *J. Bogomolez* 2066b.
- Chloräthylidenurethan, Entst. aus Äthylidenurethan *W. Schmid* 2269b.
- Chloral, Uebf. in Metachloral dch. Schwefelsäuregehalt *H. Byasson* 263a; spec. Volumen des — *L. Passavant* 835a; Verh. zu fuchsinschweflige Säure (violettrothe Färbung) *J. Schmidt* 1849b.
- m*-Chloral, Entst. aus Chloral dch. Schwefelsäuregehalt *H. Byasson* 263a.
- Chloralhydrat, Dampf des — *L. Troost* 842a; Verh. geg. fuchsinschweflige Säure (keine Färbung) *J. Schmidt* 1849b.
- Chloralkali, Best. neben Magnesiumsulfat *H. Precht* u. *B. Wittjen* 2132b.
- $\beta$ -Chlorallylchlorid, Entst. aus Acrolein dch. Phosphorpentachlorid, Uebf. in Tetrachlorpropan *P. von Romburgh* 1399a.
- m*-Chloramidobenzol, Uebf. in  $\alpha$ -*m*-Chloramidobenzolsulfosäure, *J. Post* u. *C. G. Meyer* 1606b.
- $\alpha$ -*m*-Chloramidobenzolsulfosäure, Entst., Eig., Salze *dies.* 1607b.
- $\beta$ -*m*-Chloramidobenzolsulfosäure, Entst., Eig., Salze *dies.* 1607b.
- m*-Chloramidophenylmercaptan, Entst., Eig., Anal., Salze *R. Allert* 1435a.

- m*-Chloramidophenyldimercaptan, Entst. aus *m*-Chlornitrobenzoldisulfochlorid, Eig., Anal. *ders.* 1436a.
- Chloramidothymol, Entst. aus Thymochinonchlorimid durch Salzsäure, Eig., Diazoderivat, Uebf. in Chlorthymochinonchlorimid *M. Andresen* 534a.
- Chlorammonium, Verh. geg. Kaliumnitrit *D. Tommasi* 1561a.
- Chloranil, Verh. geg. Ammoniak u. Amine *H. v. Knapp* 1233a; Entst. aus *p*-Amidophenol *R. Schmidt* u. *M. Andresen* 1404a; Einw. auf Dimethylanilin *H. Wichelhaus* 1952b; s. a. Trichlorchinon u. Tetrachlorchinon.
- Chloranilanilid, Constitutionsformel *H. v. Knapp* 1234a.
- p*-Chlorbenzaldehyd, Entstehung, Schmp. *F. White* 1286a.
- Chlorbenzol, Uebf. in *o*-Chlorbenzolsulfosäure *R. Allert* 1437a.
- o*-Chlorbenzolsulfosäure, Entst. aus Chlorbenzol, Ident., Uebf. in Chlor-*p*-nitrobenzolsulfochlorid *ders.* 1437a.
- Chlorbromacrylsäure, Entst. aus Brompropionsäure durch Salzsäure, Eig., Salze *C. F. Mabery* u. *R. Lloyd* 2070b.
- Chlorbromblei, Auffindung als Hohenofenprodukt *M. W. Iles* 1194a.
- Chlor-*i*-butylen, Entst. aus *i*-Butylchlorid dch. Phosphorpentachlorid, Eig. *S. Oeconomides* 1201a; Entst. aus *i*-Butylidenchlorid, Eig., Uebf. in Dichlorbutylhydrin *ders.* 1568a.
- Chlorcalciumhydrate, Existenz verschiedener — *H. Lescaeur* 1392a.
- Chlorchinone, Einw. von Ammoniak u. Aminen auf die — *H. v. Knapp* 1233a.
- Chlorchromsäure, oxydirende Wirkung *Etard* 848a.
- Chlorcodein, Uebf. in Chlorcodeylchlorid *E. v. Gerichten* 2832b.
- Chlor-*i*-crotonsäureester, Uebf. in Tricarballysäure u. Brenzcitronensäure durch Cyankalium *A. Claus* u. *G. Lischke* 1089a.
- Chloressigsäure, Uransalz, Darst., Eig., Anal. *Clarke* u. *Owens* 35a; Entst. aus Aethylen dch. Unterchlorsäure *E. Fürst* 504a; Silbersalz, Uebf. in Glycolsäure durch Kochen mit Wasser u. in Glycolid dch. trocknes Erhitzen *H. Beckurts* u. *R. Otto* 577a.
- Chlorhydratropasäure, Entst. aus Acetophenoncyanhydrin dch. Verseifung, Eig., Schmp., Uebf. in Atropasäure u. Tropasäure *A. Spiegel* 236a; Entst. aus Atropasäure dch. Chlorwasserstoffsäure *K. Kraut* u. *G. Merling* 331a; Entst. aus Atropasäure, Uebf. in Styrol u. Tropasäure *G. Merling* 2585b.
- Chlorhydroxylchinon, Entst., Eig., Uebf. in Chinon *E. Carstanjen* 1404a.
- Chlorhydrozimmtsäurephenylketon, Entst. aus Benzylidenacetophenon dch. Salzsäure, Eig., Anal. *L. Claisen* u. *A. Claparède* 2464b.
- Chloride, Quant. Best. in salpetersaurer Harnbarytmischung *L. Habel* 2313b; Best. im Harn *Salkowski* 2602b.
- Chlorige Säure, Salze *K. Garzarolli-Thurntackh* 2632b.
- Chlorkalk, Verhalten des wasserunlöslichen Bestandtheiles geg. Pflanzenfasern *F. Hodges* 283a; Bildung unter dem Einfluss v. Wasser, Luft und Kohlensäure *G. Lunge* 361a; Bildung und Const. *G. Lunge* und *H. Schaepfi* 2680b.
- Chlormaleaminsäureester, Entst. aus Chlormaleinsäureäthylester, Eig., Anal. *A. Claus* u. *F. Voeller* 150a.
- Chlormaleinsäureäthylester, Uebf. in Chlormaleaminsäureester, Amidomaleaminsäureester u. Amidomaleinsäurediamid *dies.* 150a.
- Chlormalonsäureester, Uebf. in Chlormalonylamid, Anilidomalonyl-

- anilid *C. A. Bischoff* u. *M. Guthzeit* 2689*b*.
- Chlormetalle, s. auch die Metalle selbst.
- Chlormethylchinin, Entst., Eig., Anal. *A. Claus* u. *F. Mallmann* 77*a*.
- Chlornatrium, Ersetzung des Natriums in — dch. Kupferoxydhydrat *D. Tommasi* 836*a*.
- Chlornaphtol, Entst. aus  $\beta$ -Naphtolsulfosäure durch Phosphorpentachlorid, Eig., Anal. *A. Claus* u. *O. Zimmermann* 1484*a*.
- Chlor- $\beta$ -naphtolphosphorsäureäther, Entst. aus  $\beta$ -Naphtolsulfosäure durch Phosphorpentachlorid, Eig., Anal. *dies.* 1483*a*.
- m*-Chlornitrobenzol, Uebf. in *m*-Chlornitrobenzolsulfosäure und *m*-Chlornitrobenzoldisulfosäure *R. Allert* 1434*a*; in  $\alpha$ -*m*- u.  $\beta$ -*m*-Chlornitrobenzolsulfosäure *J. Post* u. *C. G. Meyer* 1605*a*.
- m*-Chlornitrobenzoldisulfochlorid, Entst., Eig., Uebf. in Dimercaptan, *R. Allert* 1436*a*.
- m*-Chlornitrobenzoldisulfosäure, Entst. aus *m*-Chlornitrobenzol, Kaliumsalz, Sulfochlorid, Uebf. in *m*-Chloramidophenyldimercaptan *ders.* 1436*a*.
- Chlornitrobenzolsulfochlorid, Entst. aus *o*-Chlorbenzolsulfosäure, Uebf. in Chloramidophenylmercaptan *ders.* 1437*a*.
- m*-Chlornitrobenzolsulfochlorid, Entst., Eig., Uebf. in Mercaptan *ders.* 1435*a*.
- m*-Chlornitrobenzolsulfosäure, Entst. aus *m*-Chlornitrobenzol, Eig., Salze, Sulfochlorid, Uebf. in Mercaptan *ders.* 1434*a*.
- $\alpha$ -*m*-Chlornitrobenzolsulfosäure, Entst., Salze *J. Post* u. *C. G. Meyer* 1606*b*.
- $\beta$ -*m*-Chlornitrobenzolsulfosäure, Entst., Salze *dies.* 1606*b*.
- o*-Chlor-*p*-nitrophenetol, Darst., Eig. *Hallock* 37*a*.
- Chloroform, Entst. aus Chlormethyl u. Chlor durch erhitzte Thierkohle *A. Dumoiseau* 362*a*.
- Chloroformaceton, Entst., Eig., Anal. *C. Willgerodt* 2451*b*.
- Chlorogenin, s. Alstonin.
- Chlorophyll, erstes Produkt der Kohlensäurereduktion in d. Pflanze *R. Sachsse* 1117*a*; Zur Kenntniss des — *ders.* 1417*a*.
- Chlorophyllan, Zus., Uebf. in Chlorophyllansäure *F. Hoppe-Seyler* 851*a*.
- Chlorophyllansäure, Entst., Eig., Salze *ders.* 851*a*.
- Chloroxaläthylin, Entstehung aus *i*-Diäthylloxamid dch. Phosphorpentachlorid *O. Wallach* 736*a*.
- Chloroxalpropylin, Eig., Jodhydrat, Uebf. in Oxalpropylin *O. Wallach* u. *E. Schulze* 423*a*.
- Chloroxalsäureamyläther, Uebf. in Benzoylcarbonsäure dch. Benzol und Aluminiumchlorid, Einw. auf *o*-Nitrotoluol, Nitrobenzol u. *p*-Nitrotoluol *L. Roser* 940*a*; Reinigung bei Darst., Einwirkg. auf Toluol in Gegenwart von Aluminiumchlorid, Verhalten gegen Fettsäureäther *ders.* 1750*b*.
- Chlorphtalsäure, Entst. aus  $\delta$ - u.  $\epsilon$ -Dichlornaphtalin dch. Salpetersäure *J. E. Alén* 2831*b*.
- Chlorpropionaldehyd, Entstehg., Uebf. in Metacrolein *E. Grimaux* u. *P. Adam* 675*a*.
- Chlorpurpureochromchlorid, Darst. *O. T. Christensen* 253*a*.
- i*-Chlorpyridin, Entst. aus Pyrrolkalium dch. Chloroform, Eig., Anal., Salze, Reduktion *G. L. Ciamician* u. *M. Dennstedt* 1153*a*.
- Chlorsäure, Best. in Bleichsalzen *E. Dreyfuss* 2600*b*.
- Chlorstyrol, Uebf. in Phenylbernsteinsäure dch. Cyankalium u. s. w.

- L. Rügheimer* 428 a; Entst. aus Phenylchlorpropionsäure durch Soda, Eig., Uebf. in Phenylvinyläther dch. Natriumalkoholat *E. Erlenmeyer* 1867 b.
- Chlorstrychnin, Entstehung, Eig. *C. Richet* u. *G. Bouchardat* 110 a.
- Chlorthiacetsäureäther, Entsthg. aus Chloroessigsäure dch. Schwefelphosphor, Eig., Anal. *P. J. Meyer* 1508 a.
- Chlortrioxyd, Nichtexistenz *K. Garzaroli-Thurnlackh* 2682 b.
- Chlorthymochinon, Entsthg. aus Thymochinonchlorimid durch Salzsäure *M. Andresen* 534 a.
- Chlorthymochinonchlorimid, Entst. aus Chloramidothymol durch Chlorkalk *ders.* 534 a.
- Chlorwasserstoff, Best. neb. Cyan-, Ferrocyan- und Rhodanwasserstoffsäure *W. Borchers* 1587 a.
- Chlorxylochinon, Entst., Eig. *E. Carstanjen* 1404 a.
- Cholalsäure, Uebf. in Dehydrocholalsäure dch. Chromsäure, Eig., Anal., Salze, Aethyl- u. Methyläther *O. Hammarsten* 71 a; Oxydation *P. T. Clève* 272 a; Uebf. in Biliansäure *ders.* 1410 a.
- Cholansäure, Zus. *ders.* 1411 a; Entst. aus Cholsäure dch. Oxydat. *M. Kutscheroff* 1492 a.
- Cholesten, Entst. aus Cholesterin dch. Natrium, Zus., Eig., Ident. *W. E. Walitzky* 537 a.
- Cholesterin, Uebf. in Cholesten dch. Natrium *ders.* 537 a.
- p*-Cholesterin, Entst. aus Aethalium septicum, Eig., Zus. *H. Rodewald* 1574 a.
- Cholestrophan, Entst. aus Caffein dch. Chromsäure, Eig., Const. *R. Maly* u. *F. Hinteregger* 723 a; Entst. aus Dimethylthioparabansäure dch. Silbernitrat *R. Andreasch* 1451 a; aus Caffolin dch. Chromsäure *E. Fischer* 1903 b.
- Cholsäure, Uebf. in Cholansäure dch. Oxydation *M. Kutscheroff* 1492 a.
- Chondrin, Entst. aus Eiweiss *A. Danilewsky* 2697 b.
- Chrom, Best. neben Eisenoxyd u. Thonerde auf volumetrischem Wege *E. Donath* 982 a; enthaltende doppelt u. dreifach oxalsäure Salze *F. W. Clarke* 1639 b; Best. des — in Chromeisenstein *H. N. Morse* 1727 b; Trennung von Eisen *A. Classen* 2777 b; von Eisen, Mangan u. Thonerde *ders.* 2778 b; von Eisen u. Mangan *ders.* 2778 b.
- Chromammoniakverbindungen, Bild. *O. T. Christensen* 251 a; 2229 b.
- Chrombromid, Eig. *H. Moissan* 1282 a.
- Chrombromidhydrat, Entst., Eig. *L. Varenne* 2683 b.
- Chromchlorür, Darst. u. Eig. *H. Moissan* 1102 a.
- Chromjodür, Eig. *ders.* 1283 a.
- Chromoxalat, Doppelverbindungen *F. W. Clarke* 2232 b.
- Chromoxydsalze, Wasserverlust *G. C. van Cleef* 250 a; Farbenveränder. der Lösungen *ders.* 250 a.
- Chromoxydsulfat, Darst., Eig. *H. Moissan* 1102 a.
- Chromoxyduloxalat, Entst., Eig. *ders.* 1283 a.
- Chromsäure, Silbersalz, Verh. geg. Chlor *J. Kratoig* 306 a; Kaliumsalz, s. a. Kaliumtetrachromat *G. Wyrouboff* 672 a; Verh. der Halogenwasserstoffsäuren zu den Alkalisalzen der — *L. Varenne* 2682 b; titrimetrische Best. der — in einfach chromsauren Alkalien *M. Richter* 2706 b.
- Chromsulfide, Verbindg. mit Zink u. Mangan *M. Gröger* 512 a.
- Chrysarobin, Verh. bei äusserlicher u. innerlicher Anwendung *L. Lewin* u. *O. Rosenthal* 2700 b.
- Chrysoïdin, Absorptionsspectrum *J. Landauer* 392 a.

- Chrysoidinsulfosäure, Entst. aus *m*-Phenylendiamin, Eig., Anal. *S. Ruhemann* 2655 *b*.
- Chrysoidine, s. a. Farbstoffe.
- Cinchen, Entst. aus Cinchoninchlorid dch. alkohol. Kali, Eig., Kryst., Verh. geg. Salzsäure *W. Königs* 1854 *b*; Uebf. in Apocinchen *ders.* 1855 *b*.
- Cinchamidin, Isolirung aus der Mutterlauge bei Reinigung d. Homocinchonidinsulfats, Eig., Anal., Salze *O. Hesse* 1683 *b*.
- Cinchomeronsäure, Constitutionsformel *Z. H. Skraup* 537 *a*; *S. Hoogewerff* u. *W. A. van Dorp* 646 *a*; Entst. aus Tricarbopyridinsäure dch. Eisessig *dies.* 974 *a*; Verh. beim Schmelzen *dies.* 1563 *a*.
- i*-Cinchomeronsäure, Constitutionsformel *Z. H. Skraup* 537 *a*.
- Cinchonamin, Darst. aus Chinarinde; Eig., Salze *Arnaud* 2693 *b*.
- Cinchonidin, schwefelsaures, Eig., Krystallisation *O. Hesse* 45 *a*; Sulfat, Best. im käuflichen Chininsulfat auf optischem Wege *ders.* 119 *a*; zur Kenntniss des — *A. Claus* 413 *a*; Platinsalz *O. Hesse* 1572 *a*; Sulfat, Gehalt an Chininsulfat *ders.* 1888 *b*; Nichtfluorescenz *ders.* 1888 *b*; Schmp. *ders.* 1889 *b* u. 1891 *b*; Verschiedenheit vom Homocinchonidin *derselbe* 1890 *b*; Vorkommen in südamerikan. und ostindischen Chinarinden *ders.* 1890 *b*; Eig., Polarisationsvermögen *ders.* 1891 *b*; Verh. zu Glaubersalz *ders.* 1891 *b*; Löslichkeit in Wasser *ders.* 1892 *b*; Oxydation zu Cinchotenidin *ders.* 1892 *b*; Uebf. in Amylcinchonidin dch. Bromamyl *A. Claus* u. *H. Weller* 1922 *b*; Identität mit Homocinchonidin *A. Claus* 1923 *b*;
- h*-Cinchonidin, schwefelsaures, Eig., Krystallisation *O. Hesse* 45 *a*; Platinsalz *ders.* 1572 *a*; Nichtexistenz *Z. H. Skraup* 1717 *b*; Nichtidentität mit Cinchonidin *O. Hesse* 1890 *b*; Vorkommen in ostindischen und südamerikanischen Chinarinden *ders.* 1891 *b*; Eig., Polarisationsvermögen *ders.* 1891 *b*; Verh. zu Glaubersalzlösung *ders.* 1891 *b*; Oxydation zu Cinchotenidin *ders.* 1892 *b*; Sulfat, Löslichkeit in Wasser *ders.* 1892 *b*; Identität mit Cinchonidin *A. Claus* 1923 *b*.
- Cinchonin, Verh. geg. Zink *M. Fiolet* 542 *a*; Uebf. in Basen dch. Dest. mit Kaliumhydroxyd *C. G. Williams* 1109 *a*; Umwandlung in Cinchotin dch. Oxydation *C. Forst* u. *C. Böhringer* 1266 *a*; Platinsalz *O. Hesse* 1572 *a*; Const. *W. Königs* 1852 *b*.
- Cinchoninchlorid, Ueberführung in  $C_{19}H_{20}N_2$  durch alkoholisches Kali *ders.* 103 *a*; Smp., Kryst. *ders.* 1854 *b*; Uebf. in Cinchen dch. alkohol. Kali *ders.* 1854 *b*.
- Cinchoninsäure, Entst. aus Cinchotin dch. Chromsäure *C. Forst* u. *C. Böhringer* 436 *a*; Constitutionsformel *Z. H. Skraup* 537 *a*; Uebf. in Tetrahydrocinchoninsäure *H. Weidel* 663 *a*.
- Cinchoninsulfosäure, Entst., Eig., Salze, Ueberf. in  $\alpha$ -Oxycinchoninsäure dch. schmelzendes Kali *M. Andresen* 535 *a*.
- $\beta$ -Cinchoninsulfosäure, Entst., Eig., Salze, Uebf. in Oxychinolin-carbonsäure *H. Weidel* 2282 *b*.
- Cinchotenidin, Entst. aus Cinchonidin und Homocinchonidin dch. Kaliumpermanganat (Identität) *O. Hesse* 1892 *b*.
- Cinchotin, Uebf. in Cinchoninsäure dch. Chromsäure, Jodmethylat, Salze *C. Forst* und *C. Böhringer* 436 *a*; Entst. aus Cinchonin dch. Oxydation; Salze; Eig. *dies.* 1266 *a*; Vorhandensein im Cinchonin *Z. H. Skraup* 2281 *b*.
- Cinnamylameisensäure, Entst. aus Brenztraubensäure dch. Benzaldehyd u. Salzsäure *L. Claisen* u. *A. Claparède* 2472 *b*.



- Citraconsäure, Uebf. in Citradibrombrenzweinsäure *P. Krusemark* 517 a.
- Citraconsäureäther, Molekularrefraktion *J. W. Brühl* 2736 b; Eig. *R. Anschütz* 2785 b.
- Citraconsäureäthyläther, Entst. Eig. *W. Petri* 1634 b; Eig. *W. H. Perkin* 2542 b.
- Citraconsäureanhydrid, Entst. aus Mesaconsäure dch. Acetylchlorid *W. Petri* 1636 b; Einw. von Phosphor-pentachlorid auf —, Eig. *R. Anschütz* 2784 b.
- Citraconsäuremethyläther, Entst., Eig. *Anal. W. H. Perkin* 2541 b.
- Citraconylchlorid, Entst., Eig. *W. Petri* 1635 b.
- Citradibrombrenzweinsäure, Entst. aus Citraconsäure, Schmp., Uebf. in Propionaldehyd, Brommethacrylsäure dch. Natriumcarbonat od. Wasser *P. Krusemark* 517 a.
- Citratlösung, Verh. zu Wincklerschem Salz *E. Erlenmeyer* 1869 b.
- Citronen, Aetherisches Oel der — *Geisler* 1720 b.
- Citronensäure, Titration *F. W. Clarke* 1727 b; Vorkommen im Chelidonium majus *L. Haitinger* 2268 b.
- Codäthylin, Entst. aus Morphin, Eig. *E. Grimaux* 1413 a; Einw. auf Methylenacetochlorhydrin *ders.* 2267 b.
- Codein, Farbreaktionen *D. Vitali* 1583 a; Künstl. Drehungsvermögen *E. Grimaux* 1720 b; Einw. auf Methylenacetochlorhydrin *ders.* 2267 b; Uebf. in Methocodein *ders.* 2693 b; Uebf. in Codeylchlorid, Codeylbromid, Verh. geg. Phosphor-pentachlorid *E. v. Gerichten* 2832 b.
- Codeine, Entst. aus Morphin *E. Grimaux* 1413 a.
- Codeylchlorid, Entst. aus Codein dch. Phosphor-pentachlorid *E. v. Gerichten* 2832 b.
- Codomethylin, Eig. *E. Grimaux* 1414 a.
- Coerulein, Entst. aus Gallein und Coerulein, Const., Triacetyläther *K. Buschka* 1329 a; Derivate *ders.* 2691 b.
- Coerulein, Tetracetyläther *ders.* 1329 a.
- Coke, Aschengehalt *F. Muk* 1219 a; *A. Wagner* 2301 b.
- Colchicin, Entst. aus Colchicin, Eig. *J. Hertel* 1412 a.
- Colchicin, Darst., Const., Beziehung zum Colchicin *ders.* 1411 a.
- Colchicoresin, Entst., Eig., *Anal. ders.* 1412 a.
- $\beta$ -Colchicoresin, Entst. aus Colchicin, Eig. *ders.* 1412 a.
- Collidin, Verh. geg. Jodwasserstoff u. Phosphor *A. Ladenburg* 232 a; Entst. aus Aldehydammoniak und Aceton *A. Hantsch* 1637 b.
- Collidindicarbonsäure diäthylester, Entst. aus Acetessigestor u. Aceton u. s. w. *A. Hantsch* 1638 b.
- Colophonium, Destillationsprodukte *A. Renard* 1208 a.
- Conchinamin, Eig. *A. C. Oudemans* 2248 b; Eig., Salz *O. Hesse* 2586 b; Platinsalz *ders.* 1572 a; s. a. Chinidin.
- Conglutin, Verh. von Salzlösungen zu — *H. Ritthausen* 2285 b.
- Coniin, Uebf. in Kohlenwasserstoff  $C_8H_{14}$  *A. W. Hofmann* 496 a; Const. *A. Michael* u. *C. Gundelach* 1110 a; Darstell., Bromhydrat, Jodhydrat, saures weinsaures —, neutrales oxalsaures Salz, Eig., Kryst. *J. Schorm* 1765 b.
- p-Conin, Const. *H. Schiff* 2562 b.
- Conservierung, der veränderlichsten thierischen u. pflanzlichen Säfte auf kaltem Wege *P. Miquel* u. *L. Benoist* 1572 a.
- Constitution, Beziehungen zw. den physikalischen Eigenschaften organ. Körper u. ihrer chemischen — *J. W. Brühl* 2533 b.



- Convicin, Darst. aus Wickensamen, Eig. *H. Ritthausen* 2284 b.
- Conyläthylalkin, Entst. aus Aethylonchlorhydrin durch Coniin, Anal. *A. Ladenburg* 2409 b; Entst. aus Coniin durch Aethylonchlorhydrin, Eig., Anal. *ders.* 2409 b.
- Conylen, Entst. aus Dimethyleoniin, Ident. *A. W. Hofmann* 710 a.
- Copaivabalsam, Bestandtheile *R. Brix* 2267 b.
- Copaivaöl, Darst., Eig., Zus. *ders.* 2267 b.
- m*-Copaivasäure, Entst. aus Gurnjunsbalsam, Diacetyläther *ders.* 2268 b.
- Coriandrum sativum*, Untersuch. des ätherischen Oeles von — *B. Grosser* 2485 b.
- Cotarnaminsäure, Verh. geg. conc. Salzsäure *E. v. Gerichten* 311 a.
- Cresol, Uebf. in Dinitrocresol u. drei isomere Nitrocresole *A. W. Hofmann* u. *W. v. Miller* 567 a.
- o*-Cresol, Uebf. in Nitrocresol (festes) *ders.* 568 a.
- Crotonaldehyd, Verh. gegen Natriumbisulfidlösung, Uebf. in *norm*-Butyraldehyd, *norm*-Butylalkohol u. Crotonylalkohol dch. Reduktion *A. Lieben* u. *S. Zeisel* 515 a; Darstell. *Neuburg* 516 a; Uebf. in Furfurcrotonaldehyd *J. G. Schmidt* 574 a;
- Crotonchloral, Reduktion zu Butyraldehyd, Butylalkohol u. Crotonylalkohol *A. Lieben* u. *S. Zeisel* 516 a.
- Crotensäure, Molekularrefraktion *J. W. Brühl* 2797 b.
- Crotonylalkohol, Entst. a. Crotonaldehyd dch. Reduktion, Eig., Bromderivat (Uebf. in Butenylglycerin) *A. Lieben* u. *S. Zeisel* 516 a.
- Crotonylen, Uebf. in Hexamethylbenzol *Almedingen* 2073 b.
- Cumarin, Versuche z. Umwandlung in Körper der Indigogruppe *R. Gnehm* 262 a.
- Cumarsäure, Versuche z. Umwandl. in Körper d. Indigogruppe *ders.* 262 a.
- Cumenylamidophenanthrol, Entsteh., Eig. *F. Japp* u. *E. Wilcock* 1569 a.
- Cuminaldehyd, Uebf. in Cumonylamidophenanthrol *ders.* 1569 a; Verh. zu fuchsinschweflige Säure (Violettrothe Färbung) *J. Schmidt* 1850 b.
- Cuminamidoessigsäure, Entsteh. a. Cuminglycolsäure, Eig. *J. Plöchl* 1316 a.
- Cuminglycolsäure, Darst., Eig., Uebf. in Cuminhydramid, Cuminamidonitril u. Cuminamidoessigsäure *ders.* 1316 a.
- Cuminil, Entst. aus Cuminol durch Oxydation, Eig., Anal., Uebf. in Cuminilsäure *M. Bösler* 325 a; Entst. aus Cuminol durch Chromsäure *O. Widmann* 610 a.
- Cuminilsäure, Entst. aus Cuminil, Eig., Anal., Salze, Oxydation *M. Bösler* 326 a.
- Cuminol, Entst. aus Cuminol dch. Cyankalium, Eig., Anal. *ders.* 323 a; Eig., Acetylderivat *O. Widmann* 609 a.
- Cuminol, Uebf. in Cuminol durch Cyankalium *M. Bösler* 323 a; in Desoxycuminol dch. Redukt. *ders.* 325 a; in Cuminil dch. Oxydation, *ders.* 325 a.
- Cumol, Verh. geg. Brenztraubensäure u. Schwefelsäure *C. Böttinger* 1595 b.
- ps*-Cumol, Entst. aus *o*-, *p*- u. *m*-Xylol dch. Chloraluminiumreaktion *O. Jacobsen* 2628 b; Methylierung zu Durol *ders.* 2629 b.
- Cuprin, Entst. aus Bromtarconin dch. Bromwasser, Eig., Salze *E. v. Gerichten* 2833 b.
- Cuprosocuprisulfit, Eig., Verh. zu Agentien, Const. *A. Etard* 2683 b.
- Curcumin, Zusammensetzung *C. L. Jackson* 485 a.
- Cupronin, Entst. aus Bromtarconin dch. Wasser, Bromhydrat (Anal.), *E. v. Gerichten* 315 a.



- Cyanamid, Uebf. in Dimethylguanidinchlorhydrat (symmetrisches) dch. Dimethylammoniumchlorid *E. Erlenmeyer* 1868*b*; Einw. auf *o*-Toluidinchlorhydrat *ders.* 1869*b*.
- Cyanbaryum, Lösungswärme für Wasser *Joannis* 1558*a*.
- Cyancampher, Uebf. in Camphinsäure und Camphersäure *A. Haller* 2247*b*.
- Cyanhydrine, von Aldehyden und Ketonen, Uebf. in Amidosäuren *F. Tiemann* 1957*b*.
- Cyankalium, Einw. auf Dichloressigsäure *A. Claus* 1066*a*.
- Cyannatrium, Lösungswärme für Wasser *Joannis* 1558*a*.
- Cyanursäure, Verh. geg. Resorcin u. Chlorzink *K. Birnbaum* u. *G. Lurie* 1758*b*.
- Cyansäureborneoläther, Entsteh. aus Campher, Natrium u. Cyan u. aus Borneolnatrium dch. Cyan, Eig., Verh. gegen Kali *A. Haller* 2073*b*.
- Cyanursaures Biuret, Entst. *J. Herzi*, 2240*b*.
- Cyanverbindungen, Zersetz. dch. Wasser *E. A. van der Burg* 1012*a*.
- Cyanwasserstoff, Best. neb. Chlor-, Ferrocyan- u. Sulfocyanwasserstoff *W. Borchers* 1587*a*.
- Cymol, Uebf. in  $\alpha$ -Nitrocymol, *p*-Toluylsäure u. Oxalsäure dch. Untersalpetersäure *A. R. Leeds* 484*a*; Verh. geg. Chromylchlorid *E. Paternó* u. *S. Scichilone* 525*a*; Uebf. in Cymolsulfosäure *P. Spica* 652*a*; Uebf. in Terecuminaldehyd *Etard* 848*a*; Verh. geg. Brenztraubensäure u. Schwefelsäure *C. Böttinger* 1595*b*.
- m-i*-Cymol, Entst. aus Cumol (Harzessenz); Sulfosäure, Nitroverbindung *W. Kelbe* 2828*b*.
- Cymolsulfosäuren, Zus. *P. Spica* 652*a*.
- Cymolsulfosäure, Uebf. in Terephthalsulfosäure *J. Remsen* u. *W. Burney* 994*a*.
- i*-Cymolsulfosäure, Uebf. in Oxy-*i*-propylbenzoësäure *R. Meyer* u. *H. Boner* 1135*a*.
- p*-Cymolsulfosäuren, Geschichte der — *A. Claus* 2139*b*.
- m-i*-Cymolsulfosäure, Uebf. in *m*-Oxypropylsulfobenzoësäure *R. Meyer* u. *H. Boner* 2391*b*.
- m-i*-Cymolsulfosäure, Entst., Eig., Salze, Bromprodukt, Uebf. in *m-i*-Cymophenol *W. Kelbe* 2828*b*.
- m-i*-Cymophenol, Entst. aus *m-i*-Cymolsulfosäure; Eig., Benzoyläther *ders.* 2829*b*.
- Cypressenholz zur Erkennung des Phenols im Harn *T. u. D. Tommasi* 1834*b*.

## D.

- Dämpfe, Transpiration *L. Meyer* u. *O. Schumann* 593*a*; Untersuchung gechlorter organischer — *Berthelot* 694*a*.
- Damiana, Untersuchung *A. B. Parsons* 1113*a*.
- Dampfdichte, Aenderung der — einiger Ester mit Druck u. Temperatur *P. Schoop* 1275*a*.
- , Bestimmungsapparat v. *V. Meyer* (Veränderung) *L. Valente* 1727*b*.
- Dampfspannung, homologer Ester *O. Schumann* 1273*a*; des carbaminsauren Ammoniak *Isambert* 2678*b*; gemischter Flüssigkeiten *D. Konowalow* 2678*b*.
- Darm, Bildungsstätten des Phenols, Indols u. Skatols im — der Pflanzenfresser *H. Tappeiner* 2382*b*.
- Darngase, der Pflanzenfresser, Zusammensetzung *ders.* 2375*b*.
- Darminhalt, Vorkommen von *Bacillus Amylobacter* im — *H. Nothnagel* 1291*a*.
- Darmkanal, Ausnutzung d. Erbsen im — *M. Rubner* 2290*b*.
- Daturinplatinchlorid, Krystallform *O. Lüdecke* 155*a*.
- Decipium, Eig. *Delafontaine* 2227*b*.

- Dehydrocampher, Entst. aus Diazocampher, Eig., Anal. *R. Schiff* 1376 a.
- Desoxyalizarin, Entst. aus Alizarin, Anal., Eig., Triacetylderivat *II. Roemer* 1259 a.
- Desoxybenzoin, Uebf. in  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Dinitrodesoxybenzoin *P. Golubew* 2067 b.
- Desoxycuminoïn, Entst. aus Cuminol dch. Reduktion, Eig., Anal. *M. Bösler* 325 a.
- Destillation, Drahtnetzaufsatz zur fraktionirten — *A. Bétouhouek* 2429 b; Apparat z. fraktionirten — *W. Hempel* 2429 b; fraktionirte — mit einem Aufsatzrohre v. gleichförmiger Temperatur *F. Brown* 2708 b.
- Dextrin, Entdeckung *S. U. Pickering* 378 a; Entst. aus Glucose *F. Musculus* u. *A. Meyer* 850 a; Verh. geg. diastatische Fermente v. *Mering* 1211 a; Entst. aus Dinitroglucogen *S. Lustgarten* 2273 b; Quant. Best. *F. Kratschmer* 2312 b.
- Diabetes, künstl. *E. Külz* 2292 b.
- Diabetische Acetonurine *A. Deichmüller* 2593 b; *B. Tollens* 2594 b.
- Diabetisches Koma v. *Buhl* 2291 b.
- Diacotamid, Entst. aus Methylacetylharnstoff dch. Essigsäureanhydrid, Eig. *A. W. Hofmann* 2731 b.
- Diacetyläthylrechtsweinsäureäther, Eig. *A. Pictet* 2790 b.
- Diacetylapochinin, Entst., Eig. *O. Hesse* 269 a.
- Diacetylapoconhinin, Entst., Eig. *ders.* 269 a.
- Diacetylbenzolresorcinphthaloin, Entst., Eig., Anal. v. *Pechmann* 1861 b.
- Diacetyl-*i*-butylrechtsweinsäureäther, Eig. *A. Pictet* 2790 b.
- Diacetyldiapocinchonin, Entst., Eig. *O. Hesse* 269 a.
- Diacetylhydrochlorapochinin, Entst., Eig. *ders.* 271 a.
- Diacetylkämpferid, Entst., Eig. Anal. *E. Jahns* 2388 b.
- Diacetylmethylrechtsweinsäureäther, Eig. *A. Pictet* 2790 b.
- Diacetyloxanthranol, Entsteh., Eig., Anal. *C. Liebermann* u. *S. E. Simon* 1264 a.
- Diacetylpropylrechtsweinsäureäther, Eig. *A. Pictet* 2790 b.
- Diäthoxalsäure, s. a. Oxydiäthyl-essigsäure.
- Diäthoxyhydroxycafeïn, Entst. aus Hydroxycafeïn, Eig., Anal., Uebf. in Apocaffeïn *E. Fischer* 641 a. Entst. aus Hydroxycafeïn durch Brom u. Alkohol *ders.* 1906 b; Uebf. in Apocaffeïn u. Hypocaffeïn durch Salzsäure *ders.* 1906 b; in Caffursäure durch Salzsäure *ders.* 1909 b.
- $\beta$ -Diäthyläthylmilchsäure, Entst. aus Allyldiäthylcarbinol dch. Kaliumpermanganat, Eig. *A. Schirokoff* 523 a.
- Diäthylamin, Chlorhydrat, Eig. *O. Wallach* 748 a; Uebf. in Triäthylalkamin durch Aethylenchlorhydrin *A. Ladenburg* 1878 b.
- Diäthylanilin, Uebf. in Tetraäthylbenzidin dch. Schwefelsäure u. dch. Bleisuperoxyd 2166 b.
- Diäthylammoniumplatincyanür, Eig. *R. Scholz* 514 a.
- Diäthylcarbaminocyanid, Entsteh. aus *i*-Diäthylloxamid dch. Phosphorsäureanhydrid, Eig., Anal., Platinsalz (krystall.) *O. Wallach* 737 a.
- Diäthylcarbaminsäurechlorid, Entst. aus Diäthylloxaminsäure dch. Phosphorpentachlorid, Eig., Anal., Uebf. in Tetraäthylharnstoff *ders.* 746 a.
- Diäthylidipyridin, Entstehung aus Aethylpyridylammoniumjodid durch Natriumamalgam *A. W. Hofmann* 1504 a.
- Diäthylformamid, Entst. aus Diäthylloxaminsäure dch. Erhitzen, Eig. *O. Wallach* 745 a; Uebf. in Aethylpyrrol durch Phosphorpentachlorid *ders.* 750 a.

- Diäthylfumaramid, Eig. *O. Wallach* u. *J. Kamenski* 170a.
- Diäthylglycolsäure, s. u. Oxydiäthylelessigsäure.
- Diäthylketin, Entst. aus Nitrosoäthylaceton, Eig., Anal., Hydrat, Einw. von Brom *F. P. Treadwell* 1462 u. 1467a; Verb. mit Silbernitrat u. mit Quecksilberchlorid *ders.* 2158b.
- Diäthylketon, Ueberf. in Diäthylketonecyanhydrin *F. Tiemann* u. *L. Friedländer* 1973b; in Oxydiäthylelessigsäure *ders.* 1974b.
- Diäthylketonecyanhydrin, Entst. aus Diäthylketon u. Cyanwasserstoff *ders.* 1973b; Uebf. in Oxydiäthylelessigsäure *ders.* 1974b; in Amidodiäthylelessigsäurenitril u. Amidodiäthylelessigsäure *ders.* 1975b.
- Diäthylmalonamid, Eig. *O. Wallach* u. *J. Kamenski* 170a.
- Diäthylloxamethan, Uebf. in Triäthylloxamid durch Aethylamin *O. Wallach* 741a.
- i*-Diäthylloxamid, Entsteh. aus Diäthylloxaminsäureäther durch Ammoniak, Eig., Anal., Uebf. in Chloroxaläthylin durch Phosphorpentachlorid, in Diäthylcarbamincyanid durch Phosphorsäureanhydrid *ders.* 736a.
- Diäthylloxaminsäure, Entst. aus -äther, Ueberf. in Diäthylformamid deh. Erhitzen, Verh. geg. Phosphorpentachlorid *ders.* 745a.
- Diäthylloxaminsäurechlorid, Existenz *ders.* 748a.
- $\alpha$ -Diäthylphenylpropionsäure, Entst. aus Brenztraubensäure deh. Aethylbenzol u. Schwefelsäure, Eig., Anal. *C. Böttlinger* 1597b.
- Diäthylpropylalkin, Entst. aus Diäthylamin und Propylenchlorhydrin Anal., Eig., Platinsalz, Verh. zu Jodmethyl *A. Ladenburg* 2407b; Siedepunkt, Anal., Platindoppelsalz, Einw. von Jodmethyl *ders.* 2407b.
- Diäthylpropylelessigsäure, Entst. aus dem Cyanür d. Diäthylcarbinols, Ident. *A. Saytzeff* 845a.
- Diäthylthiocarbaminsaures Diäthylamin, Verhalten geg. Jod *M. Grodzki* 2756b.
- Dialdan, Uebf. in Körper.  $C_{16}H_{19}N_2O_3$  (Base) deh. wässriges Ammoniak *A. Wurtz* 263a.
- Dialdanalkohol, Entst. aus Dialdan, Eig., Diacetat *ders.* 1712b.
- Diallyl, Const. *B. Sorokin* 256a.
- Diallyläthylalkamin, Entst. aus Diallylamin durch Aethylenchlorhydrin, Eig., Anal., Pikrat, Platin- u. Goldsalz, Uebf. in Alkameine *A. Ladenburg* 1879b;
- Diallyläthylcarbinol, Entst., Eig. *A. Smirensky* 2688b.
- Diallylamin, Entst. aus Allylamin u. Bromallyl, Eig., Anal., *A. Ladenburg* 1879b; Uebf. in Diallyläthylalkamin durch Aethylenchlorhydrin *ders.* 1879b.
- Diallylmalonsäure, Uebf. in Dibromid *E. Hjelt* 627a.
- Diallylthioharnstoff, Einw. von Chlorkohlenoxyd *W. Will* 1488a.
- Diamidoanthrachinon, Entst. aus Dinitroanthrachinon 1337a *A. Claus* u. *C. Diernfellner* 1337a.
- $\alpha$ -Diamidoanthrachinon, Entst. aus Dinitrotetrabromanthrachinon deh. Reduktion, Ident. *A. Claus* u. *A. Hertel* 981a.
- Diamidoazobenzol, Absorptionsspektrum *J. Landauer* 392a.
- Diamidoazobenzolsulfosäure, Absorptionsspektrum *ders.* 392a.
- Diamidobernsteinsäure, Entsteh. aus Diamidobernsteinsäureester und -diamid, Eig. *A. Claus* u. *J. Helpenstein* 627a.; Entst. aus Glyoxal deh. Cyanammonium, Eig., Kupfersalz *N. Ljubavin* 1713b; Entst. aus Dibrombernsteinsäure, Eig., Anal., Uebf. in Weinsäure *T. Lehrfeld* 1816b.

- Diamidobornsteinsäurediamid**,  
Entsteh. aus Dibrombornsteinsäure-  
ester, Eig., Uebf. in Diamidoborn-  
steinsäure *A. Claus u. J. Helpenstein*  
624 a.
- Diamidobornsteinsäureester**,  
Entsteh. aus Dibrombornsteinsäure-  
ester, Eig., Uebf. in Diamidoborn-  
steinsäure *ibid.* 624 a.
- p-Diamidodibenzyl dicarbonsäure**,  
Entsteh., Alkalisalze *C. L. Reimer*  
1802 b.
- δ-Diamidodiphenyl**, Ident. mit Di-  
phenylin *G. Schultz und H. Strasser*  
613 a.
- o-Diamidoditoyl**, Uebf. in Tetra-  
methyl-o-diamidoditoyl *H. Michler u.*  
*A. Sampaio* 2171 b.
- Diamido-α-naphtolsulfosäure**,  
Entsteh. aus Dinitro-α-naphtolsulfo-  
säure, Eig., *P. Lauterbach*; Uebf. in  
Dimido-α-naphtolsulfosäure *derselbe*  
2030 b.
- Diamidosulfobenzid**, Ueberf. in  
Tetramethylderivat *E. Wild* 2184 b.
- Diamidotetramethylbenzidin**,  
Entsteh. aus Dinitrotetramethylben-  
zidin, Eig., Anal., Salze (Anal.),  
Platinsalz *W. Michler u. S. Pattinson*  
2164 b.
- Diamylamin**, Entsteh., Eig., Salze  
*R. T. Plimpton* 1201 a.
- Diamyldipyridin**, Entst. aus Amyl-  
pyridylammoniumjodid dch. Natrium-  
amalgam *A. W. Hofmann* 1504 a.
- Diamylen**, Uebf. in isomeres Tereben  
*J. Tugolessow* 2063 b.
- Di-i-amylen**, Darstell. aus Weinöl,  
Siedep. *E. Hartwig* 1409 a.
- Diapocinchonin**, Entst. aus Cin-  
chonin dch. Salzsäure, Eig. *O. Hesse*  
268 a.
- Diastase des Kôji** *R. W. Atkinson*  
2287 b.
- Diazoamidobenzol**, s. a. Diazo-  
benzolanilid.
- Diazoamidotoluol**, s. a. Diazo-  
benzoltoluidid.
- Diazoanissäure**, Ueberf. in Anis-  
säureazo-β-naphtol *P. Griess* 2039 b;  
in Anissäureazo-β-naphtolsulfosäure  
*ders.* 2039 b; in Anissäure-β-naphtol-  
α-disulfosäure *ders.* 2040 b.
- m-Diazobenzamid**, Ueberf. in m-  
Benzamidoazo-β-naphtol *ders.* 2036 b.
- m-Diazobenzoëssäure**, Uebf. in m-  
Benzoëssäureazophenol *ders.* 2033 b;  
in m-Benzoëssäureazo-o-phenolsulfo-  
säure *ders.* 2033 b; in m-Benzoë-  
säureresorein *ders.* 2034 b; in m-Ben-  
zoëssäureazo-β-naphtol *ders.* 2035 b;  
in m-Benzoëssäureazo-β-naphtol-α-  
disulfosäure *ders.* 2037 b.
- m-Diazobenzoëssäureäthyläther**,  
Uebf. in m-Benzoëssäureäthyläther-  
azo-β-naphtol *ders.* 2035 b; Verh.  
geg. Reduktion *ders.* 2040 b.
- m-Diazobenzoëssäurenitrat**, Uebf.  
in m-Benzoëssäureazo-β-naphtolsulfo-  
säure *ders.* 2036 b.
- m-Diazobenzoëssulfosäure**, Uebf.  
in m-Benzoëssulfosäureazo-β-naphtol-  
α-disulfosäure *ders.* 2038 b.
- Diazobenzolanilid**, Verhalten geg.  
Phosgen *A. Sarauw* 2443 b.
- Diazobenzol-p-toluidid**, Verh.  
geg. Phosgen *ders.* 2445 b.
- Diazocampher**, Entst. aus Amido-  
campher, Eig., Anal., Uebf. in De-  
hydrocampher *R. Schiff* 1375 a.
- Diazohippursäure**, Uebf. in Hip-  
pursäureazo-β-naphtol durch β-  
Naphtol *P. Griess* 2040 b.
- Diazonaphtalin**, Uebf. in Naphtyl-  
azosalicylsäure *P. Frankland* 262 a.
- p-Diazonitrosooxindolchlorid**,  
Entst. aus p-Amidooxindol, Eig.,  
Anal. *S. Gabriel u. R. Meyer* 832 a;  
Entst. aus p-Amidooxindol, Uebf. in  
Nitrosooxindol *ibid.* 2332 b.
- Diazoresorcinäthyläther**, Entst. u.  
Aethylresorcin dch. salpetrige Säure,  
Eig. *P. Weselsky u. R. Benedikt* 530 a.
- Diazoresorcindiäthyläther**, Ent-  
stehung aus Diazoresorcin *P. We-  
selsky u. R. Benedikt* 530 a.

- p*-Diazotoluolanilid, Verh. geg. Phosgengas *A. Sarauo* 2445*b*.
- o*-Diazozimmtsäure, Entst. aus *o*-Amidozimmtsäure, Chlorid u. Nitrat, Uebf. in Hydrazinzimmtsäure *E. Fischer* 479*b*.
- Dibenzamidotoluidin, Entstehung *Eig. H. Hübner* 2417.
- $\alpha$ -Dibenzhydroxamsäureäthyläther, *Eig.*, Uebf. in  $\alpha$ -Äthylbenzhydroxamsäure *O. Gürke* 258*a*.
- $\beta$ -Dibenzhydroxamsäureäther, Entst., *Eig.*, Uebf. in  $\beta$ -Äthylbenzhydroxamsäure *ders.* 258*a*.
- Dibenzoyläthylrechtsweinsäureäther, *Eig. A. Pictet* 2790*b*.
- Dibenzoyl-*i*-butylrechtsweinsäureäther, *Eig. ders.* 2790*b*.
- Dibenzoyldiphenyl, Entst. aus Diphenyl u. Benzoylchlorid durch Aluminiumchlorid, *Eig. N. Wolf* 2031*b*.
- Dibenzoylkämpferid, Ent., *Eig.*, Anal. *E. Jahns* 2388*b*.
- Dibenzoylmethylrechtsweinsäureäther, *Eig. A. Pictet* 2790*b*.
- Dibenzoyl-*m*-phenylendiamin, Entst. aus *m*-Phenylendiamin durch Benzoylchlorid, *Eig.*, Anal., Einw. von Schwefel, Nitrierung *S. Ruhemann* 2652*b*.
- Dibenzoyl-*o-p*-tolylendiamin, Entst. aus *o-p*-Tolylendiamin durch Benzoylchlorid, *Eig.*, Anal., Nitrierung, Bromprodukt *ders.* 2656*b*.
- Dibenzyl, Nebenprodukte bei Herstellung von — mittels Chloraluminiummethode *R. D. Silva* 2241*b*.
- Dibenzylcarbonid, Entst. aus  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Dibenzylcarbonsäure dch. Schwefelsäure, *Eig. C. L. Reimer* 1806*b*.
- $\alpha$ -Dibenzylcarbonsäure, Entst. aus Stilbendicarbonsäureanhydrid durch Natriumamalgam, *Eig.*, Ident., mit der — aus Phenylbromessigäther *ders.* 1802*b*; Uebf. in  $\alpha$ -Dinitroderivat *ders.* 1804*b*; in  $\beta$ -Säure *ders.* 1805*b*; Oxydation *ders.* 1805*b*; Uebf. in Dibenzylcarbonid durch Schwefelsäure *ders.* 1805*b*; Const. 1807*b*.
- $\beta$ -Dibenzylcarbonsäure, Entst. aus Stilbendicarbonsäureanhydrid durch Natriumamalgam, *Eig.*, Salze, Äther, Nitroderivat, Uebf. in  $\alpha$ -Säure, in Stilben, in Dibenzylcarbonid *ders.* 1802*b*; in Stilben und Dibenzyl durch Dest. mit Kalk; in Benzoësäure durch Oxydation *ders.* 1805*b*; in Dibenzylcarbonid *ders.* 1805*b*; Const. *ders.* 1807*b*.
- $\alpha$ -Dibenzylcarbonsäureäthyläther, Entst., *Eig. ders.* 1804*b*.
- $\beta$ -Dibenzylcarbonsäureäthyläther, Entst., *Eig. ders.* 1804*b*.
- Dibenzylpyridin, Entst. aus Benzylpyridylammoniumchlorid dch. Natriumamalgam, *Eig.*, Anal. *A. W. Hofmann* 1504*a*.
- Dibenzylglycolsäure, Krystallis., Methyläther, Nitroderivat, Amid, Acetylprodukt, Anhydrid *A. Spiegel* 1687*b*.
- Dibenzylidenaceton, Entst. aus Benzaldehyd, Aceton und wasserentziehenden Mitteln, *Eig.*, Anal. *L. Claisen* u. *A. Claparède* 350*a*; Entst. aus Benzaldehyd durch Aceton, Essigsäure und Schwefelsäure, *Eig.*, Tetrabromid *ders.* 2460*b*; Entst. aus Benzaldehyd durch Aceton und Natronlauge, *Eig.*, Anal. *L. Claisen* 2470*b*.
- Dibenzylmethan, Entst. aus Benzylidenacetophenon durch Reduktion *L. Claisen* u. *A. Claparède* 2466*b*.
- Dibenzylpyrrol, s. a. Tetroliditolil *L. Lichtenstein* 2093*b*.
- Dibenzylthymol, Entst. aus natürl. Thymol durch Benzylchlorid, *Eig.* Acetyläther *G. Mazzara* 2834*b*.
- Dibromacrylsäure, Salze, Uebf. in Tetrabrompropionsäure *J. Mauthner* u. *W. Suida* 997*a*; Entst. aus Tri-, brompropionsäure, *Eig.*, Salze, Ident.

- H. B. Hill* u. *C. W. Andrews* 1676*b*;  
Uebf. in  $\beta$ -Dichlordibromacrylsäure  
u. in Tetrabrompropionsäure *H. B. Hill*  
u. *C. F. Mabery* 1680*b*; aus  
Tribrompropionsäure, Ident. mit —  
aus Mucobromsäure *J. Mauthner* u.  
*W. Suida* 1894*b*; vgl. a. *H. Hill* 2274*b*.
- Dibromapophyllin, Entst., Eig.,  
Salze, Uebf. in Dibrompyridin und  
Methyldibrompyridylanmoniumchlorid  
*E. v. Gerichten* 2833*b*.
- Dibromanissäure, Eig., Salze *W. Kelbe*  
2829*b*.
- Dibromanthracen, Uebf. in Nitro-  
anthrachinon durch rauch. Salpeter-  
säure *A. Claus* u. *A. Hertel* 978*a*.
- Dibromanthracentetabromid,  
Uebf. in Dinitrotetrabromanthrachinon  
durch rauch. Salpetersäure *dies.*  
981*a*.
- Dibromatrolactinsäure, Entst. aus  
Dibrombrenztraubensäure dch. Benzol  
u. Schwefelsäure, Verh. gegen  
Wasser, Uebf. in Atrolactinsäure *C. Böttiger*  
1236*a*.
- p*-Dibrombenzol, Uebf. in Nitro-  
*p*-dibrombenzol *W. D. Schoonmaker*  
u. *J. A. van Mater* 2278*b*.
- p-m*-Dibrombenzoësäure, Entst.  
aus *p*-Nitrobenzoësäure dch. Brom,  
Ident. *W. Halberstadt* 907*a*.
- o-m*-Dibrombenzoësäure, Entst.  
aus *o*-Nitrobenzoësäure durch Brom,  
Ident. *A. Claus* u. *A. Lade* 1171*a*.
- o*-allom-Dibrombenzoësäure,  
Entst. aus *o*-Nitrobenzoësäure dch.  
Brom *dies.* 1170*a*.
- p*-Dibrombenzol, Entst. aus *p*-Ni-  
trobenzoësäure durch Brom *W. Halberstadt*  
911*a*.
- Dibrombenzol, Verh. geg. Schwefel-  
säure *J. Herzig* 1205*a*.
- Dibrombenzolresorcinphtalein,  
Entst., Eig., Anal. *v. Pechmann*  
1861*b*.
- Dibrombernsteinsäure, Entst. aus  
Bernsteinsäureester *T. Wilm* 637*a*;  
Const. *C. L. Reimer* 1808*b*; Uebf.  
in Diamidobernsteinsäure, in Wein-  
säure *T. Lehrfeld* 1816*b*.
- Dibrom-*i*-bernsteinsäure, Const.  
*C. L. Reimer* 1808*b*.
- Dibrombernsteinsäureester, Uebf.  
in Diamidobernsteinsäure *A. Claus*  
u. *J. Helpenstein* 624*a*.
- Dibrombernsteinsäureäthyl-  
äther, Uebf. in Imidobernsteinsäure-  
amidester *T. Lehrfeld* 1820*b*.
- Dibrombrenztraubensäure, Uebf.  
in Dibromatrolactinsäure dch. Benzol  
und Schwefelsäure *C. Böttiger*  
1236*a*; in Methylatrolactinsäure dch.  
Toluol u. Schwefelsäure *dies.* 1597*a*.
- Dibromcampher, Eig. der Brom-  
atome im — *R. Schiff* 1377*a*.
- Dibrom-*i*-capronsäure, Entsteh.  
aus Pyrotorebinsäure, Eig., Uebf. in  
Terelacton *C. Geister* 2258*b*.
- Dibromchinolin, Entst. aus Chino-  
liuchlorhydrat, Eig., Anal., Platin-  
salz *W. La Coste* 915*a*.
- Dibromchinon, Geschichte des —  
*R. Benedikt* 2121*b*; Entst., Eig.,  
*F. Sarauw* 2584*b*.
- Dibromdimethylbroncatechin,  
Entst. aus Methylguajacol (Dimethyl-  
brenzcatechin) durch Bromwasser,  
Eig., Anal., *F. Tiemann* u. *P. Koppe*  
2018*b*.
- Dibromdimethylorcin, Entst. aus  
Dimethylorcin durch Bromwasser,  
Eig., Anal. *F. Tiemann* u. *F. Streng*  
2001*b*.
- Dibrom- $\alpha$ -dioxybenzoësäure,  
Entst. aus  $\alpha$ -Dioxybenzoësäure, Eig.,  
Salze *J. Zehenter* 2245*b*.
- Dibromdiphenyloxyd, Schmelzp.  
*V. Merz* u. *W. Weith* 191*a*.
- Dibromessigsäures Silber, Verh.  
geg. Erhitzen mit Wasser *H. Beckurts*  
u. *R. Otto* 583*a*.
- Dibromgalangin, Entst., Eig. *E. Jahns*  
2809*b*.
- Dibromhydratropasäure, Verh.  
gegen Alkali, Uebf. in Atroglycerin-  
säure *H. Kast* 519*a*.

- Dibromhydrochinon, Geschichte *R. Benedikt* 2121*b*; Entst. *E. Sarauw* 2539*b*; Entstehung, Eig. *ders.* 2584*b*.
- Dibromjodaerylsäure, Entst. aus Brompropionsäure durch Jod, Eig., Salze *C. F. Mabery* und *R. Lloyd* 2070*b*.
- Dibromkämpferid, Entstg., Eig., Anal. *F. Jahns* 2389*b*.
- Dibrommethylorcin, Entst. aus Methylorcin dch. Bromwasser, Eig., Anal. *F. Tiemann* und *F. Streng* 2002*b*.
- Dibrom- $\alpha$ -naphthochinon, Einw. auf primäre Amine *C. Raltzer* 1905*b*.
- Dibromoxychinolin, Entst., Eig., Anal. *K. Bedall* u. *O. Fischer* 1367*a*.
- $\alpha$ -Dibrompropionsäure, Uebf. in  $\alpha$ -Bromacrylsäure *F. Erlenmeyer* 1867*b*.
- $\alpha$ - $\beta$ -Dibrompropionsäure, Uebf. in  $\alpha$ -Bromacrylsäure *ders.* 1867*b*.
- Dibrompropionsäure, Entst., Uebf. in Bromacrylsäure, Methoxyphenylpropionsäure *W. H. Perkin* 2277*b*.
- Dibrompyridin, Entstg. aus Dibromapophyllin durch Salzsäure. Ident., Uebf. in Methyl-dibrompyridylammoniumsalze *E. v. Gerichten* 2834*b*.
- Dibromxylochinon, Entst., Schmp. *E. Carstanjen* 1404*a*.
- Dibrom-*o*-vinylanisöl, Entst. aus Methyl-*o*-oxybromphenyldibrompropionsäure, Eig. *W. H. Perkin* 2277*b*.
- Dibromvaleriansäure, Entst. aus Allylessigsäure, Eig., Uebf. in Bromvalerolacton *A. Messerschmidt* 2260*b*.
- Di-*i*-butylamidobenzol, Entst. aus Anilin dch. *i*-Butylalkohol, Eig., Anal., Acetylderivat *A. Studer* 1473*a*.
- Di-*i*-butylpinakon, Entst., Eig. *F. Purdie* 2685*b*.
- Di-*i*-butyryldicyanid, Entst. aus *i*-Butyrylchlorid dch. Cyansilber, Eig., Uebf. in *i*-Butyrylameisensäure *E. Moritz* 523*a*.
- Dibutyryldicyanid, Entst. aus Butyrylchlorid, Eig., Uebf. in Butyrylameisensäure *ders.* 524*a*.
- Dicalciumphosphat, Zersetz. dch. Wasser *C. Delatre* 1197*a*.
- Dicarbontetracarbonsäureester, Verh. geg. Brom *M. Conrad* 618*a*.
- Dicarbonyldinaphtylen, Entst., Eig. *M. Hönig* 995*a*.
- Dicetylessigsäure, Entst., Eig. *M. Guthzeit* 845*a*.
- Dicetylmalonsäure, Entst., Eig., Salze, Uebf. in Dicetylessigsäure *ders.* 845*a*.
- Dichinolin, Entst. aus Chinolin *C. G. Williams* 1110*a*; Entst. aus Chinolinchlorhydrat durch Erhitzen *A. Claus* 1939*b*; Schmp., Eig., Anal. *ders.* 1940*b*; Platindoppelsalz, Anal. *ders.* 1941*b*; Oxydation zu Dipyridintetracarbonsäure *ders.* 1942*b*.
- $\alpha$ -Dichinolin, Entst. aus Chinolin, Eig., Salze, Uebf. in  $\alpha$ -Dichinolindisulfosäure *H. Weidel* 2262*b*.
- $\alpha$ -Dichinolindisulfosäure, Entst., Eig., Salze *ders.* 2293*b*.
- Dichinolylin, Entst. aus Chinolin dch. Benzoylchlorid, Eig., Platinsalz *F. R. Japp* u. *N. C. Graham* 1287*a*; Ident. m. Carbazol *H. Weidel* 2263*b*.
- Dichloracetylchlorid, Entst. aus Dichloressigsäure durch Phosphorpentachlorid, Eig., Anal. *R. Otto* u. *H. Beckurts* 1618*b*; Entst., Eig., Uebf. in Dimethyl-*i*-propylcarbinol *J. Bogomolez* 2066*b*.
- Dichloracrylsäure, Uebf. in  $\alpha$ -Dichlordibromacrylsäure *H. B. Hill* u. *C. F. Mabery* 1680*b*.
- Dichloräthylidenurethan, Entst. aus Urethan *W. Schmid* 2269*b*.
- Dichloraldehydhydrat, Entst. aus Paraldehyd, Eig., *R. Friedrich* 675*a*.
- Dichlorbenzenyldiphenylamin, Entst. aus Benzoyldiphenylamin dch. Phosphorpentachlorid, Eig., Anal. *A. Claus* 2369*b*.



- Dichlorbutylhydrin, Entst. aus Butylidenchlorid dch. unterchlorige Säure, Eig. *S. Oeconomides* 1568*a*.
- Dichlordiamidonaphtalin, Entst. aus  $\epsilon$ -Dichlornaphtalin *J. E. Alén* 2831*b*.
- $\alpha$ -Dichlordibromacrylsäure, Entst. aus Dichloracrylsäure, Eig., Anal., Salze *H. B. Hill* u. *C. F. Mabery* 1679*b*.
- $\beta$ -Dichlordibromacrylsäure, Entst. aus Dibromacrylsäure, Eig., Anal., Salze *dies.* 1680*b*.
- Dichlordinitronaphtalin, Entst. aus  $\delta$ - u.  $\epsilon$ -Dichlornaphtalin, Eig. *J. E. Alén* 2831*b*.
- Dichloressigsäure, Uransalz, Darstellung, Eig., Anal. *Clarke* u. *Owens* 35*a*; Silbersalz, Verh. geg. Erhitzen mit Wasser *H. Beckurts* u. *R. Otto* 578*a*; Silbersalz, Verh. bei trockenem Erhitzen *dies.* 585*a*; Calciumsalz, Eig., Anal., *dies.* 585*a*; Kaliumsalz, trockene Destillation *R. Friedrich* 675*a*; Uebf. in Dichloracetylchlorid dch. Phosphorpentachlorid *R. Otto* u. *H. Beckurts* 1618*b*.
- Dichloressigsäureäther, Verh. zu Cyankalium *A. Claus* 1066*a*.
- Dichloressigäther, Uebf. in Dichlorthiacetsäureäther dch. Schwefelphosphor *P. J. Meyer* 1507*a*.
- Dichlorhydrin des Erythrits, Entsteh., Eig. *S. Przybytek* 2072*b*.
- Dichlorhydroxylochinon, Entst. *E. Carstanjen* 1404*a*.
- $\delta$ -Dichlornaphtalin, Ueberf. in Chlorphtalsäure, zwei Nitrodichlornaphtaline, Dichlordinitronaphtalin, Trinitrodichlornaphtalin *J. E. Alén* 2830*b*.
- $\epsilon$ -Dichlornaphtalin, Entst. aus  $\beta$ -Naphtholsulfosäure dch. Phosphorpentachlorid *A. Claus* u. *O. Zimmermann* 1483*a*; Uebf. in Chlorphtalsäure, zwei Nitrodichlornaphtaline, Dinitrodichlornaphtalin, Trinitrodichlornaphtalin, Tetrachlornaphtalin *ders.* 2831*b*.
- Dichlor- $\alpha$ -naphtochinon, Einw. auf primäre Amine *C. Baltzer* 1905*b*.
- Dichlornaphtochinon, Einw. auf Dimethylanilin *H. Wichelhaus* 1952*b*.
- Dichlornitronaphtalin, Entst. aus  $\delta$ - u.  $\epsilon$ -Dichlornaphtalin, Eig. *J. E. Alén* 2831*b*.
- Dichlorstrychnin, Entst., Eig., *C. Richet* u. *G. Bouchardat* 111*a*.
- Dichlorthiacetsäureäther, Entst. aus Dichloressigäther dch. Schwefelphosphor, Eig., Anal. *P. J. Meyer* 1507*a*.
- Dichlortrinitronaphtalin, aus  $\delta$ - u.  $\epsilon$ -Dichlornaphtalin *J. E. Alén* 2831*b*.
- Dichlorthymochinon, Entst. aus Thymochinonchlorimid dch. Salzs., Eig. *M. Andresen* 534*a*.
- Dicodethin, Entst., Eig., Salze, Acetylderivat *E. Grimaux* 2249*b*.
- Dicyandibenzyl, Entst. aus Phenylbromacetonitril dch. Cyankalium, aus Dicyanstilben dch. Natriumamalgam u. durch Zink u. Salzsäure *C. L. Reimer* 1799.
- Dicyanstilben, Entst. aus Phenylbromacetonitril durch Cyankalium, Uebf. in Dicyandibenzyl dch. Natriumamalgam *ders.* 1798*b*; Uebf. in Stilbendicarbonimid u. Stilbendicarbonsäureanhydrid dch. alkohol. Kali *ders.* 1800*b*.
- Didymiumwolframat, Entst., Eig. *A. Cossa* 107*a*.
- Diglycolphenylamidsäure, Entst. aus Anilin u. Chloressigsäure, Eig., Anal. *P. J. Meyer* 1325*a*.
- Diglycol-*p*-toluylamidsäure, Entst. aus *p*-Toluidin u. Chloressigsäure, Eig., Anal., Salze *ders.* 1323*a*.
- Dihydroanthranol, Entst. aus Anthrachinon dch. Zinkstaub u. Ammoniak, Eig., Uebf. in Anthracen, Anthranol u. Dibromanthracen *H. v. Perger* 533*a*.



- Diimido-*a*-naphtholsulfosäure, Entst. aus Diamido-*a*-naphtholsulfosäure durch Eisenchlorid, Eig. *P. Lauterbach* 2030*b*.
- Dijodmethylechinin, Entst., Eig. Anal. *A. Claus* u. *F. Mallmann* 77*a*.
- Dijodpropylalkohol, Entst. aus Allylalkohol, Eig., Anal., Uebf. in Jodallylalkohol *H. Hübner* u. *Lellmann* 207*a*.
- Dimethyläthylalkin, Entst. aus Äthylenchlorhydrin dch. Dimethylamin, Eig., Anal., Salze *A. Ladenburg* 2408*b*.
- Dimethyläthylcarbinol, Uebf. in Nitroamylen *L. Haitinger* 1399*a*.
- Dimethylalloxan, Entst. aus Caffein dch. chloresures Kali u. Salzsäure *E. Fischer* 1912*b*.
- Dimethylamidazobenzol, Absorptionsspektrum *J. Landauer* 391*a*.
- Dimethylamidoazobenzolsulfosäure, Absorptionsspektrum *ders.* 392*a*.
- Dimethylamidodiphenylmethan, Entst. aus Benzylalkohol u. Dimethylanilin *O. Fischer* 529*a*.
- Dimethylamidotriphenylmethan, Entst. aus Dimethylanilin u. Benzhydrol, Platinsalz, Jodmethylat *ders.* 529*a*.
- Dimethylamin, Uebf. in Tetramethylsulfamid dch. Sulfurylchlorid *R. Behrend* 722*a*; Uebf. in Dimethylaminsulfonchlorid *ders.* 1810*b*.
- Dimethylaminchlorid, Einw. auf Cyanamid *E. Erlenmeyer* 1868*b*.
- Dimethylaminsulfonchlorid, Entst. a. Dimethylamin u. Sulfurylchlorid, Eig., Uebf. in Tetramethylsulfamid *R. Behrend* 1810*b*.
- Dimethylanilin, Uebf. in Dimethylamidotriphenylmethan durch Benzhydrol *O. Fischer* 529*a*; Uebf. in Dimethylamidodiphenylmethan dch. Benzylalkohol *ders.* 529*a*; Condensation mit Furfurol, Platinsalz und Pikrat *ders.* 530*a*; Uebf. in Farbstoff dch. Nitroso- und Phenol *R. Meldola* 532*a*; Uebf. in Methylanilin dch. Bromamyl *A. Claus* u. *P. Rautenberg* 621*a*; Uebf. in  $C_6H_5N \begin{matrix} \leftarrow CH_3 \\ \leftarrow CH_2 \end{matrix} . CO C_6H_5$  durch Bromacetylbenzol *W. Stüdel* u. *O. Siepermann* 983*a*; Verh. geg. Wasserstoffhyperoxyd *A. R. Leeds* 1383*a*; Uebf. in grünen Farbstoff dch. Trichlorechinonchlorimid *R. Schmitt* u. *M. Andresen* 1405*a*; Uebf. in blauvioletten Farbstoff dch. Trichlorechinon, Tetrachlorechinon und Dichlor-naphthochinon *H. Wichelhaus* 1952*b*; Uebf. in Tetramethylbenzidin *W. Michler* u. *S. Pattinson* 2161*b*; Uebf. in Tetramethylamidodiphenylmethan dch. Phosphorpentachlorid *W. Michler* u. *H. Walder* 2175*b*; Uebf. in Carbotriphenylamin durch Tetrachlorkohlenstoff *ders.* 2174*b*; Uebf. in Tetramethyldiamidodiphenylmethan dch. Phosphorpentachlorid *ders.* 2175*b*; Condensation mit Salicylaldehyd dch. Chlorzink *O. Fischer* 2522*b*; mit *p*-Oxybenzaldehyd *ders.* 2525*b*; mit Nitrobenzaldehyd *ders.* 2526*b*.
- Dimethylanilinharnstoff, zweifach substituiert, Entst. aus *p*-Amidodimethylanilin dch. Carbonylchlorid, Ident. *W. Michler* u. *A. Zimmermann* 2179*b*.
- Dimethylanilinphthaloin, Gew. a. Phtalsäureanhydrid u. Dimethylanilin, Salze, Jodmethylat *O. Fischer* 527*a*.
- Dimethylanilinsulfosäure, Entsteh. aus Bromdimethylanilin *W. Michler* u. *H. Walder* 2177*b*; Calciumsalze, Uebf. in Nitrodimethylanilin und Nitrodimethylanilinsulfosäure *ders.* 2176*b*.
- Dimethylanisidin, Siedep., Platinsalz *O. Mühlhäuser* 1569*a*.
- Dimethylanthracen, Entsteh. aus Dimethyltetraoxyanthrachinon *C. Brunner* 2247*b*.

- Dimethylbarbitursäure, Entst. aus Barbitursäure, Uebf. in Dimethylmalonsäure *M. Conrad u. M. Guthzeit* 1643*b*.
- Dimethylbrenzcatechin, s. Methylguajacol.
- Dimethyleoniin, Entst. aus Coniin, Eig., Platinsalz, Uebf. in Conylen *A. W. Hofmann* 708*a*.
- Dimethyleyanursäure, Entst. aus Methylacetylharnstoff dch. Erhitzen Eig., Anal. Salze *ders.* 2728*b*.
- Dinitrodibromanthrachinon, Entst. aus Tetrabromanthracen, Eig., Anal., Uebf. in Diamidoanthrachinon *A. Claus u. C. Diernfellner* 1337*a*.
- Dimethyldioxybenzophenon, Entst. aus Anisilsäure dch. Oxydation, Eig., Anal., Entst. aus Dioxybenzophenon durch Jodmethyl, Bromid *M. Bösler* 328*a*.
- Dimethyldipyridin, Entsteh. aus Methylpyridylammoniumjodid durch Natriumamalgam *A. W. Hofmann* 1503*a*.
- Dimethylgallussäureäther, Entsteh. aus Dimethylhydrochinon *G. Magatti* 71*a*.
- Dimethylgentisinaldehyd, Entst. aus *m*-Methoxysalicylaldehyd durch Natrium u. Jodmethyl, Eig., Anal. *F. Tiemann und W. H. M. Müller* 1992*b*; Uebf. in Dimethylgentisinsäure *dies.* 1993*b*.
- Dimethylgentisinsäure, Entsteh. aus Dimethylgentisinaldehyd durch Kaliumpermanganat, Eig., Anal., Salze *dies.* 1993*b*.
- Dimethylglyoxalinjodid, Entst., Uebf. in Chlorplatindoppelsalz, in Oxyhydrat *H. Goldschmidt* 1845*b*; in Methylglyoxalin (Oxaldehyd, Ident.) *ders.* 1846*b*.
- Dimethylguanidinchlorhydrat (symmetrisches), Entst. aus Cyanamid dch. Dimethylammoniumchlorid, Eig., Platindoppelsalze *E. Erlenmeyer* 1868*b*; (unsymmetrisches), Entst. aus Jodeyan und Methylamin, Eig. Platindoppelsalz *E. Erlenmeyer* 1868*b*.
- Dimethylharnsäure, Verh. zu Jodmethyl *E. Fischer* 1914*b*.
- Dimethyl-*m*-homobrenzcatechin (Methylkreosol), Eig., Anal. *F. Tiemann u. P. Koppe* 2026*b*.
- Dimethylhydrokaffeesäure, Entstehung aus Methylhesperetinsäure dch. Reduktion *F. Tiemann u. W. Will* 966*a*.
- Dimethylkaffeesäure, Ident. mit Methylhesperetinsäure *dies.* 965*a*.
- Dimethylketin, Entst. aus Nitrosomethylacetone dch. Reduktion *F. P. Treadwell* 1462, 1464 u. 1469*a*.
- Dimethylmalonsäure, Entst. aus Barbitursäure, Schmp. *M. Conrad u. M. Guthzeit* 1644*b*.
- Dimethylorcin, Entst. aus Orcin, Eig., Anal., Dampfdichte *F. Tiemann u. F. Streng* 200*b*; Uebf. in Dibromprodukt *dies.* 2001*b*; Uebf. in Dimethyl-*a*-resorecylsäure dch. Kaliumpermanganat *dies.* 2003*b*.
- Dimethylamid, Eig., Jodhydrat, Uebf. in Oxaldehyd *O. Wallach u. E. Schulze* 422*a*.
- Dimethoxyhydroxycafein, Entstehung aus Hydroxycafein, Eig., Anal., Uebf. in Apocaffein *E. Fischer* 641*a*.
- Dimethylpiperidein, Entst., Eig., Anal., Salze *A. Ladenburg* 1347*a*.
- Dimethylpiperidin, Entst., Chlorhydrat, Goldsalz, Constitutionsformel, Uebf. in Piperiden *A. W. Hofmann* 660*a*; Entst., Eig., Uebf. in Dimethylpiperidein *A. Ladenburg* 1344*a*.
- Dimethylpiperidinmethylenjodür, Entst. Eig., Anal., Salze *ders.* 1347*a*.
- Dimethylpiperidylammoniumhydroxyd, Uebf. in Kohlenwasserstoff  $C_5H_8$  *A. W. Hofmann* 496*a*.
- Dimethylpropylalkin, Entst. aus Diäthylamin dch. Propylenchlorhy-

- drin, Eig., Anal., Platinsalz *A. Ladenburg* 2407*b*; Entst. aus Propylenchlorhydrin dch. Dimethylamin, Eig., Anal., Platindoppelsalz, Einw. von Natrium *ders.* 2408*b*.
- Dimethyl-*i*-propylcarbinol, Entstehung aus  $\alpha$ -Brompropionylbromid dch. Zinkmethyl *M. Kaschirsky* 2064*b*; Entst. aus Dichloracetylchlorid dch. Zinkmethyl *J. Bogomolez* 2066*b*.
- Dimethylprotocatechusäure, s. a. Veratrumsäure.
- Dimethyl- $\alpha$ -resoreylsäure, Entst. aus Dimethylorcin dch. Kaliumpermanganat, Eig., Anal., Salze *F. Tiemann* u. *F. Streng* 2002*b*; Entst. aus  $\alpha$ -Resoreylsäure *dies.* 2004*b*.
- Dimethylsuccinamid, Eig. *O. Watalach* u. *J. Kamenski* 170*a*.
- Dimethyltetraoxyanthrachinon, Entst. aus Homooxysalicylsäure, Eig., Uebf. in Dimethylanthracen *C. Brunner* 2247*b*.
- Dimethylthioharnstoff, Uebf. in Dimethylthioparabansäure dch. Cyan u. Verseifung *R. Andreasch* 1449*a*.
- Dimethylthioparabansäure, Entstehung aus Dimethylthioharnstoff dch. Cyan u. Verseifung, Eig., Anal., Uebf. in Cholestrophan *ders.* 1449*a*.
- Dimethyl-*o*-toluidin, Verb. geg. Bromacetylbenzol *W. Stüdel* und *O. Siepermann* 985*a*; Uebf. in Dimethyl-*o*-toluidinsulfosäure *W. Michler* und *A. Sampaio* 2167*b*; Uebf. in Tetramethyldiamidoditoyl *dies.* 2169*b*; Uebf. in Bromdimethyl-*o*-toluidin *dies.* 2172*b*.
- Dimethyl-*p*-toluidin, Verb. geg. Bromacetylbenzol *W. Stüdel* u. *O. Siepermann* 985*a*; Uebf. in Tetramethyl-*p*-diamidoditoyl dch. Schwefelsäure *W. Michler* und *S. Pattinson* 2167*b*.
- Dimethyl-*o*-toluidinsulfosäure, Entst. aus Dimethyl-*o*-toluidin, Eig., Anal., Salze *dies.* 2167*b*.
- Dimethyltropin, Uebf. in Tropilen und Tropiliden *A. Ladenburg* 2403*b*.
- Dimethyltropinjodid, Entst. aus Methyltropin *ders.* 2128*b*; Zers. *ders.* 2129*b*.
- $\beta$ -Dinaphtol, Darst., Verh. zu Chlorzinkanilin *V. Merz* und *W. Weith* 2345*b*.
- $\beta$ -Dinaphtyläther, Entst. aus  $\beta$ -Naphtol dch. Chlorzink und dch. Salzsäure, Eig., Pikrinsäureverbdg. *dies.* 199*a*.
- Dinaphtylamin, Entst. aus Naphtylamin dch. Eisessig *P. Jacobsen* 1791*b*.
- $\beta$ -Dinaphtylamin, Entstehung aus  $\beta$ -Naphtol u. Chlorzink-Ammoniak *V. Merz* u. *W. Weith* 2344*b*.
- Dinaphtyldihydrochinon, Entst. aus Dinaphtyldichinhydrin dch. Reduktion, Schmp. *C. Liebermann* 1314*a*.
- Dinaphtylenoxyd, Entstehung aus  $\alpha$ -Naphtol, Eig., Pikrinsäureverbdg. *V. Merz* u. *W. Weith* 195*a*.
- $\beta$ -Dinaphtylenoxyd, Entst. aus  $\beta$ -Naphtol dch. Erhitzen, Eig., Pikrinsäureverbdg. *dies.* 200*a*.
- $\alpha$ -Dinaphtyloxyd, Entstehung aus  $\alpha$ -Naphtol dch. Chlorzink, dch. Salzsäure, Eig., Pikrinsäureverbdg. *dies.* 195*a*.
- $\beta$ -Dinaphtyl-*m*-phenylendiamin, Entstehung aus Phenylendiamin dch.  $\beta$ -Naphtol, Eig., Anal. *S. Ruhemann* 2654*b*.
- Di- $\beta$ -naphtylthioharnstoff, Entstehung aus  $\beta$ -Naphtylamin dch. Schwefelkohlenstoff, Eig., Anal. *C. Cosiner* 61*a*.
- Dinitroamidoresorcin, Entst. aus Styphminsäure dch. Reduktion, Eig., Salze, Uebf. in Dinitrodiazo-resorcin *R. Benedikt* u. *A. Hübel* 1714*b*.
- Dinitroanthron, Entst. aus Anthracendihydrür, Eig., Anal. *C. Liebermann* u. *L. Landshoff* 472*a*.
- Dinitrobenzoësäureäthyläther, Entst., Eig. *W. Stüdel* 902*a*.

- Dinitrobenzylalkohol, s. a. *p*-Nitrobenzylnitrat.
- Dinitrobromanthrachinon, Entst. aus Tribromanthracen, Eig., Anal. *A. Claus u. C. Diernfeldner* 1833*a*.
- Dinitro-*p*-bromphenol, Entst. aus Dinitro-*p*-dibrombenzol *W. D. Schoonmaker u. J. A. van Mater* 2278*b*.
- Dinitrobrucin, Entst. aus Brucin, Eig., Salze, Reduktion *A. Claus* 763*a*.
- Dinitro-*i*-butylphenol, Entst. aus *i*-Butylphenol, Eig., Anal. *A. Studer* 1474*a*.
- Dinitrochinin, Entst. aus Chinin, Eig., *E. Rennie* 2692*b*.
- Dinitrocresol, Entsteh. aus käufl. Cresol, Ident. *A. W. Hofmann u. W. v. Miller* 568*a*.
- Dinitro-*o*-cresol, Entst. aus Äthyl-*o*-cresyläther, Schmp., Äthyläther *W. Stüdel* 899*a*.
- Dinitro-*p*-cresol, Entst. aus Benzyl-*p*-cresyläther, Schmp., Ident. *ders.* 899*a*.
- Dinitro-*α*-naphthol sulfosäure, Entsteh. aus *α*-Naphtholtrisulfosäure, Eig., Kalisalz (Naphtholgelb S.) Salze, *P. Lauterbach* 2028*b*; Uebf. in Nitroamido-*α*-naphtholsulfosäure *derselbe* 2029*b*; in Diamido-*α*-naphtholsulfosäure *ders.* 2029*b*; Reduktion mit Zinkstaub und Ammoniak *ders.* 2030*b*.
- α*-Dinitrodesoxybenzoïn, Entst. Eig., Uebf. in Dinitrobenzyl durch Chromsäureanhydrid *P. Golubev* 2068*b*.
- β*-Dinitrodesoxybenzoïn, Entst., Eig. *P. Golubev* 2068*b*.
- γ*-Dinitrodesoxybenzoïn, Entst., Eig. *ders.* 2068*b*.
- Dinitrodiazo-resorcin, Entst., Eig., Kaliumsalz, Ueberf. in Tetranitro-diresorcin u. Trinitroresorcin *R. Benedikt u. A. Hübel* 1714*b*.
- α-p*-Dinitrodibenzyl dicarbonsäure, Entsteh., Eig. *C. L. Reimer* 1804*b*; Oxydation *ders.* 1805*b*.
- β-p*-Dinitrodibenzyl dicarbonsäure, Entst., Eig. *ders.* 1804*b*; Oxydation *ders.* 1805*b*.
- Dinitro-*p*-dibrombenzol, Uebf. in Dinitro-*p*-bromphenol *W. D. Schoonmaker u. J. A. van Mater* 2278*b*.
- i*-Dinitrodiphenyl, s. *p*-Nitro-*o*-nitrodiphenyl *G. Schultz u. H. Strasser* 612*a*.
- Dinitroglycogen, Entst. aus Glycogen, Eig., Uebf. in ein Dextrin *S. Lustgarten* 2273*b*.
- Dinitrohydrochinondiäthyläther, Entsteh., Eig. *P. Weselsky* 2243*b*.
- Dinitrohydrochinonmethyläther, Entst., Eig. *ders.* 2243*b*.
- Dinitro-*o*-kresol, Entst. aus *o*-Toluidin u. aus *o*-Kresol, Äthyläther *E. Nötting u. E. Salis* 987*a*.
- α*-Dinitro-*p*-xylol, Zusammenkristallisation mit *β*-Dinitro-*p*-xylol *P. Jannasch u. C. Stünkel* 1146*a*.
- Dinitro-*p*-kresoläthyläther, Entstehung, Uebf. in Diamidoderivat u. in Chrysoidinfarbstoff *E. Nötting u. E. Salis* 986*a*.
- Dinitro-*o*-kresoläthyläther, Entstehung, Uebf. in Diamidoderivat u. Chrysoidinfarbstoff *dies.* 987*a*.
- β*-Dinitroresorcin, Entst. aus Toluol dch. Untersalpetersäure, Eig., Anal. *A. R. Leeds* 483*a*.
- Dinitrooxyanthrachinon, Entst. aus Oxyanthrachinon, Eig., Anal., Salze, Reduktion *J. E. Simon* 464*a*.
- Dinitrophenyllessigsäure, Darst., Äthyläther, Uebf. in *p*-Amido-*o*-nitrophenyllessigsäure *S. Gabriel u. R. Meyer* 823*a*; in *p*-Amidooxindol *dies.* 832*a*.
- Dinitropyren, Entst. *G. Goldschmidt* 2279*b*.
- Dinitroresorcin, Entst. aus Dinitroresorcin dch. salpetrige Säure, Eig., Salze, Uebf. in Nitroamido-resorcin *R. Benedikt u. A. Hübel* 1714*b*.

- p*-Dinitrostilbendicarbonsäureanhydrid, Entst., Eig., Uebf. in *p*-Nitrobenzoësäure, in Diamidodibenzyl dicarbonsäure *C. L. Reimer* 1801*b*.
- Dinitrostrychnin, Entstehung aus Strychnin, Eig. *A. Claus* 774*a*.
- Dinitrosuccinanilid, Eigensch. *H. Hübner* 2690*b*.
- Dinitrotetra bromanthrachinon, Entsteh. aus Dibromanthracentetramid dech. rauch. Salpetersäure, Eig., Anal., Uebf. in Diamidoanthrachinon *A. Claus* u. *A. Hertel* 981*a*.
- Dinitrotetramethylbenzidin, Entst. aus Tetramethylbenzidin, Eig., Anal., Uebf. in Diamidoderivat *W. Michler* u. *S. Pattinson* 2164*b*.
- Dinitro-*o*-toluidin, Entst. aus Trinitrobenzyl-*o*-cresyläther *W. Stüdel* 833*a*; Schmp., Eig. *ders.* 900*a*; Uebf. in Dinitrotolul *ders.* 901*a*.
- Dinitrotoluol, symmetr., Entst. aus Dinitro-*p*-toluidin u. Dinitro-*o*-toluidin, Eig., Uebf. in sym. Dinitrobenzoësäure *W. Stüdel* 901*a*.
- Dioxyacetophenon, Entst. aus Resorcin dech. Eisessig u. Chlorzink, Eig. *M. Nencki* u. *N. Sieber* 677*a*; s. u. Resacetophenon *ders.* 1566*a*.
- Dioxyadipinsäure, Entsteh. aus Allylmalonsäure, Salze *E. Hjelt* 144*a*.
- Dioxybenzohydrol, Entsteh. aus Salicylphenol dech. Reduktion, Eig., Anal. *A. Michael* 657*a*.
- Dioxybenzophenon, Uebf. in Dimethyldioxybenzophenon *M. Büster* 328*a*.
- Dioxybenzoësäure. Entsteh. aus Toluol dech. Untersalpetersäure, Eig., Anal. *A. R. Leeds* 442*a*.
- α*-Dioxybenzoësulfosäure, Entst. aus *α*-Dioxybenzoësäure; Eig., Salze *J. Zehenter* 2244*b*.
- Dioxy-*i*-citronensäure (dreibasische), Nichtentstehung bei Oxydation des Mannits *O. Hecht* u. *F. Ivig* 1760*b*.
- Dioxythymochinon, Entst., Eig., Salze *T. Zincke* 95*a*.
- Dioxytriphenylmethan carbon-säure, Entst. aus Benzolresorcin-phtalein dech. Reduktion, Eig., Anal., Uebf. in Anthranol u. Oxanthranol v. *Pechmann* 1862*b*.
- Dioxyvaleriansäure, Baryumsalz *A. Messerschmidt* 2260*b*.
- Diphenyl, Nichtauffindung in den bei 254° siedenden Antheilen des Steinkohlentheers *F. Reingruber* 847*a*.
- Diphonyl, Uebf. in Benzoyldiphenyl u. Dibenzoyldiphenyl dech. Benzoylchlorid u. Aluminiumchlorid *C. Wolf* 2031*b*.
- Diphenyläther. Entst. aus Phenol durch Chlorzink und durch Chloraluminium, Siedep. *V. Merz* u. *W. Weith* 187*a*.
- Diphenyläthylmethylarsoniumjodid, Entst., Eig., Salze *A. Michaelis* u. *A. Link* 1564*a*.
- Diphenyläthylmethylphosphoniumjodid, Ident. *ders.* 1565*a*.
- Diphenyläthylphosphin, Entst., Eig. *ders.* 1565*a*.
- Diphenylamidodichlorchinon, Ident. mit Chloranilanilid *H. v. Knapp* 1234*a*.
- Diphenylamin, Uebf. in Farbstoff dech. Nitroso-*β*-naphtholsulfosäure *R. Meldola* 532*a*; Verh. geg. Wasserstoffhyperoxyd *A. R. Leeds* 1383*a*; Uebf. in Benzoyldiphenylamin und in Viridin dech. Benzylchlorid *R. Meldola* 1385*a*.
- Diphenylbernsteinsäure, s. a. *α*-Stilbendicarbonsäure.
- Diphenyl-*i*-bernsteinsäure, s. a. *β*-Dibenzyl dicarbonsäure.
- Diphenyldiäthylphosphoniumjodid, Entst., Eig., Platinsalz *A. Michaelis* u. *A. Link* 1565*a*.
- Diphenyldimethylphosphoniumjodid, Entst., Eig., Platinsalz *A. Michaelis* u. *A. Link* 1565*a*.

- Diphenyldimethylarsoniumjodid, Eig., Platinsalz *ders.* 1564a.
- Diphenylenharnstoff, Entst. aus Benzidin dch. Carbonylchlorid, Anal. *W. Michler* u. *A. Zimmermann* 2178b.
- Diphenylin, Ident. mit  $\delta$ -Diamidodiphenyl *G. Schultz* u. *H. Strasser* 613a.
- Diphenylmethyläthylphosphoniumjodid, Entst., Eig., Salze *A. Michaelis* u. *A. Link* 1565a.
- Diphenylmethylphosphin, Entst., Eig. *ders.* 1565a.
- Diphenyloxamid, Verh. geg. Phosphorpentachlorid *O. Wallach* 740a.
- Diphenylphenylenmethan, s. a. *E. u. O. Fischer* 1943b.
- Diphenylphosphorchlorür, Eig. *A. Michaelis* u. *A. Link* 1565a.
- Diphenylphtalid, Entst. aus *o*-Benzoylbenzoesigsäureanhydrid durch Benzol u. Aluminiumchlorid, Smp., Anal., Uebf. in Triphenylmethan-carbonsäure u. s. w. *v. Pechmann* 1866b.
- $\alpha$ -Diphenylpropionsäure, Entst. aus Brenztraubensäure durch Benzol u. Schwefelsäure, Eig., Anal. *C. Böttlinger* 1595b.
- Dipiperallylkamin, Entst. aus Piperidin durch Dichlorhydrin, Siedep., Platindoppelsalz (Anal.) Golddoppelsalz, Pikrat *A. Ladenburg* 1879b.
- Dipropargyl, Uebf. in Dipropargyltetrajodid u. in Dipropargylkto-bromid *L. Henry* 399a; Reinigung *ders.* 401a; Verbrennungswärme *J. Thomsen* 500a.
- Dipropargylkto-bromid, Entst. aus Dipropargyl *L. Henry* 399a.
- Dipropargyltetrajodid, Entst. aus Dipropargyl, Eig., Anal. *ders.* 399a.
- $\beta$ -Dipropyläthylenmilchsäure, Entst. aus Allyldipropylcarbinol dch. Kaliumpermanganat, Eig. *A. Schirokoff* 523a.
- $\beta$ -Di-*i*-propyläthylenmilchsäure, Entst. aus Di-*i*-propylketon, Silbersalz *W. Lebedinsky* 257a.
- Dipropylcarbinol, Entst. aus norm-Butyrylchlorid dch. Zinkpropyl *A. Schtscherbakow* 1710b.
- Dipropylketin, Entst., Eig. *F. P. Treadwell* 1468a; Entst. aus Nitrosopropylaceton, Eig., Platindoppelsalz, Verh. geg. Silbernitrat, Bromverbindung *ders.* 2159b.
- Dipropyloxalsäure, Entst. aus Propyljodid, Oxalsäureäther mit Zink und Verseifung *A. Rajalski* 2068b.
- Dipropyloxalsäureäthyläther, Entst., Eig., Verseifung *ders.* 2068b.
- Dipyridintetracarbonsäure, Entst. aus Dicholin dch. Oxydation Bleisalz (Anal.), Silbersalz (Anal.) *A. Claus* 1942b.
- DiQuecksilbermethylenjodid, Entst., Eig. *J. Sakurai* 2684b.
- Dissociation der Ammoniaksalze *D. Tommasi* 353a.
- Dithioglycolsäure, Entst. aus Thio-glycolsäure durch Oxydationsmittel, Eig., Salze, Aethyläther *P. Claesson* 409a.
- Dithionsäure, Entst. aus saurem schwefligsauren Natrium durch Jod *N. Sokolow* u. *P. Maltsewski* 2058b.
- Dithionsaures Trimethylsulfid, Entst., Eig. *A. Crum-Brown* u. *A. Blaikie* 1400a.
- Ditolyläthylen, Entst. aus Toluol u. Aethylendibromid dch. Aluminiumbromid, Eig., Salze, Oxydation *C. Friedel* u. *M. Balsohn* 363a.
- $\alpha$ -Ditolypropionsäure, Entst. aus Brenztraubensäure dch. Toluol und Schwefelsäure, Eig., Anal. *C. Böttlinger* 1596a.
- Ditolylphtalid, Entst. bei Darst. der Toluylbenzoesäure *v. Pechmann* 1867b.
- Ditolylthioharnstoff, Uebf. in Carbonylthiocarbonylchlorid durch Chlorkohlenoxyd *W. Will* 1487a.

- Di-*p*-xylyl, Entst. aus Quecksilberdi-*p*-xylyl dch. Destillat. *O. Jacobsen* 2112*b*.
- Divicin, Entst. aus Vicin, *Fig. II. Rütthausen* 2285*b*.
- Drehungsconstante d. Rohrzuckers *T. Thomsen* 1651*b*.
- Drehungsvermögen, optisches — organischer Körper, Theorie des Gesetzes *ders.* 29*a*; Multipla des optischen —, Bemerkungen *ders.* 807*a*; optisches, der Aepfelsäure u. ihrer Salze *G. H. Schneider* 1564*a*; Wirkung verdünnter Säuren u. Thierkohle auf das — von Stärkesyrup *H. W. Wiley* 1584*a*; optisches, von Rohrzucker in alkalischen Lösungen *T. Thomsen* 1647*b*; optisches, organ. Verbindungen, Bemerkungen zu *Hrn. Landolt's* Notiz *T. Thomsen* 1654*b*; Erwiderung auf *Hrn. Thomsen's* Notiz *H. Landolt* 1658*b*; des künstlichen Codeins *E. Grimauz* 1720*b*; spec., der Maltose *E. Sundwik* 2694*b*.
- Durol, Entst. aus *ps*-Cumol durch Chloraluminiumreaktion, Ueberf. in Penta- u. Hexamethylbenzol durch Methylierung *O. Jacobsen* 2629*b*.
- i*-Durol, Entst. aus Mesitylen dch. Chloraluminiumreaktion, Ueberf. in Hexa- u. Pentamethylbenzol durch Methylierung *ders.* 2629*b*.
- Duroylbenzoesäure, Entst., *Fig.*, Salze *C. Friedel u. J. M. Krafts* 1207*a*.
- Dynamit, Best. des Nitroglycerin-gehaltes *W. Hempel* 379*a*.
- E.**
- Eichenrinde, Gerbsäure der — *C. Etti* 998*a*; Gehalt an Lävulin *ders.* 1826*b*.
- Eichenrinde gerbsäure, Zucker der — *C. Böttinger* 1598*b*, 2390*b*; Nichtgehalt an Zucker *C. Etti* 1826*b*.
- Eier der Hühner, Best. des Alters u. der Brauchbarkeit *O. Leppig* 1012*a*.
- Eis, Existenz bei Temperaturen, welche über seinem Schmelzpunkt liegen *T. Carnelley* 354*a*; obere Temperaturgrenze von gewöhnlichem — *O. Pettersson* 1369*a*; angebliche Erhitzung *A. Wüllner* 1389*a*; — unter dem kritischen Druck *A. Butlerow* 2044*b*.
- Eisen, Gehalt an Wasserstoff und Stickstoff *F. C. G. Müller* 6*a*; Best. von Silicium und Titan im Roh— *N. Drown u. P. W. Schimer* 279*a*; Zersetzung organischer Salze des — im Lichte *J. M. Eder* 1103*a*; Neue Theorie der Umwandlung von Stab— in Stahl durch den Cementirungsprocess *R. S. Marsden* 1193*a*; Trennung von Arsen *A. Cobenzl* 1417*a*; Titrierung mit unterschwefligsaurem Natron *A. E. Haswell* 1418*a*; Best. bas. Schlacken u. Oxyde im verarbeiteten — *W. Bettel* 1419*a*; Passivität *E. Ramann* 1430*a*; Zersetzbarkeit des Wassers durch — *ders.* 1433*a*; Verh. von Stickstoff gegen fein vertheiltes — und organische Substanzen *J. Remsen* 1562*a*; Best. auf elektrolytischem Wege *A. Classen u. M. A. von Reis* 1625*b*; Trennung von Mangan auf elektrolytischem Wege *ders.* 1630*b*; Trennung von Thonerde auf elektrolytischem Wege *ders.* 1632*b*; Empfindlichkeitsgrenzen einiger Reaktionen auf — *A. Wagner* 2296*b*; Trennung von Nickel u. Kobalt *T. Moore* 2311*b*; Trennung von Mangan u. Phosphorsäure *A. Classen* 2771*b*; Trennung von Mangan u. Schwefelsäure *ders.* 2774*b*; Trennung von Mangan u. Thonerde *ders.* 2775*b*; Trennung von Mangan, Thonerde u. Phosphorsäure *ders.* 2776*b*; Trennung von Chrom *ders.* 2777*b*; Trennung von Mangan u. Chrom *ders.* 2778*b*; Trennung von Mangan, Chrom u. Thonerde *ders.* 2778*b*; Trennung v. Beryll- u. Thonerde *ders.* 2782*b*; Trennung von Beryllerde 2782*b*; Trennung v. Zirkonerde *ders.* 2783*b*; Trennung von Vanadin *ders.* 2783*b*.



- Eisenamalgam, Entst. *E. Ramann* 1433*a*.
- Eisencarbonat enthaltende Wässer *J. Ville* 2237*b*.
- Eisenchlorid, Zersetzung im Lichte *J. M. Eder* 1103*a*; Wärmecapazität *P. Sabatier* 2043*b*.
- Eisenchlorür, Wärmecapazität *ders.* 2043*b*.
- Eisenoxyalat, Zus. Doppelsalze mit Natrium-, Ammonium- u. Kaliumoxyalat *J. M. Eder* u. *E. Valenta* 1105*a*.
- Eisensulfat, basisches, Zus. *J. U. Pickering* 511*a*.
- Eiter, Bestandtheile des jauchigen — des Menschen *L. Brieger* 2599*b*.
- Eiweiss, krystallinisches der Kürbissamen *G. Grüber* 543*a*; (Hühner-) Uebf. in stickstoff- u. schwefelhaltige Säure *E. Brücke* 689*a*; Zersetzungsprodukte der —körper *A. Bleunard* 852*a*; Best. der —stoffe in Pflanzen *E. Schulze* u. *J. Barbieri* 1009*a*; Uebf. in unkrystallisirbare Säure dch. Oxydation *E. Brücke* 1104*a*; Uebf. in Popton dch. thierische u. pflanzliche Gewebe *A. Poehl* 1355*a*; Kryst. —körper, Darst. aus Oelsamen *H. Ritthausen* 1416*a*; Umsetzung in Phenylamidopropionsäure *E. Schulze* u. *J. Barbieri* 1785*b*; Alkaloide u. Amyloïdkörper aus faulendem — *F. Selmi* 2254*b*; Zersetzung des — im Organismus unter dem Einfluss des Borax *M. Gruber* 2290*b*; Nachweis des — im Harn *A. Raabe* 2312*b*; Verh. geg. Arsensäure *C. Binz* u. *H. Schulz* 2402*b*; — der Oelsamen *H. Ritthausen* 2588*b*; Gerinnbare —stoffe im Blutserum und in der Lymphe des Hundes *G. Salvioli* 2696*b*; Verbrennungswärme *B. Danilewsky* 2696*b*; Uebf. in Chondrin u. Glutin *ders.* 2697*b*; Best. des — in d. Pflanzen *O. Kellner* 2709*b*; Einw. des benzoësauren und salicylsauren Natrons auf den —umsatz im Körper *C. Virchow* 2843*b*.
- Elektrischer Strom, durch Licht erzeugt *P. Laur* 2818*b*.
- Elektrolytische Bestimmungen und Trennungen *A. Classen* 2771*b*; von Metallen *A. Classen* u. *M. A. v. Reis* 1622*b*.
- Elementaranalyse, Beiträge zur — des Kohlenstoffs *Etard* 855*a*.
- Elephantenmilch, Zus. *C. A. Doremus* 2419*b*.
- Ellagsäure, Vork. in der Fichtentrinde *E. Grimaux* 2267*b*.
- Energie producirende chemische Prozesse, Studien über — *F. Wald* 1387*a*.
- Entleuchtung, der Flamme des Bunsen'schen Brenners durch Luft *R. Blochmann* 1925*b*.
- Entschwefelung alkalischer Laugen *Scheurer-Kestner* 1199*a*.
- Epichlorhydrin, Uebf. in norm-Propylalkohol *R. D. Silva* 2270*b*.
- Erbsen, Ausnutzung im Darmkanal *M. Rubner* 2290*b*.
- Eriodictyon californicum, Untersuchung der Blätter von — *W. C. Holzhauser* 1112*a*.
- Erythrit, Oxydation zu Weinsäure *S. Przybytek* 1202*a*; Uebf. in das Dichlorhydrin desselben *ders.* 2072*b*.
- Eschenholz, Brauchbarkeit zur Erkenn. des Phenols im Harn *T. u. D. Tommasi* 1834*b*.
- Essigäther, Geschwindigkeit der Verseifung *R. B. Warder* 1361*a*.
- Essigsäure, Uebf. in Essigsulfosäure durch Schwefelsäure *Franchimont* 1284*a*; Dichtigkeit und Volumconstitution einiger Salze der — *H. Schröder* 1607*b*; Best. im Wein u. Bier *C. H. Wolff* 2310*b*.
- Essigsäureacet-*m*-methoxysalicylaldehyd, Entst. aus *m*-Methoxysalicylaldehyd dch. Essigsäureanhydrid, *Fig., Anal., F. Tiemann* u. *W. H. M. Müller* 1995*b*.
- Essigsäureäthyläther, Verh. geg. Chloroxalsäureäthyläther und Aluminiumchlorid *L. Roser* 1752*b*.



- Essigsäurephenyläther, Entst. C. *Schiaparelli* 1204a.
- Essigstuben, Controlle *F. Salomon* 376a.
- Essigsulfosäure, Entst. aus Essigsäure dch. Schwefelsäure *Franchimont* 1284a.
- Ester, Dampfspannung homologer — *O. Schumann* 1273a; Aenderung der Dampfdichte einiger — mit Druck und Temperatur *P. Schoop* 1275a.
- Eudiometer, neues *J. Riban* 1418a.
- Explosionerscheinungen in Gasen, Fortpflanzungsgeschwindigkeit *Berthelot* 2043b.
- F.**
- Fahlerz, Best. d. Schwefels *A. Harding* 2091b.
- Farben, von Lösungen der Metalle der Eisen-Kupfergruppe u. ihre Beziehungen zu einander *T. Bayley* 2222b.
- Farbstoff, rother, Entst. aus Benzidin dch. Chlor, Eig., Anul. *A. Claus* u. *E. Risler* 80a; (Azo-), Anwend. für physiologischchemische Zwecke *A. Danilewsky* 115a; Entst. aus Nitrosodimethylanilin dch. Phenol, Eig., Salze, Leukobase *R. Meldola* 532a; Entsteh. aus Nitroso- $\beta$ -naphtholsulfosäure durch Phenole, Mono- und Diamine *ders.* 532a; Chrysoïdin-, Entst. aus Dinitro-*p*-kresoläthyläther *E. Nötting* u. *E. Salis* 986a; des menschlichen Harn und Darst. aus Bilirubin u. Hämatin *C. A. Mac Munn* 1212a; aus Beth-a-barrakholz, Eig., Zus. *S. P. Sadtler* u. *W. L. Roland* 1298a; grün, Entst. aus Trichlorchinonchlorimid dch. Dimethylanilin *R. Schmidt* u. *M. Andresen* 1405a; im Rothwein, Anwendung des Spektroskops zur Untersuchung des — *J. Macagno* 1584a; aus Dimethylanilin u. Chloranil (Blauviolet), Reduktion zu  $C_{16}H_{20}N_2$  (s. u. Körper) *H. Wichelhaus* 1652b; (Azo-), Darstell. *J. H. Stebbins* 1719b; der Tetrazogruppe *ders.* 2419b.
- Fermente, Wirksamkeit erhitzter — *E. Salkowsky* 114a; Verhalten im thierischen Organismus *F. Falk* 1724b.
- Ferricyankalium, Darst. *E. Mylius* 507a.
- Ferrocyankalium, Best. des — in den Soda- u. Potascherohlaugen *G. Lunge* 2845b.
- Ferrocyanwasserstoffsäure, Bestimmung neben Chlor-, Cyan- u. Sulfocyanwasserstoffsäure *W. Borchers* 1587a.
- i*-Ferulasäure, Ident. m. Hesperetinsäure *F. Tiemann* u. *W. Will* 965a.
- Fett, Bedeutung für den Stoffwechsel *J. Munk* 117a; der Milch, aräometrische Bestimmungsmethode *F. Soxhlet* 375; Bemerkungen hierzu *O. Dietzsch* 376a; Zus. d. Menschen- *L. Langer* 2288b; Nachweis von Harz in — *W. Rüdiger* 2311b.
- Fettes Oel des *Illicium religiosum* *J. F. Eykman* 1720b.
- Fichtenholz, Anwendung zur Erkennung des Phenols im Harn *T. u. D. Tommasi* 1834b.
- Fichtenrinde, Vork. von Ellagsäure *F. Strohmeyer* 2267b.
- Filter, Hohlkegel aus vernickeltem Kupferblech, z. Wägen getrockneter — verwendbar *C. Gilbert* 2599b.
- Fischguano, Best. d. Phosphorsäure im — *F. Rossi* 3305b.
- Flachs, schädliche Wirkung d. Röstwassers *F. Reichardt* 2287b.
- Flamme, entleuchtende Wirkung der Luft in der — des Bunsen'schen Brenners *K. Heumann* 1250a; Ursache des Leuchtendwerdens der —, des Bunsen'schen Brenners in Folge des Erhitzens der Brenneröhre *R. Blochmann* 1560a; — des Bunsen'schen Brenners, Entleuchtung durch Luft *ders.* 1925b.
- Fledermausexkreme, Anal. *A. Karwowsky* 1724b; *M. Giunti* 2305b.

- Fleisch, sog. flüssiges, Untersuchung *B. C. Niederstadt* 1013*a*; *S. Darby* 2286*b*.
- Fleischcontrolo, Auffindungsver-  
suche einer wissenschaftlichen Me-  
thode der — *C. Virchow* 2592*b*.
- Flüssige Verbindungen, Volum-  
constitution *H. Schröder* 669*a*.
- Flüssiger Zustand, Uebergang in  
gasförmigem bei verschiedenen Sub-  
stanzen *J. B. Hannay* 1702.
- Flüssigkeitsgemenge, ununter-  
brochene Dest. *B. Porro* 2302*b*;  
*D. Mendelejeff* 1417*a*; Dampfspan-  
nung *D. Kanowator* 2224*b*.
- Fluor, freies, Vorkommen im Fluss-  
spath von Wölsendorf *O. Löw*  
1144*a*; freies, Vorkommen und Bil-  
dungsweise *ders.* 2440*b*.
- m*-Fluorbenzoësäure, Entst., Eig.  
*E. Paternò* 1203*a*.
- p*-Fluorbenzoësäure, Eig. *ders.*  
1203*a*.
- Fluortellursalze, Entst., Zus. *A.*  
*Högbon* 358*a*.
- Fluorwasserstoff, Molekulargewicht  
*J. W. Mallet* 2232*b*.
- Form-*o*-nitranilid, Entst., Eig. *H.*  
*Hübner* 2690*b*.
- Formanilid, Uebf. in Methenyldi-  
phenylamidin durch Chlorameisen-  
säureäther *E. Lettmann* 2512*b*.
- Formo- $\beta$ -naphthalid, Entsteh. aus  
 $\beta$ -Naphtylamin durch Ameisensäure-  
äther, Eig., Anal. *C. Cosiner* 58*a*.
- Formyltricarbonsäureester,  
Uebf. in Carboxytartronsäure *M.*  
*Conrad* 618*a*.
- Frauenmilch, Zus. *J. Forster* 591*a*;  
Untersuch. *P. Radenhausen* 2597*b*.
- Fuchsinschweflige Säure, Verh.  
zu Furfuracroleïn und zu Furfur-  
crotonaldehyd *J. Schmidt* 1849*b*;  
Verh. zu Acetaldehyd, Paraldehyd,  
Propionaldehyd, *i*-Valeraldehyd,  
Oenanthaldehyd, Chloral, Chloralhy-  
drat, Butylchloral, Acroleïn, Fur-  
fural, Benzaldehyd, Verh. zu Zimmt-  
aldehyd, Salicylaldehyd *G. Schmidt*  
1849*b*; zu Cuminlaldehyd, Ameisen-  
säure, Aceton, Acetophenon, Benzo-  
phenon, Methylalkohol, Aethylal-  
kohol, Propylalkohol, *i*-Propylalko-  
hol *ders.* 1850*b*; Verh. zu Trauben-  
zucker, Levulose, Lactose, Rohr-  
zucker *J. Schmidt* 1850*b*; Verh. zu  
*i*-Butylalkohol, Trimethylcarbinol,  
Gährungsamylalkohol, Hexylalkohol,  
Heptylalkohol, Oktylalkohol, Pina-  
kon, Glycol, Phenol, Brenzcatechin,  
Guajacol, Hydrochinon, Resorcin,  
Pyrogallol, *p*-Kresol, Orcin, Chinon  
*ders.* 1851*b*.
- Fucus amylaceus*, Vorkommen von  
Arabinose u. Holzgummi *H. Greenish*  
2253*b*.
- Fumarsäure, Const. *H. Hübner*  
210*a*; *C. L. Reimer* 1808*b*; Entst.  
aus Asparaginsäure *G. Körner* und  
*A. Menozzi* 2239*b*; Uebf. in Maleïn-  
säureanhydrid durch Acetylchlorid  
*W. H. Perkin* 2545*b*; Uebf. in  
Maleïnensäure durch Erhitzen mit  
Wasser *A. Pictet* 2648*b*.
- Fumarsäureäther, Uebf. in Aethyl-  
äpfelsäure und *i*-Butyläpfelsäure *T.*  
*Purdie* 2238*b*.
- Fumarsäurechlorid, Verh. gegen  
verschiedene Agentien *W. H. Perkin*  
2544*b*.
- Furfuracroleïn, Verh. zu fuchs-  
schweflige Säure (gelbe bis violett-  
rothe Färbung) *J. Schmidt* 1849*b*.
- Furfurcrotonaldehyd, Entsteh.,  
Eig., Anal. *ders.* 574*a*; Verh. zu  
fuchsinschweflige Säure (gelbe bis  
violettrothe Färbung) *ders.* 1849*b*.
- Furfurenylamidophenanthrol,  
Entst., Eig. *F. Zapp* u. *E. Wilcock*  
1569*a*.
- Furfural, Einw. auf Aceton *J. G.*  
*Schmidt* 1459*a*; Verh. zu fuchs-  
schweflige Säure (violettrothe Fär-  
bung) *ders.* 1849*b*; Condensation m.  
Aceton *L. Claisen* 2469*b*.

- Furfuronitril, Entst. aus Pyromucamid durch Phosphorpentachlorid, Eig., Anal. *O. Wallach* 751a; Entsteh. aus Pyromucamid deh. Phosphorsäureanhydrid, Eig., Anal., Uebf. in Furfurylamin *G. L. Ciamician* u. *M. Dennstedt* 1058a.
- Furfurylamin, Entst. aus Furfuronitril, Eig., Anal., Platinsalz *dies.* 1059a; 1475a.
- Furfurylidenacetone, Entst., Eig., Anal. *L. Claisen* 2469b.
- Fuselöl, quantitat. Best. im Weingeist *II. Hager* 2305b.
- G.**
- Gadolinitmetalle, Untersuchungen über — *R. Mendelejew* 2821b.
- Gärung, alkoholische schnelle *J. Boussingault* 842a.
- Galangin, Trennung von Alpinin u. Kämpferid aus Galangawurzel *E. Jahns* 2385b; Eig., Bloisalz, Triacetyl-derivat, Dibromderivat *ders.* 2807b.
- Gallacetophenon, Entst. aus Pyrogallol, Chlorzink u. Eisessig, Eig. *M. Nencki* u. *N. Sieber* 1567a.
- Gallein, Const., Uebf. in Hydrogallein u. Gallin deh. Reduktion in Pyrogallolketonanhydrid *K. Buschka* 1326a; Derivate *ders.* 2691b.
- Gallensäuren, Auffindung im gallenhaltigen Urin *D. Vitali* 547a; Modification der Pettenkofer'schen Reaktion auf — *Drechsel* 1728b; Verh. bei toxikologischen Untersuchungen *A. Casali* 2706b.
- Gallin, Entst. aus Gallein deh. Reduktion, Uebf. in Coerulein *K. Buschka* 1328a.
- , s. a. Gallol.
- Gallium, wasserfreie Chloride *L. de Boisbaudran* 2236b; Reaktionen der —salze *ders.* 2845b.
- Gallol, Bezeichnung f. Gallin (Baeyer) *K. Buschka* 1328a.
- Gallussäure, Verh. geg. Ammonium-pikrat *W. L. Dudley* 1121a.
- Gas, Untersuchung gechlorter organischer — *Berthelot* 694a; Verflüssigung v. —gomischen *L. Cailletet* u. *P. Hautefeuille* 1189a; Absorption durch feste Körper *J. B. Hannay* 2221b; Apparat zum Auffangen von in Wasser gelöstem — *J. C. Thresh* 2315b.
- Gasanalyse, Anwendung von Gypsstatt Cokskugeln bei — *Fileti* 547a; Apparat zur — *G. Lunge* 2188b, *J. A. Wanklin* u. *W. J. Cooper* 2294b; Anwendg. d. Kupfer als Absorptionsmittel für Sauerstoff bei — *W. Hempel* 2428b.
- Gay-Lussit, Bildung aus geklärten Sodalaugen *C. Rammelsberg* 509a.
- Gebraunte Wasser, Prüfg., Kupfergehalt *J. Nesler* 2422b.
- Gehirn, Fäulnisprodukte des — *F. Stückly* 2695b; Neue —stoffe *E. Parcus* 2889b.
- Geiserabsätze, Analysen *H. Leffmann* 1295a.
- Gelbsucht der Schafe *Roloff* 2701b.
- Gentisinaldehyd, Entst. aus Hydrochinon deh. Chloroform u. Natron, Eig., Anal. *F. Tiemann* u. *W. H. M. Müller* 1986b; Einw. v. Anilin *dies.* 1987b; Uebf. in Gentisinsäure *dies.* 1988b.
- Gentisinsäure, Entst. aus Gentisinaldehyd (aus Hydrochinon) durch Kalischmelze, Identität, Eig., Anal. *dies.* 1988b.
- Gerbsäure der Eichenrinde *C. Etti* 998a.
- Gerbstoff, Best. *J. Loewenthal* 549a; *A. Lehmann* 2303b.
- Geschwindigkeit der Reaktionen *A. Potilitzin* 2046b; *N. Kajander* 2053b, 2676b.
- Gesetz der multiplen Drehungen nach Thomsen, Bemerkungen *II. Landolt* 1048a.
- Gesetze der doppelten Zersetzungen *A. Potilitzin* 2044b.

- Gewichtsveränderung der Körper bei chemischen Processen, Demonstration *M. Rosenfeld* 2102 *b*.
- Gift, Untersuchung auf mineralisches, völlige Zerstörung organischer Materie *A. G. Pouchet* 545 *a*.
- Gips, Einw. von organischer Materie (Ausscheidung v. natürlichen Schwefelkrystallen) *Daubrée* 2060 *b*.
- Gleichgewichtszustand, Ueb. den — einer anfänglich homogenen Salzlösung, deren Theile auf verschiedene Temperaturen gebracht sind, hinsichtlich ihrer Concentration *C. Soret* 1279 *a*.
- Globulin s. a. Blutkrystalle.
- Gloriosa superba, Isolirung von Bitterstoff Superbin aus Wurzeln von — *C. J. H. Warden* 1111 *a*.
- Gluconsäure, Uebf. in *p*-Gluconsäure *M. Hönig* 998 *a*; Verh. zu alkalischer Kupferlösung *H. Kiliani* 2529 *b*.
- p*-Gluconsäure, Entst. *M. Hönig* 998 *a*.
- Glucose, Umwandlung in Dextrin *F. Musculus* u. *A. Meyer* 850 *a*; Verh. geg. Stickstoff *M. T. Schlösing* 2579 *b*.
- Glucosecarbonsäure, Entst. aus invertirtem Zucker *P. Schützenberger* 2274 *b*.
- Glutin, Entst. aus Eiweiss *A. Danilewsky* 2697 *b*.
- Glutinoid, Entst. aus Muskelsyntonin *ders.* 2697 *b*.
- Glycerin, Nachweis *Hager* 282 *a*; Best. im Bier *F. Clausnitzer* 548 *a*; Best. volum. *Muter* 1011 *a*; Uebf. in Glycolin durch Salmiak *A. Etard* 1105 *a*; Verh. zu Carbonsäure und Eisenchlorid (Reagenz auf —) *C. Barbache* 1125 *a*; Oxydation durch Salpetersäure *S. Przybytek* 2071 *b*; Uebf. in Trimethylenalkohol durch Gährung, Chlorid, Bromid, Jodid, *A. Freund* 2270 *b*; Best. *G. Coultou-lenc* 2313 *b*.
- Glycerinäther, Darst. aus Glycerin *B. Tollens* u. *A. Loë* 1947 *b*; Reduktion Fehling'scher Lösung *ders.* 1947 *b*; Uebf. in Jodoform *ders.* 1948 *b*; Einw. von Natriumamalgam *ders.* 1949 *b*; Darst., *Const. R. D. Silva* 2270 *b*.
- Glycerinchlorhydrin, Uebf. in Chloraceton dch. Kaliumhydrosulfat *E. Erlenmeyer* 322 *a*.
- Glycerindichlorhydrin, Einw. auf Piperidin *A. Ladenburg* 1879 *b*.
- Glycerindiformin, Entst. aus Glycerin dch. Oxalsäure *P. van Romburgh* 2827 *b*.
- Glycerinsäure, Uebf. in Brenztraubensäure dch. Kaliumhydrosulfat *E. Erlenmeyer* 321 *a*; Synthese dch. Vermittlung der Monochlormilchsäuren *E. Frank* 849 *a*.
- Glycerinxanthogenate *W. F. Loeblisch* u. *A. Looss* 2239 *b*.
- Glycidsäure, Uebf. in  $\beta$ -Jodmilchsäure dch. Jodwasserstoff *Melikoff* 937 *a*; Ammonium- u. Zinksalz *ders.* 939 *a*.
- Glycocollsilber, Einw. von Chlorbenzoyl *T. Curtius* 2272 *b*.
- Glycogen, elementare Zusammensetzung *E. Külz* und *A. Bornträger* 274 *a*; Einw. v. Mineralsäuren *ders.* 274 *a*; Vorkommen in der Leber u. den Muskeln nach dem Tode *E. Külz* 367 *a*; selbständige Bildung der Muskel *ders.* 368 *a*; Bildung in der Leber *ders.* 369 *a*; Vorkommen in 60 Stunden alten Hühnerembryonen *ders.* 368 *a*; Gehalt in der Leber unter dem Einfluss angestrenzter Körperbewegung *ders.* 369 *a*; Vorkommen in der Leber nach Injektion von Natriumcarbonat in die Pfortader *ders.* 370 *a*; Gehalt in der Leber, Einfluss der Abkühlung *ders.* 370 *a*; Drehungsvermögen *ders.* 371 *a*; Vorkommen in der Leber winterschlafender Thiere *ders.* 371 *a*; quantitative Best. *ders.* 374 *a*; Zus. *M. Abeles* 1215 *a*; Einfluss der Temperatur auf den — gehalt der Froschmuskeln

- J. Schiffer* 1292a; Vorkommen bei den Invertebraten *G. Bizio* 1724b; Uebf. in Dinitroglycogen *S. Lustgarten* 2273b; quantitative Best. *F. Kratschmer* 2312b.
- Glycol, Verh. zu fuchsinschweflige Säure (keine Färbung) *J. Schmidt* 1851b.
- Glycolid, Entst. aus chloressigsaurom Silber dch. trocknes Erhitzen *H. Beckurts* u. *R. Otto* 577a.
- Glycolin, Entst. aus Glycerin dch. Salmiak, Salze, Oxydation *A. Etard* 1105a.
- Glycolsäure, Entst. aus chloressigsaurom Silber dch. Wasser *H. Beckurts* u. *R. Otto* 577a.
- Glycose, Synthese (Erwiderung) *L. Valente* 542a.
- Glycosid,  $C_{39}H_{54}O_{11}$ , Entst. aus dem Ephou *L. Vernet* 685a; — complicirter Natur, Bildung *H. Schiff* 108a.
- Glyoxal, Uebf. in Diamidobornsteinsäure dch. Cyanammonium *N. Ljubancin* 1713b; Darst. aus Aldehyd durch Salpetersäure *ders.* 1713b; Darst. aus Aldehyd dch. Salpetersäure *ders.* 2685b.
- Glyoxalin, Dichtebest. *H. Goldschmidt* 1845b; Einw. v. Jodmethyl *ders.* 1845b.
- Glyoxylsäure, Uebf. in Tartronsäure *C. Böttiger* 729a; Condensation mit aromatischen Kohlenwasserstoffen *ders.* 1240a; Const. *R. Otto* u. *H. Beckurts* 1616b; Entst. aus dichloressigsaurom Silber dch. Erhitzen mit Wasser *dies.* 578a; (anomales), Entst., Eig., Anal. *dies.* 584a.
- Gold, Blicken von — *A. D. v. Riemsdyk* 695a.
- Guajacole, Trennung von sog. indifferenten Oelen und von Kresolölen *F. Tiemann* u. *P. Koppe* 2005b; Dampfdichten *dies.* 2014b.
- Guajacol, Verh. zu fuchsinschweflige Säure (keine Färbung) *J. Schmidt* 1851b; Gewinnung aus Holztheeröl *F. Tiemann* und *P. Koppe* 2008b; 2016b; Eig., Anal. *dies.* 2016b; Tribromprodukt, Methylderivat *dies.* 2017b; Aethylderivat *dies.* 2018b; Uebf. in guajacolschwefelsaures Kalium *dies.* 2019b; Uebf. in guajacolsulfosaures Kalium *dies.* 2019b; Uebf. in Acetguajacol *dies.* 2020b; Uebf. in  $\beta$ -*m*-Methoxysalicylaldehyd und in Vanillin *dies.* 2020b.
- Guajacolsulfosäuren (Kaliumsalze), Eig., Anal. *dies.* 2019b.
- Guandin, Krystallisation *Drechsel* 1718b.
- Guanylphenylthioharnstoff, Darst., Eig. *E. Bamberger* 2638b.

## H.

- Hämatein, Gewinnung aus Hämatoxylon Campechianum, Anal. *W. Halberstadt* u. *M. A. von Reis* 611a.
- Hämin, Krystalle von Mensch, Rind, Schwein, Schaaf, Hund, Katze u. s. w. *F. Högger* 113a.
- Hämocyanin, Eig., Verbreitung im Thierreiche *C. F. W. Krukenberg* 113a.
- Hämoglobin, Darstellungsverfahren für Krystalle von — *C. Wedl* 112a; s. a. Blutkrystalle.
- m*-Hämoglobin, Eig. *A. Jaederholm* 2288b.
- Halogene, Dampfdichte *V. Meyer* 1453a; gegenseitige Verdrängung *A. Potilitsin* 2044b; *N. Beketow* 2052b; Bemerkung 2053b; zur Kenntniss der — *H. Züblin* 2682b.
- Halogenirte u. hydroxylierte Säuren, Umsetzungen *E. Erlenmeyer* 1318a.
- Halogenmetalle, Doppelverbind. mit Halogensäuren *Berthelot* 1097a.
- Haloidsalze, Wärmeentwicklung bei ihrer Bildung im Vergleich zu der hierbei eintretenden Contraction *W. Müller-Ersbach* 2043b.
- Hanf, das ätherische Oel des —, Eig. *L. Valente* 1717b; schädliche Wirk. des Röstwassers *E. Reichardt* 2287b.

- Harn, menschlicher, einige neue Bestandtheile *C. Schiaparelli* und *E. Peroni* 117*a*; Gehalt an Zucker nach Eingabe stärkerer Säuren *E. Kütz* 367*a*; gallenhaltiger, Auffindung der Gallensäuren *D. Vitali* 547*a*; Nachweis der Salicylsäure *A. Bornträger* 548*a*; Gehalt an durch Phosphorwolframsäure fällbaren Substanzen *F. Hofmeister* 688*a*; Nachweis von Jod im — *F. Field* 1008*a*; saure —gährung *F. Röhmann* 1114*a*; Farbstoffe des menschlichen — *C. A. Mac Munn* 1212*a*; Best. der Chloride im — *C. Arnold* 1217*a*; *E. Salkowski* 1295*a*; Nachweis von Carbonsäure im — *A. Cloëtta* und *E. Schaer* 1574*a*; Physiologie der —ausscheidung *P. Grützner* 1575*a*; Ausscheidung von Salpetersäure u. salpetriger Säure *F. Röhmann* 1576*a*; Prüfung auf Phenol mit Fichtenholz *T. und L. Tommasi* 1834*b*; Nachweis des Eiweiss im — *A. Raabe* 2312*b*; Vorkommen phosphorhaltiger Basen im — nach acuter Phosphorvergiftung *F. Selmi* 2601*b*; diabetischer *A. Deichmüller* 2593*b*; *B. Tollens* 2594*b*; Ausscheidung von Salpetersäure und salpetriger Säure *F. Röhmann* 2596*b*; Bestim. der Chloride im — *Salkowski* 2602*b*.
- Harnbarytmischung, quant. Best. der Chloride in salpetersaurer — *L. Habel* 2313*b*.
- Harnstoff, Best. *G. Esbach* 109*a*; physiologische Wirkung des — *C. Richet* u. *R. Moutard-Martin* 1723*b*;  

$$\begin{array}{c} \text{N} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \quad | \\ \text{C} \quad \text{N} \cdots \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{CO} \\ | \quad | \\ \text{N} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$$
 Entst. aus Triphenylguanidin durch Carbonsäurechlorid *W. Michter* u. *E. Keller* 2181*b*; Bildung aus pflanzensauren Ammoniaksalzen *L. Feder* u. *E. Voit* 2291*b*; Best. mittels titrirter Lösung von Natriumhypobromit *E. Quinquaud* 2304*b*; Titrirung *M. Gruber* 2602*b*; *E. Pflüger* 2602*b*; Entst. aus Benzol durch Ammoniak, Luft u. erhitztes Platin *E. F. Herroun* 2684*b*; Bestimmungsapparat *F. Kraus* 2707*b*; Best. des — in der Leber von Hunden *F. Hoppe-Seyler* 2839*b*.
- Harnstoffspilz, *R. v. Jaksch* 2695*b*.
- Harz, Nachweis in neutralen Fetten und fetten Oelen *W. Rüdiger* 2311*b*.
- Harzessenz, Vorkommen eines aromatischen Kohlenwasserstoffs in der — *W. Kelbe* 1240*a*; Untersuchung *A. Renard* 2583*b*.
- Hautverbrennung, Veränderung des Blutes dch. — *F. Hoppe Seyler* *L. v. Lesser* 2590*b*; *F. Hoppe-Seyler* 2590*b*; *Tappeiner* 2590*b*.
- Heizversuche, Zuverlässigkeit *A. Wagner* 2425*b*; *H. Bunte* 2425*b*.
- Helicin, Schmp., Verhalten bei Erhitzen *H. Schiff* 304*a*; krystallinisches, Uebf. in amorphes *ders.* 316*a*; amorphes, Darst. aus Salicin, Uebf. in krystallinisches *ders.* 317*a*; Constitution *A. Michael* 2100*b*; Verh. zu Toluyldiamin u. Benzidin *ders.* 2561*b*.
- Helicinglycocolldisulfit, Entst. *ders.* 2827*b*.
- Hemialbuminose, Kübne's *E. Salkowski* 114*a*.
- $\alpha$ -i-Heptan, Entst. *T. Purdie* 2685*b*.
- Heptolacton, Entst. aus Teracrylsäure, Eig. *R. Fittig* u. *O. Krafft* 2260*b*.
- Heptylalkohol, Verh. zu fuchsin-schweflige Säure (keine Färbung) *J. Schmidt* 1851*b*.
- i-Heptylsäure, Entst. aus Hexyljodür, Aether, Salze *O. Hecht* 2688*b*.
- Hesperetin, Darst. aus Hesperidin, Eig., Anal., Uebf. in Phloroglucin u. Hesperetinsäure *F. Tiemann* u. *W. Will* 953*a*; Constitut. *ders.* 969*a*.
- Hesperetinsäure, Entst. aus Hesperetin, Eig., Anal., Salze, Uebf. in Protocatechusäure dch. schmelzendes Kali, Verh. gegen Salzsäure *ders.*

- 955a; Uebf. in Methylhesperetinsäure *dies.* 960a; Acetylderivat *dies.* 963a; Ident. mit *i*-Ferulasäure; Uebf. in Hydro-*i*-ferulasäure *dies.* 965a; Methyläther, Entst., Eig., Anal. *dies.* 967a; Uebf. in Hesperetol und in *i*-Vanillinalehyd *dies.* 967a.
- Hesperetol, Entst. aus Hesperetinsäure *dies.* 967a.
- Hesperidin, Darst., Eig., Anal., Uebf. in Hesperetin u. Traubenzucker dehyd. verd. Schwefelsäure *dies.* 946a; Constitution *dies.* 970a.
- Heu, Best. der Albuminoide im — *H. P. Arnsby* 1120a.
- Hexamethylbenzol, Entst. aus Crotonylen durch Schwefelsäure *Atmedingen* 2073b; Entst. aus Mesitylen aus Darol und aus *i*-Darol durch Chloraluminiumreaktion *O. Jacobsen* 2629b.
- Hexamethyltrimethylendiaminbromür, Entst. aus Trimethylenbromid u. Trimethylamin, Eig., Anal., *C. F. Roth* 1351a.
- Hexylalkohol, Verhalt. zu fuchsinschweflige Säure (keine Färbung) *J. Schmidt* 1851b.
- Hexylchlorhydrin, Entstehung aus Hexylen, Eig. *J. Domac* 1712b.
- Hexylen, Entst. aus Mannit, Oxydation, Uebf. in Hexylchlorhydrin *ders.* 1712b.
- Hexylglycerin, Entst. aus Butallylmethylcarbinol durch Essigsäureanhydrid *W. Markownikoff* u. *J. Kablukoff* 1711b.
- Hexyljodid, Darst., Uebf. in Hexylen *J. Domac* 1712b.
- Hippursäure, Entst. aus Glycocollsilber u. Benzoylchlorid *T. Curtius* 2272b.
- Hippursäure- $\beta$ -naphthol, Entst. aus Diazohippursäure, Eig. *P. Griess* 2040b.
- Hippursäurebenzyläther, Entst. Eig. *D. Zanna, G.* u. *J. Guareschi* 2242b.
- Hippurylglycocoll, Entst. aus Benzoylchlorid u. Glycocollsilber *T. Curtius* 2272b.
- Holzgummi, Vorkommen in *Fucus amylaceus* *H. Greenish* 2253b.
- Holztheeröle, saure, Trennung in sog. indifferente Oele, Kresolöle u. Guajacöle *F. Tiemann* u. *P. Koppe* 2008b.
- Homoitakonsäure, Entstoh., Eig., Salze, Aether *V. Markownikoff* 1402a.
- m*-Homo- $\beta$ -*m*-methoxysalicylaldehyd, Entst. aus Kresol dehyd. Chloroform, Eig., Anal. *F. Tiemann* u. *P. Koppe* 2026b.
- Homooxysalicylsäure, Entst. aus Toluidinhydrochinon, Eig., Salze, Äthyläther, Uebf. in Dimethyltetraoxyanthrachinon *C. Brunner* 2246b.
- $\alpha$ -Homopyrrol, Entst. aus Thieröl, *G. L. Ciamician* 1054a; Eig., Anal. *ders.* 1057a.
- $\beta$ -Homopyrrol, Entst. aus Thieröl *ders.* 1054a; Eig., Anal. *ders.* 1057a.
- Homopyrrol, Einw. von Chloroform auf die Kaliumverbindung des — *G. L. Ciamician* u. *M. Dennstedt* 1162a.
- $\beta$ -Homopyrrolocarbonsäure, Entsteh. aus Thieröl *G. L. Ciamician* 1054a; Eig., Anal. *ders.* 1057a.
- $\gamma$ -Homopyrrolocarbonsäure, Entsteh. aus Thieröl *ders.* 1054a; Eig., Anal., Bleisalz *ders.* 1057a.
- p*-Homo-*m*-oxybenzoësäure, Entsteh. aus *p*-Homo-*m*-sulfaminbenzoësäure dehyd. Kalischmelze, Eig., Salze *O. Jacobsen* 41a.
- o*-*p*-Homo-*i*-phtalsäure, Entst. aus *i*-Xylylsäure, Eig., Const., Uebf. in  $\gamma$ -Oxy-*i*-phtalsäure *ders.* 2114b.
- m*-Homo-*p*-sulfaminbenzoësäure, Entst. aus *o*-Xyloisulfamid, Eig., Salze *ders.* 39a; Uebf. in *m*-Homo-*p*-oxybenzoësäure *ders.* 40a.
- p*-Homo-*m*-sulfaminbenzoësäure, Entst. aus *o*-Xyloisulfamid *ders.* 39a; Eig., Salze *ders.* 40a.



- Uebf. in *p*-Homo-*m*-oxybenzoesäure *ders.* 41a.
- Hroswithaquelle des Herzog-Ludolfbades bei Gandersheim, Untersuchung *R. Otto* u. *H. Beckurts* 692a.
- Humussäure, Einfluss auf atmosphärischen Stickstoff *E. W. Prevost* 2296b.
- Hydantoïn, Entst. aus Allantoïn, Schmp., Eig., Silberverbindung *E. Schulze* u. *J. Barbieri* 1831b.
- o*-Hydrazinzimmtsäureanhydrid, Entst. aus *o*-Amidozimmtsäure, Eig., Anal. *E. Fischer* 480a.
- a*-Hydrazobenzoldisulfosäure, Entst. aus Azobenzoldisulfosäure, Eig., Anal., Salze *H. Linpricht* 1357a.
- Hydrazobenzoldisulfosäure, Diazoverbindung, Verh. geg. Bromwasserstoff *ders.* 1359a.
- Hydrazobenzoltetra sulfosäure, Entst. aus Hydrazobenzoldisulfosäure, Eig., Salze *J. Linpricht* 1543a.
- Hydroäthylpyridin, Entst. aus Äthylpyridylammoniumhydroxyd Eig., Anal. *A. W. Hofmann* 1500a.
- Hydroamylpyridin, Entst. aus Amylpyridylammoniumhydroxyd dech. Erhitzen mit Kali, Eig., Anal. *ders.* 1500a.
- Hydroanthracennitrit, Entst. aus Anthracendihydrür durch Salpetersäure, Eig., Anal., Uebf. in Nitro-nitrosoanthron u. Nitrosooxanthranol *C. Liebermann* u. *L. Landshoff* 467a.
- Hydrobenzamid, Uebf. in Lophin durch schmelzendes Kali *H. M. Rau* 443a; Verh. zu Blausäure *J. Plöchl* 1319a.
- Hydrobenzylmethylketol, Entst. aus Methylketol, Eig., Anal., Acetyl-, Nitrosoderivat *O. R. Jackson* 883a.
- Hydrocellulose, Darst., Eig., Nitrirung *A. Girard* 2834b.
- α*-Hydrochinanisol, s. a. Methoxychinolintetrahydrür.
- Hydrochinidin, Entst. aus Chinidin dech. Kaliumpermanganat, Eig., Anal. *C. Forst* u. *C. Böhringer* 1954b; Platindoppelsalz *dies.* 1955b; Chlorhydrat, Sulfat, Jodhydrat (Anal.) *dies.* 1956b.
- Hydrochinon, Uebf. in Chinacotophenon dech. Chlorzink und Eisessig *M. Nencki* und *W. Schmid* 1567a; Verh. zu fuchsinschweflige Säure (keine Färbung) *J. Schmidt* 1851b; Uebf. in Gentisinaldehyd dech. Chloroform u. Natron *F. Tiemann* u. *W. H. M. Müller* 1986b; Uebf. in Oxy-salicylsäure *C. Senhofer* u. *F. Sarley* 2246b.
- Hydrochinoncarbonsäure, s. a. Gentisinsäure.
- Hydrochlorapochinin, Eig. *O. Hesse* 269a.
- Hydrocinchonidin, Nichtentst. aus Cinchonidin u. Homocinchonidin dech. Oxydation *ders.* 1893b.
- Hydrochlorapocinchonin, Entst., Eig. *ders.* 270a.
- Hydrochlorapocinchonidin, Entst., Eig., Salze *ders.* 270a.
- Hydrochlorapocochinin, Entst. aus Apoconchinin *ders.* 270a.
- Hydrocollidin, Entst. aus Nicotin dech. Selen, Eig., Salze *A. Cahours* u. *A. Etard* 1414a.
- Hydrocornicularsäure, Entst. aus Pulvinsäure dech. Reduktion, Eig., Salze, Methyläther, Anhydrid, Uebf. in Tetrahydrocornicularsäure, in Phenylbernsteinsäure u. Toluol *A. Spiegel* 1690b.
- Hydrocyanbenzid, Ident. mit Benzoylazotid *H. Plöchl* 1141a.
- Hydroditolythiohydantoïn, Entst., Eig. *W. Will* 1492a.
- Hydrodiphonylthiohydantoïn, Entst. aus Thiocarbanilid dech. Äthylbromid, Eig., Anal. *ders.* 1490a.
- Hydro-*i*-ferulasäure, Entst. aus Hesperetinsäure durch Reduktion, Ident. *F. Tiemann* u. *W. Will* 965a.
- Hydrogalleïn, Entst., Tetracetyläther *K. Buschka* 1328a; Eig. *ders.* 2691b.



- Hydromethylpyridin, Entst. aus Methylpyridylammoniumhydroxyd, dch. Erhitzen mit Kali, Eig., Anal. *A. W. Hofmann 1498a.*
- Hydrooxycamphoronsäure, Vergleich mit Adipinsäure *M. Ballo 332a.*
- Hydroschwefligesäure, Natriumsalz, Bemerk. über — *P. Schützenberger 1199a*; Natriumsalz, Uebf. in Dithionsäure dch. Jodjodkalium *N. Sokolow u. P. Maltsewski 2058b*; Natriumsalz, Zus. *A. Bernthsen 2228b*; *2236b*; *Schützenberger 2228b.*
- Hydrotrichlorstrychnin, Entst., Eig., *C. Richet u. G. Boucharlat 111a.*
- Hydrotropiniodür, Entst. aus Tropin, Eig., Platin- u. Golddoppelsalz, Uebf. in Metatropin *A. Ladenburg 227a.*
- $\alpha$ -Hydroxybuttersäure, Entst. aus Aethyltartronsäure *M. Conrad 618a.*
- Hydroxycafein, Entst. aus Bromcafein, Eig., Anal., Uebf. in Diäthoxyhydroxycafein *E. Fischer 640a*; Uebf. in Diäthyläther dch. Brom u. Alkohol *ders. 1906h.*
- Hydroxylammoniumplatincyanür, Eig. *R. Scholz 514a.*
- Hygrometer, neues *F. Tschaplowitz 1726b.*
- Hyosecyaminplatinchlorid, Krystallform *O. Lüdecke 156a.*
- Hyoscin, Jodhydrat, Anal., Kryst. *A. Ladenburg 1870b*; Bromhydrat, Anal., Kryst. *ders. 1871b.*
- Hypocaffein, Entsteh., *E. Fischer 1906b*; Uebf. in Caffolin dch. Baryt *ders. 1907b.*
- Hypoxanthin, Herkunft des — in den Organismen *A. Kossel 1210a*; Verbreitung im Thier- u. Pflanzenreich *ders. 2597b.*
- I.**
- Igasaurin, Ident. m. Brucin *W. Stenstone 2284b.*
- Illicium religiosum*, giftige Bestandtheile, ätherisches u. fettes Oel des — *J. L. Eykmann 1720b.*
- Imidobornsteinsäureamidäther, Entsteh. aus Dibrombornsteinsäureäthyläther, Eig., Anal., Ueberf. in Aethylimidobornsteinsäure *T. Lehrfeld 1820b.*
- Imido-*i*-capronitril, Entst. aus *i*-Amylaldehydammoniak dch. Cyanwasserstoff, Uebf. in Amido-*i*-capronitril *F. Erlenmeyer 1868b.*
- Imidodiäthylen-*o*-nitrophenyläther, Entst. aus Bromäthylen-*o*-nitrophenyläther, Eig. *A. Weddige 2275b.*
- Imidodiäthylenphenyläther, Entst. aus Bromäthylenphenyläther, Eig., Salze *ders. 2275b.*
- Imidooxynaphtalin, Entst. aus  $\beta$ -Nitroso- $\alpha$ -naphtol, Eig., Anal. *C. Liebermann 1311a.*
- Indigblau, Entst. aus Indoïn dch. Erhitzen *A. Bueyer 1742b*; aus Aethylindoxylsäure dch. Eisenchlorid u. Salzsäure *ders. 1743b*; aus Indoxylsäureäthyläther dch. Erhitzen *ders. 1743b*; aus Indoxylsäure dch. Oxydation *ders. 1743b*; aus Indoxyl dch. Oxydation *ders. 1744b*; aus *o*-Nitrophenylpropionsäure dch. Indoxyl in alkal. Lös. *ders. 1745b.*
- Indigo, Verbind. der Gruppe des — *ders. 1741b.*
- Indirubin, Entst. aus *o*-Nitrophenylpropionsäure dch. Indoxyl u. Isatin, Eig., Zus. *ders. 1745b.*
- Indoïn, Entsteh. aus *o*-Nitrophenylpropionsäure durch Schwefelsäure u. Reduktion, Eig., Zus. *ders. 1742b*; Ueberf. in Indigoblau durch Erhitzen *ders. 1742b*; Entst. aus *o*-Nitrophenylpropionsäure durch Reduktion m. Eisenvitriol *ders. 1742b*; dch. Indoxyl *ders. 1745b.*

- Indol, Bildungsstätten im Darm der Pflanzenfresser *H. Tappeiner* 2382*b*.
- Indoxyl, Entsteh. aus Indoxylsäure, Eig., Oxydation zu Indigoblau, Verh. geg. Schwefelsäure, Bild. von Indirubin dch. Isatin *A. Baeyer* 1744*b*; Uebf. in Indoïn dch. *o*-Nitrophenylpropionsäure in saurer Lösung, in Indigoblau in alkal. Lösung *ders.* 1745*b*; (künstl.) Uebf. in Indoxylschwefelsäure *ders.* 1745*b*.
- Indoxylsäure, Entsteh. aus -äthyläther dch. Verseifung, Eig., Uebf. in Indigoblau dch. Oxydation, Const. *ders.* 1743*b*; Uebf. in Indoxyl *ders.* 1744*b*.
- Indoxylsäureäthyläther, Entsteh. aus Isatogensäureäther dch. Redukt., Eig., Acetyl- u. Äthylverb., Verh. geg. Oxydation *ders.* 1742*b*; Uebf. in Indigosulfosäure dch. concentrirte Schwefelsäure *ders.* 1743*b*; in Indoxylsäure dch. Verseifung *ders.* 1743*b*.
- Indoxylschwefelsäure (künstliche), Entst. aus Indoxyl, Kalisalz, Ident. m. natürl. — *ders.* 1745*b*; (natürl.), Uebf. in Indoxyl u. Indigoblau, Ident. m. künstl. — *ders.* 1746*b*.
- Inosit, Darst. aus *Juglans regia*, Eig. *Tanret* u. *Villiers* 2250*a*.
- Isäthionsäure, Uebf. in Essigsulfosäure *F. Carl* 63*a*; Barytsalz. Dest. zu essigsulfosaurem und diisäthionsaurem Baryt *dies.* 65*a*.
- Isat-*m*-amidobenzoësäure, Entst., Eig. *H. Schiff* 2828*b*.
- Isatin, Entsteh. aus *o*-Nitrophenylpropionsäure dch. Schwefelsäure *A. Baeyer* 1742*b*; aus Nitrosoäthylindoxylsäure *ders.* 1743*b*; Condensation mit *m*-Amidobenzoësäure *H. Schiff* 2828*b*.
- Isatinyglycolldisulfit, Entsteh. *ders.* 2827*b*.
- Isatogensäureäther, Entsteh. aus *o*-Nitrophenylpropionsäureäther dch. Schwefelsäure, Ueberf. in Indoxylsäureäther, Const. *A. Baeyer* 1741*b*.
- Isomerie, Einfl. der — der Alkohole u. der Säuren auf die Bildung der zusammengesetzten Aether, *N. Menschutkin* 1696*b*.
- Itaconsäure, Entsteh. aus Chlor-*i*-crotonsäureester durch Cyankalium *A. Claus* u. *G. Lischke* 1092*a*.
- Itaconsäureäther, Eig. *R. Anschütz* 2786*b*.
- Itaconsäureäthyläther, Entsteh., Eig. *W. Petri* 1634*b*.
- Itaconsäureanhydrid, Ueberföhr. in Itadibrombrenzweinsäureanhydrid dch. Brom *ders.* 1637*b*.
- Itaconylechlorid, Entst., Eig. *ders.* 1635*b*.
- Itadibrombrenzweinsäureanhydrid, Entst. aus Itaconsäureanhydrid durch Brom, Uebf. in Bromitaconsäureanhydrid *W. Petri* 1637*b*.

## J.

- Jod, Dampfdichte *J. M. Crafts* u. *F. Meyer* 356*a*, *Berthelot* 1198*a*; Nachweis im Harn *F. Field* 1008*a*; Best. unter Anwendung von Chlorzinklösung *Reinige* und *Klemp* 1419*a*; Verh. zu Schwefelarsen bei höherer Temperatur *R. Schneider* 1705*b*.
- Jodäthyljodmethylechinin, Entst., Eig., Anal. *A. Claus* u. *F. Mallmann* 78*a*.
- Jodallylalkohol, Entst. aus Dijodpropylalkohol, Eig., Anal. *H. Hübner* u. *Lellmann* 207*a*.
- Jodarsenobenzol, Entst. aus Phenylarsenjodür dch. Reduktion, Eig., Anal. *A. Michaelis* u. *C. Schulte* 913*a*.
- p*-Jodbenzaldehyd, Entst., Schmp. *F. White* 1286*a*.
- p*-Jodbenzylalkohol, Entst., Eig. *C. F. Mabery* 995*a*.
- p*-Jodbenzylbromid, Uebf. in *p*-Jodbenzylalkohol, *p*-Jodbenzylcyanid, *p*-Jodbenzylsulfoeyanat *C. F. Mabery* 995*a*.
- p*-Jodbenzylcyanid, Entst., Eig., Uebf. in *p*-Jod-*a*-toluyls. *ders.* 995*a*.

- p*-Jodbenzylsulfoeyanat, Entst., Eig. *ders.* 995a.
- Jodeyan, Einw. auf Methylamin *E. Erlenmeyer* 1868b.
- Jodbromacrylsäure, *H. Hill* 2274b.
- Jodessigsäuremethyläther, Verh. geg. Jodmethyl *L. Aronstein* u. *J. M. A. Kramps* 604a.
- Jodkalium, Gewinnung aus Varech *E. Allary* u. *J. Pellieux* 107a; Verh. zu Kohlensäure *G. Papasogli* 2303b.
- Jodmethylchinin, Entst., Eig., Anal. *A. Claus* u. *F. Mallmann* 76a.
- Jodmethylmethylchinin, Entst. Eig., Anal. *ders.* 30a.
- $\beta$ -Jodmilchsäure, Entst. aus Glycidsäure *deh.* Jodwasserstoff, Eig., Salze *Melikoff* 937a.
- $\beta$ -Jodnaphthalin, Entst. aus  $\beta$ -Naphthylamin, Eig., Anal. *P. Jacobson* 804a.
- Jodmethyljodäthylchinin, Entst., Eig., Anal. *A. Claus* u. *F. Mallmann* 78a.
- Jodoform, Verbindg. mit Strychnin *Lehrleit* 1291a.
- Jodometrisches Verfahren von Allary in Anwendung auf Varechasche *J. Pellieux* u. *E. Allary* 372a.
- Jodphosphor, Wärmeentwicklung bei Bildung *J. Ogier* 500a.
- Jodsäure, Silbersalz, Verh. gegen Chlorgas *J. Krutwiy* 305a.
- p*-Jodsalicylsäure, Entst. aus Diazosalicylsäure *P. Frankland* 262a.
- Jodwasserstoff, Doppelverbindungen mit Ammoniak *L. Troost* 992a; Zers. *deh.* Chlor (Vorlesungsexperiment) *L. Valente* 1706b.
- K.**
- Kämpferid, Darst. aus Galangawurzel, Eig., Anal., Bleiverbindungen, Diacetyl-, Dibenzoyl-, Dibromderivat *E. Jahns* 2385b.
- Kaffee, Untersuchungsmethode *F. M. Rimmington* 380a.
- Kaffeebaum, Zuckerarten in der Frucht des — *Boussingault* 117a.
- Kaffeosäure, Entst. aus Hesperetinsäure *deh.* Salzsäure *F. Tiemann* u. *W. Will* 958 u. 966a.
- Kainit, Best. des Kaliumsulfats im — *Precht* 693a.
- Kakostrychnin, Entst. aus Strychnin, Eig., Anal. *A. Claus* 777a.
- Kalium, Salze aus Stassfurt, Verarbeitung auf Kaliumsulfat *H. Grüneberg* 1179a; Best. als Kaliumplatinchlorid *Zuckschwerdt* u. *West* 1218a; Nachweis in Lösung neben Lithium, Baryum, Strontium, Calcium und Magnesium *deh.* Natriumkobaltnitrit *C. O. Curtmann* 1951b; Reaktion *L. L. de Koningk* 2298b; Best. als Platindoppelsalz *D. Lindo* 2311b; Best. in Kalisalzen u. Kalidüngern *A. Rousselot* 2599b; Best. im Wein auf maassanalytischem Wege *R. Kayser* 2709b.
- Kaliumcarbonat, Darst. aus Kaliumchlorid unter Anwendung von Magnesia *E. Engel* 993a.
- Kaliumchlorid, Uebf. in Kaliumcarbonat durch Magnesianwendung *ders.* 993a.
- Kaliumhyperoxyd, Uebf. in Kaliumoxyd durch Kalium *N. Beketow* 2058b.
- Kaliumnitrit, Vorh. gegen Chlorammonium *D. Tommasi* 1561a.
- Kaliumoxyd, Entst. aus Kaliumhyperoxyd *deh.* Kalium *N. Beketow* 2058b.
- Kaliumpermanganat, Anwendg. in der Maassanalyse *F. Kessler* 1258a; Anwend. geg. Schlangengift *Lacerda* 2293b.
- Kaliumpikrat s. pikrinsaures Kalium.
- Kaliumplatinchlorbromide, Existenz *L. Pitkin* 1706b.
- Kaliumsulfat, Best. des — im Kainit *Precht* 693a; Darst. aus den Stassfurter Kalirohsalzen *H. Grüneberg* 1179a; Erkennung durch Mikroskop *H. Reinsch* 2328b; Doppelsalz mit Natriumsulfat *ders.* 2328b.

- Kaliumsulfocarbonat, Darst. Gehaltsbest. einer Lösung *M. Vincent* 1397a.
- Kaliumtetrachromat, Entst. aus Kaliumdichromat u. Salpetersäure, Krystall. *G. W'yrouboff* 672a.
- Kalk, Bedeutung für den thierischen Organismus *E. Voit* 1577a.
- Kalkhydrat, Verh. geg. Chlor *G. Lunge* 361a.
- Kaolin, Uebf. in Natriumaluminiumsilicatverbindungen dch. Soda *P. G. Silber* 941a.
- Kartoffeln, Best. des spec. Gewichtes *H. Fresenius* 1420a.
- Kauri-Gummi, aus Neu-Seeland, Zus. *E. H. Rennie* 1719b.
- Ketine, Definition *F. P. Treadwell*, 1464a; Const. ders. 1470a.
- Ketocyanehydrine, Einwirk. auf substituirte Amine, auf Anilin *F. Tiemann* u. *R. Priest* 1984b.
- Kieselerde, Erkennung durch Mikroskop *H. Reinsch* 2326b.
- Kieselsäure, Verbindungen mit Säuren, Salzen, Alkalien *J. M. van Bemmelen* 1280a; Verh. zu Natrium- u. Kaliumsulfat *E. J. Mills* u. *C. W. Meanwell* 2683b.
- Kieserit, Zus., Bildung, Vorkommen *H. Precht* u. *B. Witten* 2131b.
- Knochenleim, Verh. bei d. trockenen Destillation *H. Weidel* u. *G. L. Clamician* 1108a.
- Kobalt, Absorptionsspektren v. Salzen *W. J. Russel* 503a; Verwendung v. Salzsäurebromlösung bei Best. von — *G. Langbein* 1583a; Best. auf elektrolytischem Wege *A. Classen* u. *M. A. v. Reis* 1622b; Trennung von Mangan *A. Classen* 2780b.
- Kobaltamino, *Porumbaru* 107a; Verh. ders. 2233b.
- Kobaltammoniakverbindungen, *S. M. Jørgensen* 837a.
- Kobaltcyanüre, *A. Descamps* 2413b.
- Kobaltoxyd, Trennung von Nickeloxyd *G. Delvaux* 1007a.
- Körper,  $C_{19}H_{20}N_2$ , Entst. aus Cinchoninchlorid dch. alkoholisches Kali *W. Königs* 103a;  $C_{16}H_{18}N_2O_3$  (Base) Entst. aus Dialdan dch. wässr. Amm. Eig., Chlorhydrat *A. Wurtz* 263a;  $C_6H_5N \left\langle \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_2 \end{array} \right. \cdot COC_6H_5$  Entst. aus Dimethylanilin od. Methylanilin dch. Bromacetylbenzol, Verh. geg. Jodäthyl *W. Stüdel* u. *O. Siepermann* 983a; bekannter Const.  $C_8H_{15}N$ , Entst. u. Tri-*i*-butylidendiamin dch. Erhitzen, Umw. in *i*-Butylaldehyd u. Ammoniak, Verh. geg. Brom *A. Lipp* 1748b;  $C_{16}H_{20}N_2$  (Base), Entsteh. durch Reduktion von blauem Farbstoff aus Dimethylanilin mit Chloranil oder mit Dichlornaphtochinon, Eig., Anal. *H. Wichelhaus* 1953b; Chlorhydrat, Platindoppelsalz (Anal.) ders. 1953b; Dijodmethylat (Anal., Einw. v. Silberoxyd), Einw. von Jodäthyl ders. 1953b.
- Kohlehydrate, u. Deriv. nach dem molekularen Drehungsvermögen geordnet *Th. Thomsen* 134a; dch. das molekulare Drehungsvermögen beleuchtet ders. 158a.
- Kohlendunst, Zus. d. Luft bei Vergiftung mit — *R. Biesel* u. *T. Poleck* 2700b.
- Kohlensäure, Entwicklungsapparat für constant. Strom *C. Weigelt* 282a; Gehalt in der Luft *A. Müntz* u. *E. Aubin* 1561a; Desoxydation durch Schwefel *Petuchow* 1707b; Zusammendrückbarkeit unter schwachem Druck und bei höherer Temperatur *E. H. Amayot* 2220b; Best. der — *T. S. Gladding* 2295b; -Wasser, lösende Einw. auf verschiedene Salze bei verschiedenem Druck und Temperatur *J. H. Tucker* 2420b; Demonstration des Vorhandenseins in ausgeathmeter Luft *C. F. Cross* 2421b; Gehalt in den höheren Luftschichten *A. Müntz* u. *E. Aubin* 2846b.

- Kohlenstoff, Zur Frage nach den Affinitätsgrößen des — *A. Claus* 432*a*, *H. Klinger* 783*a*; Best. des organischen — in der Luft *A. Dupré* u. *H. W. Hake* 1118*a*.
- Kohlenstoffchloride, Umwandlg. in — Bromide *G. Gustavson* 1709*b*.
- Kohlenstoffdisulfid, Destill. von Mischungen von — u. Kohlenstofftetrachlorid *F. D. Brown* 1701*b*; s. a. Schwefelkohlenstoff.
- Kohlenstofftetrabromid, Entst. bei Fabrikation des Broms *J. C. Hamilton* 674*a*.
- Kohlenstofftetrachlorid, Destill. von Mischungen von — u. Schwefelkohlenstoff *F. D. Brown* 1701*b*.
- Kohlenwasserstoff, mit condensierten Benzolkernen, graphische Formel *R. Wegscheider* 525*a*:  $C_{11}H_{16}$ , aromatischer, Vorkommen in der Harzessenz *W. Kelbe* 1240*a*.
- Komonamid, Entst. a. Komensäureäther *H. Ost* 1407*a*.
- Komonaminsäure, Eig. *T. Reibstein* 2692*b*.
- Komensäure, Uebf. in Nitro-, Amido-, Oxykomensäure *H. Ost* 1407*a*.
- Korksäure, Trennung von Azelaänsäure *F. Gantter* u. *C. Hell* 1545*a*.
- Korktheer, Untersuchung *L. Bordet* 1000*a*.
- Kost, in der städtischen Frauensiechenanstalt (Berlin), tägliche Nahrungsaufnahme der — *L. Meyer* 1579*a*.
- Kreosol, Gewinnung aus Holztheeröl *F. Tiemann* u. *P. Koppe* 2008*b*; Anal., Eig. *dies.* 2025*b*; Uebf. in Dimethylhomobrenzcatechin (Methylkreosol) *dies.* 2025*b*; in kreosolsulfosaures Kalium *dies.* 2026*b*; in *m*-Homo- $\beta$ -*m*-methoxysalicylaldehyd *dies.* 2026*b*.
- Kresolöle, Trennung von sog. indifferenten Ölen und von Guajacölen *dies.* 2005*b*; Dampfdichten *dies.* 2012*b*.
- Kreosolsulfosäure (Kaliumsalz), Entst. aus Kreosol, Eig., Anal., Ident. *dies.* 2026*b*.
- Kresol, Verh. geg. Untersalpetersäure *A. R. Leeds* 484*a*.
- o*-Kresol, Uebf. in Dinitro-*o*-Kresol *E. Nölling* u. *E. Salis* 987*a*.
- m*-Kresol, Uebf. in Trinitroderivat *dies.* 987*a*.
- p*-Kresol, Uebf. in *p*-Kresolacetsäure durch Chloressigsäure *S. Gabriel* 923*a*; Verh. zu fuchsinschwellige Säure (keine Färbung) *J. Schmidt* 1851*b*; Uebf. in *p*-Toluidin durch Chlorzinkammoniak *V. Merz* u. *W. Weith* 2345*b*.
- p*-Kresoxacetsäure, Entst. aus *p*-Kresol durch Chloressigsäure, Eig., Anal., Uebf. in *p*-Kresoxymethylenphtalyl durch Phtalsäureanhydrid u. Natriumacetat *S. Gabriel* 923*a*.
- p*-Kresoxyacetophenoncarbonsäure, Entst. a. *p*-Kresoxymethylenphtalyl durch Alkalien *ders.* 924*a*.
- p*-Kresoxymethylenphtalyl, Entst. aus *p*-Kresoxacetsäure durch Phtalsäureanhydrid und Natriumacetat, Eig., Anal., Uebf. in Kresoxyacetophenoncarbonsäure durch Alkalien *ders.* 923*a*.
- Kritische Temperatur, für Aether und Benzol *W. Ramsay* 1101*a*.
- Kritischer Punkt, Veränderungen des Aggregatzustandes in der Nähe des — *L. Cuilletet* u. *P. Hautefeuille* 1189*a*.
- Kritischer Druck, des Eises *A. Butlerow* 2044*b*.
- Krugit, neues Mineral, Vorkommen, Zus. *H. Precht* u. *B. Wittjen* 2132*b*.
- Kürbissaamen, Verarb. auf kryst. Eiweiss *G. Grübler* 543*a*.
- Kürbissamenöl, Eig. *C. S. von Cadenberg* 2311*b*.
- Kuhmilch, Stoffwechsel bei Ernähr. mit — *Camerer* 2289*b*.
- Kupfer, Vorkommen in Natriumsulfatkrystallen *Phipson* 119*a*; Tren-

- nung von Zink durch einmalige Fällung mit Schwefelwasserstoff *G. Larsen* 545a; von Cadmium durch unterschwelligsaures Natron *G. Vortmann* 546a; Best. auf elektrolytischem Wege *A. Classen* u. *M. A. von Reis* 1627b; Empfindlichkeitsgrenzen einiger Reaktionen auf — *A. Wagner* 2296b; als Absorptionsmittel für Sauerstoff bei Gasanalysen *W. Hempel* 2428b; Trennung von Wismuth, Cadmium und Mangan *A. Classen* 2782b.
- Kupferkies, Best. des Schwefels *A. Harding* 2091b.
- Kupfersalze, Verh. geg. Schwefel *E. Filhol* u. *Senderens* 2416b.
- Kupfersulfat, Erkennung durch Mikroskop *H. Reinsch* 2331b.
- Kupfersulfid, Reduktion durch Wasserstoff u. Kohlensäure *S. U. Pickering* 2227b.
- Kynurensäure, Eig., Salze *M. Kretschy* 684a; Vorkommen im Harn *F. Hofmeister* 688a.
- L.**
- Lactobutyrometer von Marchand Salleron, Bem. über — *O. Dietzsch* 376a.
- Lactone, Const. *R. Fittig* 2261b.
- Lactonsäure, Kalksalz, Kryst. *H. Kiliani* 651a; Verh. zu alkalischer Kupferlösung *ders.* 2529b.
- Lactose, Verh. zu fuchsinschweflige Säure (keine Färbung) *J. Schmitt* 1850b.
- Lävulan, Vorkommen in der Melasse d. Rübenzuckerfabriken *F. O. v. Lippmann* 1509a.
- Lävulin, Vorkommen in der Eichenrinde *C. Etti* 1826b.
- Lävulinsäure, Entsteh. aus Rohrzucker; Aether, Entst. aus verschied. Kohlehydraten, Uebf. in normale Valeriansäure *A. v. Grote*, *E. Kehler* u. *B. Tollens* 676a; Jodoformreaktion *B. Tollens* 1950b; Uebf. in Valerolacton und norm-Valeriansäure *L. Wolff* 2260b.
- Lampensäure, Verh. geg. Reagentien *L. Legler* 602.
- Lava, Untersuchung der — aus der Gegend von Catania *L. Ricciardi* 1193a.
- Leber, chemische Untersuchung in einem Fall von lienaler Leukämie *E. Salkowsky* 116a; Ausscheidung von unvollkommen oxydirtem Schwefel bei verschiedenen pathologischen Zuständen der — *Lepine* u. *Flavard* 366a; Natur d. Zuckers in der todtenstarren — *E. Külz* 367a; Zuckerbildung in der — *J. Seegen* u. *F. Kratschmer* 1575a; Einw. auf Pepton *J. Seegen* 2589b; Eisengehalt nach verschiedenen Krankheiten *H. Stabel* 2700b; Best. des Harnstoff in der — *F. Hoppe-Seyler* 2839b.
- Legumin, Verh. von Salzlösungen zu — *H. Ritthausen* 2285b.
- Leichengift, Bedeutung für die gerichtliche Chemie und Toxikologie *T. Husemann* 119a.
- Lepidin, Constitutionsformel *Z. H. Skraup* 537a; s. a. Toluchinolin.
- Leptandra Virginica, Harz von — *J. U. Lloyd* 1111a.
- Leucin, Entst. aus Valeral *L. Ljubavinin* 1401a.
- Leucinsäure, Entst. aus Gährungscaprinsäure, Eig. *G. Elisahoff* 1401a.
- Leuchtgas, Verh. zu Palladium, Rhodium u. Platin *T. Wilm* 874a; Best. des Schwefel *W. G. Mixer* 1121a; Best. des Aethylen u. Benzol im — *O. Knublauch* 1163a; Zus. der Luft bei Vergiftung mit — *R. Biesel* u. *T. Polek* 2700b.
- Leukämische Organe, chemische Untersuchung *A. Bockendahl* u. *H. A. Landwehr* 2592b.
- Levulose, Verh. zu fuchsinschweflige Säure (keine Färbung) *J. Schmitt* 1850b; Darst. in krystallisirtem Zustande *Jungfleisch* u. *Lefranc* 2418b.

- Licht, chemische Wirkung *G. Lemoine* 2410*b*.
- Lithiumhydroxylammoniumplatincyanür, Eig. *R. Scholz* 514*a*.
- Lithiumsulfat, Erkennung dch. Mikroskop *H. Reinsch* 2329*b*.
- Löslichkeit von Salzgemischen der Alkalien u. alkalischen Erden bei verschiedener Temperatur *H. Precht* u. *B. Wittjen* 1667*b*.
- Löthrohrreaktionen *E. J. Chapman* 1421*a*.
- Löthrohruntersuchungen derselbe 1587*a*.
- Lophin, Entst. aus Hydrobenzamid dch. schmelzendes Kali *H. M. Rau* 443*a*.
- Luft, Gehalt an Kohlensäure *A. Müntz* u. *E. Aubin* 1561*a*; Zusammendrückbarkeit unter schwachem Druck u. bei höherer Temperatur *E. H. Amagat* 2220*b*; Analysenmethode *E. W. Morley* 2846*b*.
- Luftbad *H. Fleck* 2308*b*.
- Luftpumpe, Quecksilber-, automat. *A. Schuller* 2308*b*.
- Lupine, gekeimte, Gehalt an Phenylamidopropionsäure *E. Schulze* u. *J. Barbieri* 1785*b*; giftiger Bestandtheil der — (Lupinin) *G. Campani* 2253*b*; Schmarotzerpilze der — *J. Kühn* 2701*b*.
- Lupinenkrankheit der Schafe *G. Liebscher* 2701*b*.
- Lupinin, Eig., Zus., Anal., Salze *G. Baumert* 1150*a*; Uebf. in Aethyl-lupininammoniumsalze *ders.* 1321*a*; Verh. z. rauchender Salzsäure, Platindoppelsalz (Anal., Zus.) *ders.* 1880*b*; Einw. von Phosphorsäureanhydrid *ders.* 1882*b*.
- Lutidin, Goldsalze *O. de Coninck* 109*a*; Isolirung aus rohem Chinolin *ders.* 682*a*; Oxydation 1002*a*.
- Lutidinsäure, Constitutionsformel *Z. H. Skraup* 537*a*.
- Lycopodin, Alkaloid der Gefäßkryptogamen *K. Bödeker* 2418*b*.
- M.**
- Maassanalyse, Anw. des Kaliumpermanganats *C. Zimmermann* 779*a*.
- Maassflüssigkeit zur Best. sauerstoffreicher od. wie Oxydationsmittel wirkender Substanzen *A. Terreit* 1581*a*.
- Maassanalytische Best. von Metallen *C. M. Balling* 1728*b*.
- Magen, Entst. der pathologisch-anatomischen Veränderung des — bei Arsenikvergiftung *W. Filehne* 2290*a*; Resorption im — *H. Tappeiner* 2290*a*.
- Magnesia, quant. Best. u. Trennung von Kalk, Eisenoxyd u. den Alkalien *Hager* 1583*a*; gebrannte, Volumengewicht *H. Beckurts* 2063*b*.
- Magnesiumcarbonat, Zus., Löslichkeit *ders.* 1708*a*; basisch, Entst. aus doppelt kohlensaurer Magnesia, dch. Kochen, Zus. *ders.* 2062*b*; Löslichkeit in mit Kohlensäure gesättigtem Wasser *P. Engel* u. *J. Ville* 2415*b*.
- Magnesiumsulfat, Erkennung dch. Mikroskop *H. Reinsch* 2329*b*.
- Magneteisenoxyd, Bildungswärme *Berthelot* 498*a*.
- Magnetismus, Einw. auf chemische Agentien *J. Remsen* 2222*b*.
- Malonsäure, Const. *H. Hübner* 210*a*; vgl. a. *C. L. Reimer* 1808*b*; Entst. aus Fumarsäure *A. Pictet* 2648*b*.
- Malonsäure, Vorkommen in den Inkrustationen der Verdampfapparate *E. O. v. Lippmann* 1183*a*.
- Malonsäureäther, Condensation mit Benzaldehyd dch. wasserentziehende Mittel *L. Claisen* 348*a*.
- Malonsäureäthyläther, Verhalten gegen *i*-Butyljodid u. Allyljodid *M. Ballo* 335*a*.
- Maleinsäureanhydrid, Entst. aus Fumarsäure dch. Acetylchlorid *W. H. Perkin* 2545*b*; Entst. aus Aepfelsäure direkt *ders.* 2547*b*.
- Maltose, Zusammensetzung *E. Kütz* 365*a*; Darst. aus Amé, Uebf. in



- Zuckersäure *H. Yoshida* 365 *a*; spec. Drehung, Wirkung auf alkal. Kupferlösung, Acetylderivat *J. Steiner* 541 *a*; spec. Drehung *E. Sundvik* 2694 *b*.
- Malzwürze, Gehalt an Stickstoff *H. Grimmer* 140 *a*.
- Mandelsäure, Entst. aus Mandelsäureamid *F. Tiemann* u. *L. Friedländer* 1967 *b*.
- Mandelsäureamid, Entst. aus Benzaldehydcyanhydrin dch. rauch. Salzsäure, Eig., Anal., Uebf. in Mandelsäure *dies.* 1967 *b*.
- Mandelsäurenitril, s. Benzaldehydcyanhydrin.
- Mangan, Bestimmung neben Eisenoxyd u. Thonerde auf volumetrischem Wege *E. Donath* 982 *a*; Best. auf elektrolytischem Wege *A. Classen* u. *M. A. von Reis* 1626 *b*; Trennung von Eisen auf elektrolytischem Wege *dies.* 1630 *b*; Trennung von Eisen u. Phosphorsäure *A. Classen* 2772 *b*; Trennung von Eisen und Schwefelsäure *dies.* 2774 *b*; Trennung von Eisen und Thonerde *dies.* 2775 *b*; Trennung von Eisen, Thonerde und Phosphorsäure *dies.* 2776 *b*; Trennung von Eisen und Chrom *dies.* 2778 *b*; Trennung von Eisen, Chrom und Thonerde *dies.* 2778 *b*; Trennung von Nickel *dies.* 2779 *b*; Trennung von Kobalt *dies.* 2780 *b*; Trennung von Zink *dies.* 2781 *b*; Trennung von Kupfer, Wismuth und Cadmium *dies.* 2782 *b*.
- Mangancyanüre, *A. Descamps* 2413 *b*.
- Mangandioxydhydrat, Verbindungen mit Säuren, Salzen u. Alkalien *J. M. van Bemmelen* 1281 *a*.
- Manganhydroxydul, Oxydation dch. Luft ohne Druck *J. Post* 2061 *b*.
- Manganoxyde, Verh. bei Erhitzen *S. U. Pickering* 1398 *a*; vergl. auch *V. H. Vetej* 2821 *b*.
- Mannit, Oxydation zu Oxalsäure, Weinsäure, Ameisensäure u. Zucker, Constitution *O. Hecht* und *Fr. Iwig* 1760 *b*.
- Mastix, ätherisches Oel von — *F. A. Flückiger* 2419 *b*.
- Meoralgen, Analysen *E. Allary* 372 *a*.
- Mehl, mikroskopische Untersuchung *C. Steenbuch* 2449 *b*.
- Mekonsäure, Zweibasizität *D. B. Dott* 541 *a*.
- Menschenfett, Zus. *L. Langer* 2288 *b*.
- Mentol, Oxydation *M. Moriya* 1110 *a*.
- Mesaconsäure, Uebf. in Mesadibrombrenzweinsäure *P. Krusemark* 517 *a*; Uebf. in Citraconsäureanhydrid dch. Acetylchlorid *W. Petri* 1636 *b*.
- Mesaconsäureäther, Molekularrfraktion *J. W. Brühl* 2736 *b*; Eig. *R. Anschütz* 2785 *b*.
- Mesaconsäureäthyläther, Eig. *W. H. Perkin* 2543 *b*; Entst. Eig. *W. Petri* 1634 *b*.
- Mesaconylchlorid, Entst., Eig. *W. Petri* 1635 *b*.
- Mesaconsäuremethyläther, Entsteh., Eig., Anal. *W. H. Perkin* 2542 *b*.
- Mesadibrombrenzweinsäure, Entst. aus Mesaconsäure, Schmelzp., Uebf. in Propionaldehyd, Brommethacrylsäure und *i*-Brommethacrylsäure dch. Natriumcarbonat *P. Krusemark* 517 *a*; Uebf. in Propionaldehyd u. Bromcitraconsäureanhydrid dch. Wasser *dies.* 518 *a*.
- Mesitonsäure, Entst. aus Aceton, Eig., Anal., Salze *A. Pinner* 1072 *a*.
- Mesitylen, Verh. geg. Brenztraubensäure u. Schwefelsäure *C. Böttinger* 1595 *b*; Entst. aus *m*-Xylol dch. Chloraluminiumreaktion *O. Jacobsen* 2628 *b*; Methylierung zu Isodurool, Penta- u. Hexamethylbenzol *dies.* 2629 *b*.
- Mesitylendisulfosäure, Entsteh., Eig., Salze *L. Barth* u. *J. Herzog* 534 *a*.
- Mesitylensulfamid, Uebf. in Mesitylensulfamid, in *p*-Mesitylen-*p*-sulf-



- aminsäure und Sulfaminuvitinsäure  
dch. Oxydation *L. Hall u. J. Remsen* 1204 a.
- o*-Mesitylensulfaminsäure, Salze  
*O. Jacobsen* 678 a.
- p*-Mesitylensulfaminsäure, Ent-  
steh., Salze *ders.* 679 a.
- Mesitylen-*p*-sulfaminsäure, Ent-  
steh. aus Mesitylensulfamid durch  
Oxydation *L. Hall u. J. Remsen* 1204 a.
- Mesitylensulfimid, Eig. *J. Remsen*  
u. *P. H. Brown* 2278 b.
- Mesitylensulfinin, Entst. aus Me-  
sitylensulfamid dch. Oxydation, Uebf.  
in Uvitinsulfaminsäure *L. Hall* und  
*J. Remsen* 1204 a.
- Mesityloxyd, Condensat. zu Benzy-  
lidenmesityloxyd dch. Benzaldehyd  
u. wasserentziehende Mittel *L. Clai-  
sen* u. *A. Claparède* 351 a.
- Mesoxalsäure, Condensation mit  
aromatischen Kohlenwasserstoffen *C.*  
*Böttiger* 1240 a; Entst. aus Caffur-  
säure dch. basisch essigsaures Blei  
*E. Fischer* 1911 b.
- Metacrolein, Eig., Dibromderivat  
*E. Grimaux* u. *P. Adam* 676 a.
- Metalddehyd, Formel *Hanriot* und  
*Oeconomides* 2271 b.
- Metallchloride, Einw. d. Salzsäure  
*A. Ditte* 105 a; Chlorhydrate und  
Reduktion dch. Wasserstoff *Berthelot*  
254 a; Löslichkeit in Salzsäure geg.  
Wasser *A. Ditte* 504 a.
- Metalle, Verh. gegen Salpetersäure  
*E. J. Maumené* 1703 b.
- Metalloxyde, Verh. geg. Reduktions-  
mittel *C. R. Alder-Wright. Rennie* u.  
*Menke* 496 a.
- Metallsalze, Farben der Lösungen  
*T. Bayley* 247 a.
- Metaluteowolframsäure, Entsteh.  
aus diwolframsaurem Natrium dch.  
Arsensäure od. Phosphorsäure, Eig.  
*J. Lefort* 2059 b.
- Metazinnssäure, Verbindungen mit  
Säuren, Salzen u. Alkalien *J. M. van*  
*Bemmelen* 1280 a.
- ps*-Meteorit, Analyse *A. Cobenzl*  
1417 a.
- Methacrylsäure, Molekularrefraktion  
*J. W. Brühl* 2797 b.
- Methonyl-*m*-amido-*o*-cresol, Ent-  
steh. aus Cresol, Eig., Anal., Const.  
*A. W. Hofmann* u. *W. v. Müller* 570 a.
- Methenyl-*m*-amido-*p*-cresol,  
Entst. aus käufli. Cresol u. aus *p*-  
Cresol, Eig. *dies.* 572 a.
- Methonyl-*p*-amidotoluol-*m*-mer-  
captan, Entst. aus *p*-Amidotoluol-  
*m*-sulfhydrat dch. Ameisensäure *C.*  
*Hess* 492 a.
- Methonyldiphenylamidin, Ent-  
steh. aus Formanilid dch. Chlor-  
ameisensäureäther, Eig., Anal. *E.*  
*Lellmann* 2512 b.
- Methocodein, Entst. aus Codein,  
Eig. *E. Grimaux* 2693 b.
- Methoxychinolin, Entst. aus Oxy-  
chinolin, Eig., Salze, Uebf. in Meth-  
oxychinolintetrahydrür *C. Bedall* u.  
*O. Fischer* 2570 b.
- Methoxychinolintetrahydrür,  
Entst. aus Methoxychinolin durch  
Reduktion, Eig., Salze, Nitrosoderi-  
vat *dies.* 2571 b.
- m*-Methoxycumarin, Entsteh. aus  
*m*-Methoxysalicylaldehyd dch. Essig-  
säureanhydrid und Natriumacetat,  
Eig., Anal. *F. Tiemann* u. *W. H. M.*  
*Müller* 1996 b.
- p*-Methoxymandelsäure, Entst.  
aus Anisaldehydcyanhydrin durch  
verd. Salzsäure, Eig., Anal., Salze,  
Identität *F. Tiemann* u. *K. Köhler*  
1977 b.
- p*-Methoxymandelsäureamid,  
Entst. aus Anisaldehydcyanhydrin  
dch. rauch. Salzsäure, Eig., Anal.  
*dies.* 1977 b.
- m*-Methoxy-*p*-oxybenzaldehyd,  
s. Vanillin.
- p*-Methoxyphenylamidoessig-  
säure, Entst. a. *p*-Methoxyphenyl-  
amidoessigsäurenitril, Eig., Anal.,  
Salze *dies.* 1979 b.

- p*-Methoxyphenylamidoessigsäurenitril, Entst. aus Anisaldehydcyanhydrin, Eig., Uebf. in *p*-Methoxyphenylamidoessigsäure *dies.* 1979*b*.
- m*-Methoxysalicylaldehyd, Entsteh. aus Methylhydrochinon durch Chloroform u. Natron, Eig., Anal., Dampfdichte *F. Tiemann u. W. H. M. Müller* 1990*b*; Condensationsprodukt mit Anilin *dies.* 1992*b*; Uebf. in Dimethylgentisinaldehyd *dies.* 1992*b*; in Acet-*m*-methoxysalicylaldehyd *dies.* 1994*b*; Uebf. in Essigsäureacet-*m*-methoxysalicylaldehyd *dies.* 1995*b*; Uebf. in *m*-Methoxycumarin *dies.* 1996*b*.
- m*-Methoxysalicylsäure, Entst. aus Acet-*m*-methoxysalicylaldehyd, Eig., Anal., Salze, Identität m. Methylhydrochinonameisensäure *dies.* 1997*b*.
- $\beta$ -*m*-Methoxysalicylaldehyd, Entst. aus Guajacol (aus Holztheer) dch. Chloroform, Trennung v. Vanillin, Eig., Anal., Const., Salze *F. Tiemann u. P. Koppe* 2021*b*.
- Methylacetamid, Entst. a. Methylacetylharnstoff dch. Erhitzen *A. W. Hofmann* 2729*b*; Entst. aus Essigäther dch. Methylamin, Eig., Anal., *ders.* 2730*b*.
- Methylacetylharnstoff, Entst. a. Acetamid durch unterbromigsäures Natrium, Eig., Anal., Verh. gegen Wasser, Uebf. in Dimethyleyanursäure, Methylacetamid, Diacetamid, Methylendisulfosäure *ders.* 2725*b*; Uebf. in Methylharnstoff, Methylharnstoffnitrat Diphenylharnstoff *ders.* 2734*b*.
- $\beta$ -Methyläthyltricarbonsäure, Entst., Eig., Uebf. in Benzweinsäure, Brombenzweinsäure,  $\alpha$ -Bromcrotonsäure *A. Bischoff u. M. Guthzeit* 614*a*.
- $\alpha$ -Methyläthyltricarbonsäure *A. Bischoff u. M. Guthzeit* 615*a*.
- Methyläthyllessigsäure, Entst. aus Methylcrotonsäure u. a. Angelicasäure *E. Schmidt* 2416*b*; Calciumsalz s. a.
- Methylcrotonsaures Calcium, Doppelsalz u. s. w. *ders.* 2416*b*; Darst. aus dem ätherischen Oele der Früchte von *Angelica Archangelica* L., Eig., Anal., Salze *R. Müller* 2476*b*.
- Methyläthyl-*i*-propylcarbinol, Entst. aus  $\alpha$ -Brombutyrylbromid dch. Zinkmethyl *M. Kaschirsky* 2065*b*.
- Methylalkohol, Verh. zu fuchsinschweflige Säure (Violettrote Färbung) *J. Schmidt* 1850*b*.
- Methylallylcarbinol, Entsteh. aus Acetaldehyd durch Allyljodür *G. Wagner* 2557*b*.
- Methylamidothymochinon, Entstehung, Eig., Deriv., Uebf. in Oxythymochinon *T. Zincke* 97*a*.
- Methylamin, Einwirk. auf Jodeyan *E. Kirtlenmeyer* 1863*b*.
- Methylamylanilin, Entst. aus Dimethylanilin dch. Amylbromid, Jodwismuthdoppelsalz *A. Claus u. P. Rautenberg* 621*a*.
- Methylanilin, Ueberführ. in Körper  $C_6H_5N \begin{matrix} \text{---} CH_2CO C_6H_5 \\ \text{---} CH_3 \end{matrix}$  dch. Bromacetylbenzol *W. Stüdel u. O. Siepermann* 985*a*.
- Methylanisidin, Siedep. *O. Mühlhäuser* 1569*a*.
- Methylatrolactinsäure, Entsteh. aus Dibrombrenztraubensäure dch. Toluol u. Schwefelsäure, Eig., Anal. *C. Böttinger* 1597*a*.
- Methylbutylphenol, s. Butylanisol.
- Methylechinin, Entst., Eig., Anal., Platin-, Goldsalz *A. Claus u. F. Mallmann* 79*a*.
- Methylechinolinsäure, Eig., Uebf. in Methylpyridincarbonsäure durch Erhitzen *S. Hoogewerff u. W. A. van Dorp* 945*a*; Uebf. in Methylpyridincarbonsäure (Smp. 210°) dch. Eisessig *dies.* 974*a*.
- Methylechloracetol, Uebf. in Aceton durch essigsäures Silber u. in Thi-aceton dch. thiaccetsäures Natron *W. Spring* 759*a*.

- Methyleonin**, Synth. aus Butylidenchlorid dch. Methylamin *A. Michael* u. *C. Gundlach* 1110a.
- Methylerotonsäure**, Ueberf. in Methyläthyllessigsäure *E. Schmidt* 2417b; Calciumdoppelsalz m. *i*-butylameisensaurem Calcium *ders.* 2416b.
- p*-Methyldesoxybenzoïn**, Entsteh. aus Phenylacetylchlorid dch. Toluol u. Aluminiumchlorid, Eig., Uebf. in *p*-Toluybenzylmethan u. in *p*-Toluybenzylcarbinol *W. Mann* 1646b.
- Methyldiacetamid**, Entsteh. aus Methylacetylharnstoff durch Essigsäureanhydrid, Eig., Anal. *A. W. Hofmann* 2731b.
- Methyldibrompyridylammoniumchlorid**, Entst. aus Dibromapophyllin dch. Salzsäure, Eigensch., Platinsalz *E. v. Gerichten* 2834b.
- Methyldiphenylamin**, Ueberf. in Methylphenylamidobenzoësäure dch. Carbonylchlorid *W. Michler* und *A. Sarauw* 2180b.
- Methylenacetochlorhydrin**, Einwirkung auf Morphin, Codeïn, Codäthylin, Aethylenmorphin u. s. w. *E. Grimaux* 2267b.
- Methylenedioxyphenylamidoessigsäure**, Entst. aus Piperonal, Eig., Anal., Salze *C. Lorenz* 794a.
- Methylenedioxyphenylangelicasäure**, Entst. aus Piperonal dch. Buttersäure u. Natriumacetat, Eig., Anal., Salze, Ueberf. in Methylenedioxyphenylvaleriansäure *ders.* 786a.
- Methylenedioxymandelsäure**, Entst. aus Piperonal dch. Blausäure, Eig., Anal., Salze *ders.* 793a.
- Methylen-diphenyloxyd**, Entst. aus Phenol dch. Chloraluminium, Eig., Anal., Oxydation *V. Merz* u. *W. Weith* 191a.
- Methylen-disulfosäure**, Entst. aus Methylacetylharnstoff durch conc. Schwefelsäure, Ident. *A. W. Hofmann* 2733b.
- Methylenphtalyl**, Entst. aus Phtal-säureanhydrid u. Malonsäureäthyläther dch. Natriumacetat, Eig., Anal. *S. Gabriel* 926a.
- Methylglyoxalin**, Entst. aus Glyoxalin dch. Jodmethyl u. s. w., Eig., Platinsalz, Ident. m. Oxalmethylin *H. Goldschmidt* 1845b.
- Methylguajacol**, Entst. aus Guajacol, Eig., Dampfdichte, Anal. *F. Tiemann* und *P. Koppe* 2017b; Dibromprodukt *ders.* 2018b.
- Methylharnstoffnitrat**, Entst. aus Methylacetylharnstoff dch. Salpetersäure *A. W. Hofmann* 2734b.
- Methylharnstoff**, Entst. aus Caffolin dch. Jodwasserstoffsäure *E. Fischer* 1908b; Entst. aus Caffein dch. chlor-saures Kali u. Salzsäure *ders.* 1912b.
- Methylhesperetinsäure**, Methyläther, Entst., Eig., Anal. *F. Tiemann* u. *W. Will* 959a; Uebf. in Veratrum-säure *ders.* 962a; Ident. mit Dimethylkaffeesäure, Uebf. in Dimethylhydrokaffeesäure dch. Reduktion *ders.* 965a.
- Methylhexylketon**, Darstell. aus Weinöl, Eig. *E. Hartwig* 1409a.
- Methylhydrochinon**, Uebf. in *m*-Methoxysalicyldehyd durch Chloroform u. Natronlauge *F. Tiemann* u. *W. H. M. Müller* 1990b.
- $\alpha$ -Methylhydrochinonameisensäure**, Entsteh. aus Methylhydrochinonnatrium durch Kohlensäure, Eig., Salze *G. Körner* u. *G. Bertoni* 848a.
- Methylhydrochinon glucosid**, Entst. aus Methylhydrochinon und Acetochlorhydrose *A. Michael* 2098b.
- Methylkreosol**, s. Dimethylhomobrenzcatechin.
- Methylketol**, Dampfdichte *F. P. Treadwell* 1466a.
- Methylmandelsäure**, Entsteh. aus Phenylchloroessigsäure, Eig., Salze, Methyläther, Oxydation zu Phenylglyoxylsäure *R. Meyer* u. *H. Boner* 2392b.

- Methylmelitotsäure, Entst., Schmp. *W. H. Perkin* 2277*b*.
- $\beta$ -Methylmorphin, Eig. *G. Hesse* 2249*b*.
- $\beta$ -Methylnaphtalin Gewinnung aus Steinkohlentheer, Eig., Sulfosäure *F. Reingruber* 847*a*.
- Methyl- $\alpha$ -naphtyläther, Eigsch., Uebf. in Trinitroprodukt *W. Städel* 899*a*.
- Methyl- $\beta$ -naphtyläther, Eigsch., Uebf. in Trinitroprodukt *ders.* 899*a*.
- Methylorcin, Entst. aus Orcin, Eig., Anal. *F. Tiemann* u. *F. Streng* 2001*b*; Uebf. in Dibromprodukt *ders.* 2002*b*.
- Methyloxanthranol, Entst., Eig., Anal., Reduktion zu Anthracendihydrür *C. Liebermann* u. *L. Landshoff* 456*a*.
- Methyloxybernsteinsäure, Entst. aus *i*-Valeriansäure dch. Oxydation m. Salpetersäure *J. Brecht* 1782*b*.
- Methyl-*o*-oxybromphenyldibrompropionsäure, Entst., Uebf. in Methyl-*o*-oxybromphenylpropionsäure, Dibrom-*o*-vinylanisöl *W. H. Perkin* 2277*b*.
- Methyl-*o*-oxybromphenylpropionsäure, Entst. aus Methyl-*o*-oxybromphenyldibrompropionsäure, Schmp. *ders.* 2277*b*.
- Methyl-*o*-oxydinitrophenylacrylsäure, Entst., Schmp. *ders.* 2277*b*.
- Methyloxyglutarlactonsäure, Entst., Eig., Salze *J. Brecht* 2259*b*.
- $\alpha$ -Methyl-*o*-oxyphenylacrylsäure, Uebf. in  $\beta$ -Säure dch. Salzsäure u. dch. Licht *W. H. Perkin* 2276*b*.
- Methyl-*o*-oxyphenylangelicasäure *ders.* 2278*b*.
- Methyloxyphenylbuttersäure, Entst., Schmp. *ders.* 2278*b*.
- $\alpha$ -Methyloxyphenylcrotonsäure, Entst., Eig., Uebf. in  $\beta$ -Säure *W. H. Perkin* 2278*b*.
- Methyloxyphenylpropionsäure, Entst. aus Dibrompropionsäure, Schmp. *ders.* 2277*b*.
- Methylparabansäure, Entst. aus Theobromin durch Chromsäure *R. Maly* u. *F. Hirtreger* 727*a*; aus Methylthioparabansäure dch. Silbernitrat, Ident. *R. Andreasch* 1449*a*.
- Methylphenäthylketon, Entst. aus hydrozimmtsaurem und essigsaurem Kalk, Uebf. in Tetrahydro-methylehinolin *O. R. Jackson* 890*a*.
- Methylphenylamidobenzoösäure, Entst. aus Methyl-diphenylamin durch Carbonylchlorid, Salze *W. Michler* u. *A. Sarauw* 2180*b*.
- Methylpiperidin, Entst. aus Aethylpiperidin, Siedep., Uebf. in Dimethylpiperidin *A. W. Hofmann* 659*a*.
- Methyl-*i*-propylcarbinol, Entst. aus Chloracetylchlorid durch Zinkmethyl *J. Bogomolez* 2066*b*.
- Methylpyridincarbonsäure, Entst. aus Methylehinolinsäure dch. Erhitzen *S. Hoogwerff* und *W. A. van Dorp* 645*a*; Schmp. 210°, Entst. aus Methylehinolinsäure durch Eisessig *ders.* 974*a*.
- Methylpyridindicarbonsäure, s. a. Methylehinolinsäure.
- Methylpyridylammoniumhydroxyd, Uebf. in Hydromethylpyridin durch Erhitzen mit Kali *A. W. Hofmann* 1498*a*.
- $\alpha$ -Methylresorcinameisensäure, Entst. aus Methylresorcinatrium durch Kohlensäure, Eig., Salze *G. Körner* u. *G. Bertonì* 847*a*.
- Methylstilben, Entst. aus *p*-Tolylbenzylcarbinol, Eig. *W. Mann* 1646*b*.
- Methyltartronsäure, Entst. aus Oxyäthylidensuccinaminsäure, Eig., Salze *C. Böttinger* 148*a*.
- Methylthioharnstoff, Uebf. in Methylthioparabansäure durch Cyan u. Verseifung *R. Andreasch* 1447*a*.
- Methylthioparabansäure, Entst. aus Methylthioharnstoff durch Cyan

- u. Verseifung, Eig., Uebf. in Methylparabansäure *ders.* 1447a.
- Methyltropidinjodid, Zersetzung *A. Ladenburg* 2130b.
- Methyltropin, Entst. aus Methyltropinjodid, Uebf. in Methyltropinmethyljodid *G. Merling* 1830b; Entst. aus Tropin, Eig., Anal. *A. Ladenburg* 2127b; Verh. zu Jodmethyl *ders.* 2128b; Zersetzung *ders.* 2129b.
- $\alpha$ -Methyltropin *ders.* 2404b.
- $\beta$ -Methyltropin, Entst. aus Tropilen durch Dimethylamin, Eig., Anal., Salze, Verh. geg. Salzsäure, Const. *ders.* 2404b.
- Methyltropinchlorid, Entst. aus Methyltropinjodid, Platindoppelsalz *G. Merling* 1830b.
- Methyltropinjodid, Entst., Eig., Anal., Platindoppelsalz, Uebf. in Methyltropin *ders.* 1829b.
- Methyltropinmethylchlorid, Entst. aus Methyltropinmethyljodid durch Chlorsilber, Eig., Platindoppelsalz *ders.* 1832b.
- Methyltropinmethyljodid, Entst., Eig., Anal., Uebf. in Chlorplatin-doppelsalz, in Oxyhydrat *ders.* 1831b.
- Methyltropinmethyloxyhydrat, Entst., Eig., Verh. zu Brom *ders.* 1833b.
- Milch (Frauen-), Unters. *P. Radenhausen* 366a; Fettbest. (aräometr. Methode), *F. Soxhlet* 375a; Bem. hierzu *O. Dietzsch* 376a; Best. des Fett in — *W. M. Hamlett* 1296a; Best. des Fettgehalts *S. P. Scharples* 1585a; Reaktionen *C. Arnold* 2286b; Analysenmethoden *M. Giunti* 2295b; — der Frauen, Unters. *P. Radenhausen* 2597b; vergleichende Best. des Fettgehaltes *Soxhlet* u. *E. Egger* 2602b; Best. *M. Giunti* 2844b.
- Milchsäure (gewöhnliche), Jodoformreaktion *B. Tollens* 1950b.
- Milchzucker (wasserfreier), Best. in der Milch *M. Schmoeger* 2121b.
- Milz, chemische Untersuchung in einem Fall von lienarer Leukämie *F. Salkowsky* 116a; Eisengehalt nach verschiedenen Krankheiten *H. Stabel* 2700.
- Mineralien, Anwend. organ. Säuren, zur Untersuchung von — *H. Carrington Bolton* 371a.
- Mineralwässer, Absorption durch die Haut *Champouillon* 1723b; von Beresow Analyse *J. Kartschevsky* 1728b; von Yorkshire, Zus. *T. E. Thorpe* 2707b.
- Molekulargewicht, Beziehung zur specif. Wärme flüssiger organ. Verb. *M. A. v. Reis* 2042b.
- Molekularrefraktion, Abhängigkeit von der chem. Const. der Verb. *H. Schröder* 2513b.
- Molybdänsaures Silber, Verh. geg. Chlor *J. Krutwig* 306a.
- Molybdänsäure, Reagenz auf Alkohol *K. Tamsky* 1421a; volumetr. Best. *F. Mauro* u. *I. Danesi* 2302b.
- Morphin, Derivate *K. Polstorff* 256a; colorimetrische Best. des — im Opium mittelst Jodsäure *E. Mylius* 1122a; Uebf. in Codein u. homologe Basen *E. Grimaux* 1413a; Farbreaktionen *D. Vitali* 1583a.
- Morphinäther, Entst. *E. Grimaux* 2249b.
- Morphinmethyläther, s. Methylmorphin.
- Morphium, Einw. auf Methylenacetylchlorhydrin *E. Grimaux* 2266b.
- Mucin, der Galle u. der Submaxillardrüse, Eig. *H. A. Landwehr* 2699b; von *Helix pomatia* Untersuchung *ders.* 2842b.
- Mucobromsäure, Constitutionsform. *H. Hill* 2274b.
- Multipla, in dem optischen Drehungsvermögen organischer Verb., Bem. *H. Landolt* 296a.
- Muskel, Natur der anisotropen Substanzen des quergestreiften — *C. Schipiloff* u. *A. Danilevsky* 2598b;

- Einfluss des Tetanus der — auf die darin enthaltenen Säuren *J. W. Warren* 1214a.
- Muskelbündel, Vertheilung der anisotropen Substanzen im — *C. Schipiloff* u. *A. Danilewsky* 2598b.
- Mykoprotein, Eig., Verh. zu Kali *F. Schaffer* 1005a.
- Myronsäure, Verbreitung in *Brassica napus* u. *rapa* *H. Ritthausen* 2588b.
- N.**
- Nahrung, Einfluss d. Entziehung des Kalks in der — und Fütterung mit Milchsäure auf den wachsenden Organismus *A. Baginsky* 2701b.
- Nahrungsmittel, colorimetr. Best. der Salicylsäure in — *H. Pellet* u. *J. de Grobert* 2315b.
- Naphtalin, graphische Formel *R. Wegscheider* 525a; Reinigung dch. Oxydation *G. Lunge* 1755b; Einw. auf Chloräthyl u. Aluminiumchlorid *C. Marchetti* 2241b; Verhalt. gegen Brom *G. Magatti* 2830b.
- Naphtalindisulfosäure, Entst. v. drei isomeren aus Naphtalin durch Schwefelsäure *H. Armstrong* u. *N. C. Graham* 1236a.
- Naphtanthrachinon, Entst., Eig. *M. Hönig* 995a.
- $\alpha$ -Naphtochinolin, Entsteh., Eig. *Z. H. Skraup* 1004a.
- Naphtochinon, Einw. v. Dimethylamin *Plimpton* u. *Zincke* 93a; Uebf. in Benzonaphton dch. Benzoësäure *F. Japp* u. *N. Müller* 1569a; Entst. aus  $\alpha$ -Naphtol u. aus Acetyl- $\alpha$ -Naphtol *O. Miller* 1600b.
- $\alpha$ -Naphtochinon, Entst. aus Azo- $\alpha$ -naphtolfarbstoffen *C. Liebermann* 1795b.
- $\beta$ -Naphtochinon, Darst. aus Nitro- $\beta$ -acetonaphtalid, aus  $\beta$ -Naphtolorange und aus Nitroso- $\beta$ -naphtol, Ident., Schmp. *ders.* 1310a; Uebf. in Hydrochinon, Nitro- $\beta$ -naphtochinon, Dinaphtyldichinhydrin,  $\beta$ -Naphtochinonanilid, Phtalsäure *ders.* 1313a; Uebf. in Naphtochinonanilid, Einw. auf *o*- u. *p*-Toluidin *T. Zincke* 1494a; Schmp. *C. E. Groves* 1658b; Const. *P. Jacobson* 1791b; Uebf. in — Dianilid *T. Zincke* 1900b.
- $\alpha$ -Naphtochinonanilid, Uebf. in Nitroprodukt *C. Baltzer* 1903b; Entstoh. aus  $\beta$ -Naphtochinonanilid dch. Eisessig *T. Zincke* 1494a; Uebf. in  $\alpha$ -Oxynaphtochinon durch Schwefelsäure und Alkohol *C. Baltzer* 1899b; Const. *ders.* 1900b; Uebf. in Bromnaphtochinonbromanilid *ders.* 1901b; Einw. von Chlor *ders.* 1903b; Entst. aus  $\beta$ -Naphtochinonanilid u. aus Oxynaphtochinon *C. Liebermann* 1664b.
- $\beta$ -Naphtochinonanilid, Umlagerung in  $\alpha$ -Naphtochinonanilid *ders.* 1664b; Entst., Eig., Anal. *ders.* 1314a; Entst., Eig., Salze, Uebf. in  $\alpha$ -Naphtochinonanilid durch Eisessig; Aethyläther *F. Zincke* 1494a.
- Naphtochinon-*p*-bromanilid, Entst. aus Brom- $\alpha$ -naphtochinon-*p*-bromanilid dch. alkoh. Kali und aus Naphtochinon durch *p*-Bromanilin, Eig. *C. Baltzer* 1902b.
- $\alpha$ -Naphtochinon-*p*-nitranilid, Entst. aus  $\alpha$ -Naphtochinonanilid; Eig., Uebf. in Oxynaphtochinon u. *p*-Nitranilin *ders.* 1903b; Entst. aus  $\alpha$ -Naphtochinon durch *p*-Nitranilin *ders.* 1904b; Reduktion zu  $\alpha$ -Naphtochinon *p*-phenylendiamin *ders.* 1905b.
- $\alpha$ -Naphtochinon-*m*-nitranilid, Entst. aus  $\alpha$ -Naphtochinon durch *m*-Nitranilin, Eig. *ders.* 1905b.
- $\beta$ -Naphtohydrochinon, Anal., Eig. *C. Liebermann* 1314a.
- Naphtol, Uebf. in Dicarboxyldinaphtylen (Naphtanthrachinon) dch. Oxalsäure u. Schwefelsäure *M. Hönig* 995a.
- $\alpha$ -Naphtol, Uebf. in  $\alpha$ -Dinaphtyläther dch. Chlorzink und in  $\alpha$ -Dinaphtylenoxyd *V. Merz* u. *W. Weill* 195a; Uebf. in Naphtochinon *O. Miller* 1600b.

- $\beta$ -Naphtol, Uebf. in  $\beta$ -Dinaphtyl-äther dch. Chlorzink u. durch Salzsäure *V. Merz u. W. Weith* 199 *a*; Uebf. in  $\beta$ -Dinaphtylenoxyd durch Erhitzen *dies.* 200 *a*; Jodirung *R. Meldola* 533 *a*; Uebf. in *m*-Benzoësäureazo- $\beta$ -naphtol dch. *m*-Diazobenzoësäurenitrat *P. Griess* 2035 *b*; in *m*-Benzoësäureäthylätherazo- $\beta$ -naphtol durch *m*-Diazobenzoësäureäther *ders.* 2035 *b*; Uebf. in Benzamidazo- $\beta$ -naphtol durch *m*-Diazobenzamidnitrat *ders.* 2036 *b*; Uebf. in Anissäureazo- $\beta$ -naphtol dch. Diazoanissäure *ders.* 2039 *b*; Uebf. in Hippursäureazo- $\beta$ -naphtol dch. Diazohippursäure *ders.* 2040 *b*; Uebf. in Naphtylamin dch. Chlorzink- u. Chlorcalciumammoniak *V. Merz u. W. Weith* 2344 *b*; Einw. auf *m*-Phenylendiamin *S. Ruhemann* 2654 *b*.
- $\beta$ -Naphtoldisulfosäure, Darst., Anwendung *P. Griess* 2325 *b*.
- $\beta$ -Naphtol- $\alpha$ -disulfosäure, Uebf. in *m*-Benzoësäureazo- $\beta$ -naphtol- $\alpha$ -disulfosäure dch. *m*-Diazobenzoësäurenitrat *ders.* 2037 *b*; Uebf. in *m*-Benzoësulfosäureazo- $\beta$ -naphtol- $\alpha$ -disulfosäure dch. *m*-Diazobenzoësulfosäure *ders.* 2038 *b*; Uebf. in Anissäureazo- $\beta$ -naphtol- $\alpha$ -disulfosäure dch. Diazoanissäure *ders.* 2040 *b*.
- Naphtolgelb, S., s. Dinitro- $\alpha$ -naphtolsulfosaures Kali.
- $\alpha$ -Naphtolorange, Ueberf. in  $\alpha$ -Naphtochinon *C. Liebermann* 1795 *b*.
- $\beta$ -Naphtolorange, Uebf. in Amido- $\beta$ -naphtol und  $\beta$ -Naphtochinon *R. Nietzki* 1310 *a*.
- $\beta$ -Naphtolsulfochlorid, Entsteh. *A. Claus u. O. Zimmermann* 1478 *a*.
- Naphtolsulfophosphorsäure, Entst. aus  $\beta$ -Naphtolsulfosäure dch. Phosphorpentachlorid, Baryumsalz (*Anal.*) *dies.* 1482 *a*.
- $\beta$ -Naphtolsulfosäure, Einw. von Phosphorpentachlorid *dies.* 1477 *a*. Uebf. in *m*-Benzoësäureazo- $\beta$ -naphtolsulfosäure durch *m*-Diazobenzoësäurenitrat *P. Griess* 2036 *b*; in Anissäureazo- $\beta$ -naphtolsulfosäure *ders.* 2039 *b*.
- $\beta$ -Naphtolsulfosäureäther-naphtolsulfosäure, Entst. aus  $\beta$ -Naphtolsulfosäure dch. Phosphorpentachlorid, Salze *A. Claus u. O. Zimmermann* 1479 *a*.
- $\alpha$ -Naphtoltrisulfosäure, Uebf. in Dinitro- $\alpha$ -naphtolsulfosäure *P. Lauterbach* 2028 *b*; *Const. ders.* 2031 *b*.
- Naphtonitril, Uebf. in Nitronaphtoësäure u. Nitronaphtonitril durch Salpetersäure *F. Graeff* 1063 *a* u. 1065 *a*.
- $\beta$ -Naphtylacetnaphtalid, Darst. aus  $\beta$ -Naphtylamin u. Chloressigsäure, Eig., *Anal. C. Cosiner* 60 *a*.
- Naphtylacrylsäure, Synthese aus Naphtoaldehyd, Eig. *F. Lugli* 2830 *b*.
- Naphtylamin, Vorh. geg. Wasserstoffhyperoxyd *A. R. Leeds* 1383 *a*.
- $\beta$ -Naphtylamin, Nitrat, Eig., *Anal.*, Uebf. in  $\beta$ -Jodnaphtalin *P. Jacobson* 803 *a*; Entst. aus  $\beta$ -Naphtol durch Chlorcalciumammoniak *V. Merz u. W. Weith* 2344 *b*.
- $\alpha$ -Naphtylaminplutincyänür, Eig. *R. Scholz* 514 *a*.
- Naphtylarsenoxyd, Uebf. in Arsenonaphtalin durch Reduktion *A. Michaelis u. C. Schulte* 913 *a*.
- Naphtylazosalicylsäure, Entst. aus Diazonaphtalin u. Salicylsäure, Eig., Uebf. in *p*-Amidosalicylsäure *P. Frankland* 262 *a*.
- $\beta$ -Naphtylharnstoff, Entst. aus  $\beta$ -Naphtylamin durch Harnstoff, Eig., *Anal. C. Cosiner* 62 *a*.
- $\beta$ -Naphtylsenföf, Entst. aus Di- $\beta$ -naphtylthioharnstoff durch Destill. mit Phosphorsäureanhydrid, Eig., *Anal. ders.* 61 *a*.
- $\beta$ -Naphtylthioharnstoff, Entst. aus  $\beta$ -Naphtylamin durch Rhodankalium, Eig., *Anal. ders.* 61 *a*.



- $\beta$ -Naphthylthiuretan, Entst. aus  $\beta$ -Naphtylsenöl durch abs. Alkohol Eig., Anal. *ders.* 62a.
- $\beta$ -Naphthylurethan, Entst. aus  $\beta$ -Naphthylamin durch Chlorkohlensäureäther, Eig., Anal. *ders.* 60a.
- Natrium, Ausdehnung durch die Wärme *G. de Lucchi* 2233b.
- Natriumaluminiumsilicatverbindungen, Entst. aus Kaolin dch. Soda *P. G. Silber* 941a.
- Natriumammoniumtrimolybdat, Entst. aus Borax durch Ammoniummolybdat *F. Mauro* 1379a.
- Natriumhydroxyd, Entst. aus Natriumsulfat *E. J. Bevan* u. *C. F. Cross* 2579b.
- Natriumphosphat, vanadinhaltig *C. Rammelsberg* 509a.
- Natriumsulfat, Vork. von Kupfer in Krystallen von — *Phipson* 119a; Doppelsalz mit Kaliumsulfat *H. Reinsch* 2328b; Erkennung durch Mikroskop *ders.* 2328b; Uebf. in Natriumhydroxyd *E. J. Bevan* und *C. F. Cross* 2579b.
- Natriumsulfochromit, Entsteh., Eig. *M. Gröger* 1396a.
- Nartin, Entst. aus Bromtarconin durch conc. Salzsäure. Eig., Anal., Salze *E. v. Gerichten* 313a.
- Nerium odorum, Verarbeitung auf Bitterstoff, Neriodorin u. Neriodorein *H. Greenish* 541a.
- Nichtzucker d. Rübenzuckerfabriken, Wirk. auf alkalische Kupferlösung *J. H. Tucker* 2312b.
- Nickel, Verwendung von Salzsäurebromlösung bei Best. von — *G. Langbein* 1533a; Best. auf elektrolytischem Wege *A. Classen* u. *M. A. von Reis* 1624b; Trennung v. Mangan *A. Classen* 2779b.
- Nickeloxyd, Trennung von Kobaltoxyd *G. Delvaux* 1007a.
- Nicotin, Uebf. in Hydrocollidin dch. Selen *A. Cahours* u. *A. Etard* 1414a; Best. des — im Taback *J. Skalweit* 1532a; spec. Gewicht, Verhalten zu Wasser *ders.* 1809b; Zersetzbarkeit *ders.* 2712b; Best. *R. Kissling* 2429b.
- Nicotinsäure, Constitutionsformel *Z. H. Skraup* 537a; Entsteh. aus Berberonsäure *H. Fürth* 2252b; Entsteh. aus Chinolinsäure durch Eisessig *S. Hoogewerff* u. *W. A. van Dorp* 974a.
- i*-Nicotinsäure, Entst. aus Berberonsäure *H. Fürth* 2252b.
- Nitracetanid, Krystall. *O. Mühlhäuser* 1568a.
- o*-Nitranilin, Uebf. in Oxnitranilsäure u. Oxnitranilid dch. Oxalsäure *H. Hübner* 2690b.
- m*-Nitranilin, Ueberf. in *m*-Nitrodiphenylthiocarbamid dch. Phenylsenöl *S. M. Losanitsch* 2365b.
- p*-Nitranilin, Einw. auf  $\alpha$ -Naphtochinon *C. Baltzer* 1904b.
- Nitrate, Best. im Trinkwasser *West-Knights* 1585a; *Perkins* 1586a; Erkennung u. Best. im Brunnenwasser *A. Wagner* 2298b.
- Nitro- $\beta$ -acetnaphthalid, Entsteh., Eig., Anal., Uebf. in Nitro- $\beta$ -naphtol *P. Jacobson* 805a.
- $\alpha$ -Nitro- $\beta$ -acetnaphthalid, Uebf. in  $\alpha$ -Nitro- $\beta$ -naphthylamin dch. alkoh. Kali; in Aethenyl- $\alpha$ - $\beta$ -naphtylendiamin dch. Zinnchlorür *ders.* 1794b.
- Nitroäthyl-*o*-cresyläther, Entst., Schmp. *W. Stüdel* 899a.
- Nitroamido- $\alpha$ -naphtol-sulfosäure, Entst. aus Dinitro- $\alpha$ -naphtol-sulfosäure, Eig. *P. Lauterbach* 2029b.
- Nitroamidoresorcin, Entst. aus Dinitroresorcin, Eig., Salze, Uebf. in Dinitrodiazo-resorcin *R. Benedikt* u. *A. Hübel* 1714b.
- Nitroamylen, Entst., Eig. *L. Haitinger* 1399a.
- p*-Nitroanisol, s. a. *p*-Nitrophenylmethyläther.
- $\alpha$ -Nitroanthrachinon, Entst. aus Dibromanthracen durch rauch. Salpetersäure *A. Claus* u. *A. Hertel* 978a.



- m*-Nitrobenzalchlorid, Reduktion *O. Widmann* 2583*b*; Redukt. *Vienne* u. *Steiner* 1403*a*.
- o*-Nitrobenzaldehyd, Entst. aus Nitrosomethyl-*o*-nitrobenzol durch Kaliumdichromat, Eig., Anal., Uebf. in *o*-Nitrozimmtsäure dch. Perkin-sche Reaktion *S. Gabriel* u. *R. Meyer* 829*a*; 2334*b*; Entst. aus *o*-Nitrozimmtsäureäther durch Oxydation *P. Friedländer* und *R. Henriques* 2802*b*.
- p*-Nitrobenzaldehyd, Eig., Anal., Oxyd., Condensation mit Anilin und mit Dimethylanilin *O. Fischer* 2524*b*.
- m*-Nitrobenzoëssäure, Entst. aus Benzoycyanid bei Nitrirung *C. J. Thompson* 1186*a*; Uebf. in *m*-Chinolinbenzocarbonsäure *A. Schlosser* u. *Z. H. Skraup* 2264*b*.
- o*-Nitrobenzoëssäure, Uebf. in Tetrabrombenzol, *o*-allomet- u. *o*-*m*-Dibrombenzoëssäure durch Brom *A. Claus* u. *A. Lade* 1169*a*; Uebf. in *o*-Chinolinbenzocarbonsäure *A. Schlosser* u. *Z. H. Skraup* 2265*b*.
- p*-Nitrobenzoëssäure, Uebf. dch. Brom in *p*-*m*-Dibrombenzoëssäure, *p*-Brombenzoëssäure, Tetrabrombenzol u. *p*-Dibrombenzol *W. Halberstadt* 907*a*; Uebf. in *p*-Chinolinbenzocarbonsäure *A. Schlosser* u. *Z. H. Skraup* 2264*b*.
- Nitrobenzol, Verh. geg. Chloroxal-säureamyläther u. Aluminiumchlorid *L. Roser* 941*a*; Einw. auf Anilin, Aethylenalkohol und Schwefelsäure *O. Doebner* u. *O. v. Miller* 2813*b*; Einw. auf Anilin, Paraldehyd und Schwefelsäure *dies.* 2816*b*.
- o*-Nitrobenzonnitril, Entst. aus Nitromethyl-*o*-nitrobenzol dch. Essigsäureanhydrid, Ident. *S. Gabriel* u. *R. Meyer* 2338*b*.
- p*-Nitrobenzylnitrat, Entst. aus Benzyl-*p*-cresyläther *W. Städel* 899*a*; Uebf. in *p*-Nitrobenzoëssäure durch Oxydation *ders.* 903*a*.
- p*-Nitrobittermandelölgrün, Entst. aus *p*-Nitrobenzaldehyd, Eig., Anal. *O. Fischer* 2524*b*.
- Nitrobromanthrachinon, Entsteh. aus Tetrabromanthracen dch. rauch. Salpetersäure, Eig., Anal. *A. Claus* u. *A. Hertel* 980*a*.
- Nitrobutylen, Entst. *L. Haitinger* 1399*a*.
- Nitrocampher, Verh. geg. Brom u. Chlor *R. Schiff* 538*a*.
- p*-Nitrochlorbenzol, Ueberf. in *p*-Nitrophenyläther dch. Methylalkohol u. Kaliumhydroxyd *C. Willgerodt* 2632*b*; Uebf. in *p*-Nitrophenetol dch. Aethylalkohol und Kaliumhydroxyd *ders.* 2636*b*.
- p*-Nitrochlorstyrol, Entst. aus *p*-nitrozimmtsäurem Natrium durch unterchlorige Säure *E. Erlenmeyer* 1868*b*.
- Nitrocresol, festes, Entst. aus Cresol, Anal., Eig., Methylat, Uebf. in Amido-äther, Const. *A. W. Hofmann* u. *W. v. Miller* 568*a*; —, festes, Entsteh. aus *o*-Cresol, Ident., *dies.* 570*a*; flüssiges, Entst. aus Cresol, Eig., Anal. *dies.* 571*a*.
- Nitrocodeïn, Uebf. in Nitrocodeylchlorid *E. v. Gerichten* 2832*b*.
- Nitrocuminsäure, Krystallisation *E. Paternó* u. *Fileti* 525*a*.
- α*-Nitrocymol, Entst. aus Cymol dch. Untersalpetersäure *A. R. Leeds* 484*a*.
- Nitrodibenzoyl-*m*-phenylen-diamin, Entst. aus Dibenzoyl-*m*-phenylen-diamin, Eig., Anal., Uebf. in Benzenylbase *S. Ruhemann* 2653*b*.
- Nitrodibenzoyl-*o*-*p*-toluylendiamin, Entst. aus Dibenzoyl-*o*-*p*-toluylendiamin, Eig., Anal., Uebf. in Benzenylbase *ders.* 2656*b*.
- Nitrodibromanthrachinon, Entst. aus Tetrabromanthracen dch. rauch. Salpetersäure *A. Claus* u. *A. Hertel* 980*a*; Entst. aus Tribromanthracen, Eig., Anal., Uebf. in Amidoanthrachinon, Amidodibromanthrachinon

- u. Tetrabromtetraimidazoanthracen  
*A. Claus u. C. Diernfellner 1334a.*
- Nitro-*p*-dibrombenzol, Entst. aus  
*p*-Dibrombenzol *W. D. Schoonmaker*  
u. *J. A. van Mater 2278b.*
- Nitrodibromtoluole, Stellung der  
Nitrogruppe *R. H. C. Neville u. A.*  
*Winther 417a.*
- Nitrodimethylanilin, Entsteh. aus  
Dimethylanilin durch Natriumnitrit,  
Eig., Anal., Ueberf. in Dimethyl-  
phenylendiamin *W. Michler und H.*  
*Walder 2176b.*
- Nitrodimethylanilinsulfosäure,  
Entst. aus Dimethylanilinsulfosäure,  
Eig., Anal., Salze, Uebf. in Amido-  
säure *dies. 2176b.*
- Nitrodimethylhydrochinon,  
Uebf. in Amidoprodukt u. Dimethyl-  
gallussäureäther *G. Magatti 71a;*  
Uebf. in Amidoderivat *O. Mühlhäuser*  
*1569a.*
- m*-Nitrodiphenylthiocarbamid,  
Entst. aus *m*-Nitranilin dch. Phenyl-  
sulfid, Eig. *S. M. Losanitsch 2365b.*
- Nitroglycerin. Best. im Dynamit  
*W. Hempel 379a; C. H. Wolf 2294b.*
- Nitrohydrochinonäthyläther,  
Entst., Eig. *P. Weselsky 2243b.*
- Nitrohydrochinonmethyläther,  
Entst., Eig. *ders. 2243b.*
- Nitrokomensäureäthyläther,  
Entst., Uebf. in Amidokomensäure,  
Eig. *H. Ost 1407a.*
- Nitro- $\beta$ -naphthochinon, Darst. *C.*  
*Liebermann 1313a.*
- Nitronaphtoësäure, Darstell. aus  
Naphtonitril dch. Salpetersäure, Eig.,  
Anal. *F. Graeff 1063a.*
- Nitro- $\beta$ -naphthol, Entsteh., Eig.,  
Anal., Uebf. in Amido- $\beta$ -naphthol *P.*  
*Jacobson 806a; Schmp. ders. 1792b.*
- Nitronaphtonitril, Entsteh., Eig.,  
Anal., Verseifung *F. Graeff 1065a.*
- $\alpha$ -Nitro- $\beta$ -naphthylamin, Entsteh.  
aus Nitro- $\beta$ -acetnaphthalid, Eigensch.,  
Anal., Diazotirung, Uebf. in  $\alpha$ -Nitro-  
naphthalin, Const. *P. Jacobson 1792b.*
- p*-Nitro-*o*-nitrodiphenyl, Ident.  
mit *i*-Dinitrodiphenyl *G. Schultz u.*  
*H. Strasser 612a.*
- Nitronitrosoanthron, Entst. aus  
Hydroanthracennitrit dch. Alkalien,  
Eig., Anal. *C. Liebermann u. L. Lands-*  
*hoff 470a.*
- Nitrosooxanthranol, Entsteh. aus  
Hydroanthracennitrit dch. Alkalien,  
Eig., Anal. *dies. 471a.*
- p*-Nitrophenetol, Entst. aus *p*-Nitro-  
chlorbenzol durch Aethylalkohol u.  
Kaliumhydroxyd *C. Willgerodt 2636b;*  
Uebf. in *o*-Brom-*p*-nitrophenetol *E. J.*  
*Hallock 37a;* Uebf. in *o*-Chlor-*p*-  
nitrophenetol *ders. 37a;* Entst. aus  
Phenetol dch. rauch. Salpetersäure  
*ders. 37a.*
- p*-Nitrophenolbenzoat, Entsteh.,  
Eig. *C. Schiaparelli 1204a.*
- p*-Nitrophenyläthyläther, Entst.  
aus *p*-Nitrochlorbenzol dch. Aethyl-  
alkohol u. Kaliumhydroxyd *C. Will-*  
*gerodt 2636b.*
- p*-Nitrophenylechlormilchsäure  
Entsteh. aus *p*-nitrozimmtsäurem  
Natrium durch unterchlorige Säure  
*E. Erlenmeyer 1868b.*
- p*-Nitrophenylessigsäure, Entst.  
aus Benzyleyanid *S. Gabriel 2341b.*
- p*-Nitrophenylglycidsäure, Entst.  
aus *p*-nitrozimmtsäurem Natrium  
dch. unterchlorige Säure *E. Erlen-*  
*meyer 1868b.*
- m*-Nitrophenylglyoxylsäure,  
Entst. aus Phenylglyoxylamid, Ident.  
*C. T. Thompson 1187a.*
- m*-Nitrophenylglyoxylsäure-  
amid, Entst. aus Benzoylcyanid,  
*ders. 1186a.*
- p*-Nitrophenylmethyläther, Ent-  
stehung aus *p*-Nitrochlorbenzol dch.  
Methylalkohol und Kaliumhydroxyd  
*C. Willgerodt 2632b.*
- o*-Nitrophenylnitrosoessigsäure-  
äthyläther. Entst. aus *p*-Amido-  
*o*-nitrophenylessigsäureäthyläther

- Fig., Anal. *S. Gabriel* u. *R. Meyer* 825a; Const. *dies.* 830a.
- o*-Nitrophenylpropionsäure, Uebf. in Isatogensäure u. in Isatin durch Schwefelsäure *A. Baeyer* 1742b; Uebf. in Indigblau deh. Indoxyl in alkal. Lösung *ders.* 1745b.
- o*-Nitrophenylpropionsäureäthyläther, Uebf. in Isatogensäureäther deh. Schwefelsäure *ders.* 1741b.
- Nitrophthalsäure, Uebf. in Azophthalsäure *A. Claus* u. *O. May* 1330b.
- a*-Nitrophthalsäure, Eig., Salze *O. Miller* 2266b.
- $\beta$ -Nitrophthalsäure, Eig., Salze *ders.* 2265b.
- Nitroprusidverbindungen der Alkaloide *E. G. Dary* 1720b.
- Nitropyren, Entst. Schm. *G. Goldschmidt* 2279b.
- Nitropyrogallol, Entst., Eig., Uebf. in Amidoderivat *L. Barth* 527a.
- Nitropyromekazon, Entst. *H. Ost* 1408a.
- Nitropyromekazonsäure, Entst. *ders.* 1408a
- Nitroresorcin, isomer, Entst. aus Resorcin deh. salpeterige Säure, Eig., Dibromderivat, Aethyläther *P. Wesselsky* u. *R. Benedikt* 530a.
- Nitrosoäthylacetone, Darst., Uebf. in Diäthylketin deh. Reduktion *F. P. Treadwell* 1462a.
- Nitrosoäthylindoxyl, Entst., Eig. *A. Baeyer* 1745b.
- Nitrosoäthylindoxylsäure, Entstehung, Eig., Uebf. in Isatin *ders.* 1743b.
- Nitrosoazoäthan, siehe a. Aethylazaurolsäure.
- Nitrosoconiin *A. W. Hofmann* 711a.
- Nitrosodimethylanilin, Uebf. in Farbstoff deh. Phenol *R. Meldola* 532a.
- Nitrosodipyromekonsäure, Entst. *H. Ost* 1408a.
- Nitrosohydromethylketol, Entstehung, Eig., Anal. *O. R. Jackson* 884a.
- Nitrosoketone, Uebf. in sauerstofffreie Basen deh. Reduktion *V. Meyer* u. *F. P. Treadwell* 1150a.
- Nitrosomethylacetone, Ueberf. in Dimethylketin deh. Reduktion *F. P. Treadwell* 1462. 1464 u. 1469a.
- Nitrosomethyl-*o*-amidobenzol, Entst. aus dem Nitrokörper, Eig., Analyse, Methylderivat, Diacetylprodukt *S. Gabriel* und *R. Meyer* 2339b.
- Nitrosomethyl-*o*-nitrobenzol, Entst. aus Nitrosomethyl-*o*-nitro-*p*-diazobenzolchlorid, Eig., Anal., Uebf. in *o*-Nitrobenzoesäure u. Anthranilsäure. in *o*-Nitrobenzaldehyd durch Kaliumdichromat *dies.* 827a; Darst., Uebf. in *o*-Nitrobenzaldehyd durch Oxydation *dies.* 2333b; Methylderivat *dies.* 2337b; Uebf. in *o*-Nitrobenzotrinitril deh. Essigsäureanhydrid *dies.* 2338b.
- Nitrosomethyl-*o*-nitro-*p*-brombenzol, Entst. aus Nitrosomethyl-*o*-nitro-*p*-diazobenzol, Eig., Anal. *dies.* 827a.
- Nitrosomethyl-*o*-nitro-*p*-diazobenzolchlorid, Entstehung aus *p*-Amido-*o*-nitrophenyllessigs. durch Amylnitrit, Eig., Uebf. in Nitrosomethyl-*o*-nitro-*p*-brombenzol, Nitrosomethyl-*o*-nitrobenzol *dies.* 826a.
- $\beta$ -Nitroso-*a*-naphthol, Ueberf. in Imidooxynaphthalin *C. Liebermann* 1311a.
- Nitroso- $\beta$ -naphtholsulfosäure, Uebf. in Farbstoff durch Phenole, Mono- u. Diamine *R. Meldola* 532a.
- Nitrosooxindol, Entst. aus *p*-Amidooxindol, Eig., Anal. *S. Gabriel* u. *R. Meyer* 2332b.
- Nitrosooxychinolintetrahydrür, Entst., Eig., Anal. *K. Bedall* und *O. Fischer* 1369a.
- Nitrosopropylacetone, Krystall. *F. P. Treadwell* 1468a; Entst., Eig., Anal., Uebf. in Dipropylketin *ders.* 2159b.

- o*-Nitrosuccinanilid, Uebf. in Anhydrobase dch. Reduktion *H. Hübner* 2690*b*.
- m*-Nitro-*p*-toluidin, Schmp., Salze *ders.* 2417*b*.
- o*-Nitrotoluol, Entst. aus Toluol durch Untersalpetersäure *A. R. Leeds* 483*a*; Verh. geg. Schwefelsäure, Uebf. in *o*-Amidotoluol-*p*-sulfhydrat u. Isomeres *C. Hess* 489*a*; Verh. geg. Chloroxalsäureamyläther u. Aluminiumchlorid *L. Roser* 941*a*.
- p*-Nitrotoluol, Verh. geg. Chloroxalsäureamyläther u. Aluminiumchlorid *ders.* 941*a*.
- p*-Nitrotoluol-*o*-sulfochlorid, Entst., Eig., Anal., Uebf. in *p*-Amidotoluol-*o*-sulfhydrat *C. Hess* 488*a*; Entst. aus *p*-Toluidin *ders.* 492*a*.
- o*-Nitrotoluolsulfosäure, isom., Uebf. in Chlorid u. *o*-Amidotoluol-sulfhydrat *ders.* 489*a*.
- Nitro-*o*-*p*-toluylendiamin, Entst. aus Benzoylbenzenyltriamidotoluol durch alkoh. Kali, Ident., Uebf. in Triamidotoluol *S. Ruhemann* 2657*b*.
- $\alpha$ -Nitro-*m*-toluylsäure, Entsteh. aus *m*-Toluylsäure, Eig., Salze *O. Jacobsen* 2353*b*; Const. *ders.* 2354*b*.
- $\beta$ -Nitro-*m*-toluylsäure, Entsteh. aus *m*-Toluylsäure, Eig., Baryumsalz, Const. *ders.* 2354*b*.
- o*-Nitroxylol, Entst. aus Xylol dch. Untersalpetersäure *A. R. Leeds* 484*a*.
- o*-Nitrozimmtsäure, Uebf. in *o*-Nitrobenzaldehyd durch Oxydation *P. Friedländer* u. *R. Henriques* 2802*b*.
- o*-Nitrozimmtsäureäthyläther, Uebf. in Carbostyryl u. in Oxy-carbostyryl *P. Friedländer* u. *H. Ostermaier* 1916*b*.
- p*-Nitrozimmtsäure, Natriumsalz, Uebf. in *p*-Nitrochlorstyrol, *p*-Nitrophenylchlormilchsäure u. *p*-Nitrophenylglycidsäure *E. Erlenmeyer* 1868*b*; Uebf. in Amidozimmtsäure u. in *p*-Amidostyrol durch Zinn u. Salzsäure *G. Bender* 2360*b*; Verh. geg. Salpeterschwefelsäure *P. Friedländer* 2575*b*.
- Nux vomica*, Alkaloide von *W. A. Stenstone* 2283*b*.

## O.

- Ochsenfleisch, s. Fleisch.
- Oel, Analyse *E. J. Maumené* 1016*a*.
- Oele, fette, Nachweis von Harz in — *W. Rüdiger* 2311*b*; Verh. geg. frisch erhitzte Schwefelsäure *E. J. Maumené* 993*a*.
- Oelsamen, Darst. krystall. Eiweisskörper aus — *H. Ritthausen* 1416*a*; Eiweisskörper der — *ders.* 2588.
- Oenanthaldehyd, Verh. zu fuchsin-schweflige Säure (Violettrothe Färb.) *J. Schmidt* 1849*b*.
- Oenanthoglycocollisulfid, Entstehung *H. Schiff* 2827*b*.
- Oenanthollecindisulfid, *derselbe* 2827*b*.
- Oktylalkohol, Verh. zu fuchsin-schweflige Säure (Keine Färbung) *J. Schmidt* 1851*b*.
- Oleandrin, Verhalten zu Phosphormolybdänsäure, Beziehung zu den Ptomainen *E. Finocchi* 2602*b*.
- Oliveöl, Entdeckung von Baumwoll-samenöl in — *J. Macagno* 1584*a* Verfälschungen *de la Souchère* 2307*b*.
- Opiumalkaloide, Einfluss auf die Menge des vom Menschen in 24 Stunden ausgeschiedenen Harnstoffs *S. Fubini* 115*a*.
- Optische Untersuchungen des Hrn. Janowsky *J. W. Brühl* 1306*a*.
- Orcin, Verh. zu fuchsin-schweflige Säure (Keine Färbung) *J. Schmidt* 1851*b*; Uebf. in Dimethylorcine *F. Tiemann* u. *F. Streng* 2000*b*; in Dimethyl- $\alpha$ -resoreylsäure *dies.* 2002*b*; Constitution *dies.* 2004*b*; Verh. geg. das Weselsky'sche Reagens *P. Weselsky* 2244*b*.
- Organische Salze, relative Beständigkeit *M. Beamer* u. *F. W. Clarke* 1001*a*.

- Organische Substanz, völlige Zerstörung bei Untersuchung auf giftige Mineralsubstanzen *A. G. Pouchet* 545a.
- Organismus, Wirkung anorganischer Verbindungen auf den lebenden thierischen — *J. Blake* 394a.
- Organometalle mit zweiwerthigen Kohlenwasserstoffradicalen *J. Sakurai* 2684b.
- Osmylditetramin, Entst., Eig. *W. Gibbs* 2820b.
- Oxäthenpiperidin, s. Piperäthylalkamin.
- Oxaläthylin, Ueberführ. in *p*-Oxalmethylin dch. Erhitzen des Zinkdoppelsalz neb. Aetzkalk *O. Wallach* u. *E. Schulze* 425a.
- Oxallyldipiperidin, siehe Dipiperallylalkamin.
- Oxallyltriäthylammoniumchlorid, Entst., Umwandlung *E. Reboul* 2269b.
- Oxalmethylin, Entst. aus Dimethyloxamid durch Jodwasserstoffsäure, Eig., Anal., Salze, Jodmethylat *O. Wallach* u. *E. Schulze* 422a; Uebf. in *p*-Oxalmethylin dch. Erhitzen des Zinkdoppelsalz ueb. Aetzkalk *dies.* 425a.
- p*-Oxalmethylin, Entst. aus dem Zinkdoppelsalz des Oxalmethylin u. des Oxaläthylin, Eig., Anal., Platinsalz *ders.* 425a.
- Oxalpropylin, Entsteh. aus Chloroxalpropylin, Eig., Anal., Salze, Jodmethylat *dies.* 423a.
- Oxalsäure, Chrombaryumverbindg., specifisch. Gew., Anal. *Clarke* u. *Kebler* 36a; Benutzung d. Salze der — in der Analyse *M. A. v. Reis* 1172a; doppelt u. dreifach saure Chrom enthaltende Salze der — *F. W. Clarke* 1639b.
- Oxatolylsäure, s. Dibenzylglycolsäure.
- Oxnitranilid, Entsteh. aus *o*-Nitranilin dch. Oxalsäure, Uebf. in Anhydroxanilid, Eig. *H. Hübner* 2690b.
- Oxnitranilsäure, Entst. aus *o*-Nitranilin dch. Oxalsäure, Eig. *ders.* 2690b.
- Oxyäthylen-*o*-amidophenyläther, Entsteh., Eig. *A. Weddige* 2276b.
- Oxyäthyliden succinaminsäure, Entst. aus Brenztraubensäure *C. Böttinger* 87a; Uebf. in Methyltartronsäure *ders.* 148a.
- Oxyanthrachinon, Darst., Uebf. in Dinitro- *S. E. Simon* 464a; Uebf. in Oxyanthranol durch Zinkstaub und Ammoniak *C. Liebermann* u. *S. E. Simon* 1264a.
- Oxyanthranol, Entsteh. aus Oxyanthrachinon durch Zinkstaub und Ammoniak, Eig., Anal., Diacetylderivat *dies.* 1264a.
- Oxyapocinehon, Entst. aus Apocinehon dch. schmelzendes Kali, Eig. *W. Königs* 1858b.
- Oxyazobenzol, Entst. aus Azoxybenzol, Acetylderivat, Ueberf. in  $C_{12}H_{10}N_2O_2$  durch Phosphorpentachlorid *O. Wallach* u. *L. Kiepenheuer* 2617b.
- m*-Oxybenzaldehyd, Entst. aus *m*-Oxybenzoësäure, Eigsch. *Sandmann* 969a.
- p*-Oxybenzaldehyd, Condensation mit Dimethylanilin dch. Chlorzink *O. Fischer* 2523b.
- o*-Oxybenzylenamido benzoësäure, Entst. aus *m*-Amidobenzoësäure dch. Salicylaldehyd, Eig. *H. Schiff* 2827b.
- p*-Oxybittermandelölgrün, Entst. aus *p*-Oxybenzaldehyd durch Dimethylanilin, Eig. *O. Fischer* 2523b.
- $\alpha$ -Oxy-*i*-buttersäure, Entst. aus  $\alpha$ -Amido-*i*-buttersäure, dch. Kaliumnitrit, Ident. *F. Tiemann* u. *L. Friedländer* 1873b; Entst. aus Brom-*i*-buttersäure durch Salpetersäure *J. Kachler* 2262b.
- norm*- $\gamma$ -Oxybuttersäure, Entsteh., Eig., Salze *A. Saytzev* 2687b.

- Oxybuttersäurelacton, Entst. aus Succinylchlorid, Eig., Uebf. in *norm- $\gamma$ -Oxybuttersäure* *Jers.* 2687 *b*.
- Oxy-*i*-campheracetat, Entst. aus Borneolacetat dch. Oxydation, Eig. *H. Schrötter* 1284 *a*.
- Oxycapronsäure, Entst. aus Caprolacton, Baryumsalz *R. Fittig* u. *E. Hjelt* 2257 *b*; s. a. Oxydiäthyl-essigsäure.
- Oxy-*i*-capronsäure, Entsteh., Eig. *J. Brecht* 2258 *b*.
- Oxycarbestyryl, Entst. aus *o*-Nitrozimmtsäureäthyläther *P. Friedländer* u. *H. Ostermaier* 1916 *b*; Eig., Anal., Barytsalz. Salze, Verh. zu Salpetersäure, Reduktion zu Carbestyryl, Äthylderivat *dies.* 1919 *b*.
- Oxychinolin, Entst. aus Chinolinsulfosäure, Eig., Anal. *K. Bedall* u. *O. Fischer* 442 *a*.
- $\alpha$ -Oxychinolin, Entst. aus  $\alpha$ -Oxycinchoninsäure dch. trockne Dest., Eig., Salze *M. Andresen* 537 *a*.
- Oxychinolin, Darst. aus Chinolinsulfosäure, Platinsalz, Benzoyl-, Dibromderivat, Uebf. in Oxychinolintetrahydrür *K. Bedall* u. *O. Fischer* 1366 *a*; Uebf. in Methoxychinolin, Amidochinolin, Verh. geg. Diazokörper *dies.* 2570 *b*.
- Oxychinolin-carbonsäure, Entst. Eig., Salze *H. Weidel* 2283 *b*.
- Oxychinolintetrahydrür, Entst., Eig., Anal., Nitrosderivat *K. Bedall* u. *O. Fischer* 1368 *a*.
- Oxychinon, Nichtentstehung aus Rufigallussäure *E. Schreder* 1107 *a*.
- $\alpha$ -Oxycinchoninsäure, Entst. aus Cinchoninsulfosäure, Eigensch., Salze, Uebf. in  $\alpha$ -Oxychinolin und in Carbocinchomeronsäure *M. Andresen* 536 *a*.
- $\beta$ -Oxycinchoninsäure, Entsteh., Eig., Salze, Uebf. in  $\beta$ -Chinophenol *H. Weidel* 2283 *b*.
- Oxyde, Wasseraufnahme *C. F. Cross* 2824 *b*.
- Oxydiäthyl-essigsäure, Entst. aus Diäthylketon u. Diäthylketoncyanhydrin, Eig., Anal., Salze, Schmp., Ident. *F. Tiemann* u. *L. Friedländer* 1974 *b*.
- m*-Oxydiphenylamin, Entsteh. aus Resorcin durch Chlorecalciumanilin, Eig. *V. Merz* u. *W. Weith* 2345 *b*.
- Oxyhämoglobin, Verh. *G. Hüfner* 2843 *b*.
- Oxyheptylsäure, Baryum- und Silbersalz, Entst., Eig. *R. Fittig* u. *O. Kraft* 2260 *b*; Entst. aus Terpenylsäure *C. Anthon* 1718 *b*.
- Oxykomensäure, Entsteh., Eig. *J. Ost* 1407 *a*; Entst., Äther; Uebf. in Oxykamenaminsäure *T. Reibstein* 2692 *b*.
- o*-Oxymesitylsäure, Entst. aus *a-m*-Xylenol *O. Jacobsen* 43 *a*.
- Oxymyristinsäure, Darst. a. dem ätherischen Oele der Früchte von *Angelica Archangelica*, Eig., Anal., Salze *R. Müller* 2476 *b*.
- Oxynaphtochinon, Uebf. in  $\alpha$ -Naphtochinonanilid *C. Liebermann* 1666 *b*; Entst. a.  $\alpha$ -Naphtochinonanilid dch. Schwefelsäure und Alkohol *C. Baltzer* 1899 *b*.
- Oxynaphtochinonanilid, Entsteh. a. Oxynaphtochinon *T. Zincke* 1900 *b*.
- Oxynaphtochinondianilid, Entsteh. aus Äthoxy- $\alpha$ -naphtochinon, Eig., aus  $\beta$ -Naphtochinon, Identität; aus Ätherarten d.  $\beta$ -Naphtochinonanilids *F. Zincke* 1900 *b*.
- Oxyphenylzimmtsäure, Entsteh. aus Phenolglycolsäure, Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid *A. Ogliastro* 110 *a*.
- Oxy-*i*-propylbenzoësulfosäure, Entst. aus Cymol- u. *i*-Cymolbenzoësulfosäure *R. Meyer* u. *H. Boner* 1135 *a*.
- m*-Oxypropylbenzoësulfosäure, Entst. aus *m-i*-Cymolsulfosäure dch. Oxydation, Kalium-, Baryum-, Bleisalz *R. Meyer* u. *H. Boner* 2391 *b*.

- Oxypropylbenzoëlsulfosäure, Umlagerung in Oxy-*i*-propylbenzoëlsulfosäure *lies.* 1135 a.
- Oxypropylenpiperidin, s. Piperpropylalkamin.
- $\beta$ -Oxy-*i*-propyleessigsäure, Entsteh. aus Allyldimethylcarbinol dch. Kaliumpermanganat *A. Schirokoff* 523 a.
- p*-Oxysalicylsäure, Entst. aus Diazosalicylsäure *P. Frankland* 262 a.
- Oxysalicylsäure, Entst. a. Hydrochinon durch Kaliumcarbonat, Salze *C. Senhofer* u. *F. Sarley* 2246 b.
- , s. a. Gentisinsäure.
- Oxystyrolenchinon,  $C_{16}H_9(OH)O_2$  Oxydation zu  $COOH-C_6H_4-CO-COOH$  in alkalischer Lösung, *A. Breuer* u. *Th. Zincke* 1897 b.
- Oxythymochinon, Entst., Eig., *T. Zincke* 97 a.
- Oxytoluylsäure, symmetrische, Entsteh. aus Sulfo-*m*-toluylsäure, Eig., Metallsalze *O. Jacobsen* 2357 b; Methyläther *ders.* 2359 b.
- Oxytrimesinsäure, Entsteh. *ders.* 682 a.
- Oxyvitinsäure, Entst., Eig., Salze *ders.* 680 a.
- Oxyvaleriansäure, Uebf. in *i*-Propyleessigsäure *A. Schirokoff* 845 a; Baryum- u. Calciumsalz *A. Messerschmidt* 2260 b.
- Ozobenzol, Nichtexistenz *A. R. Leeds* 975 a.
- Ozon, Absorptionsspektrum *J. Chappuis* 105 a; Reaktionen *Kingzett* 248 a; Untersuchungen *P. Hautefeuille* u. *J. Chappuis* 249 a; Absorptionsspektrum *W. N. Hartley* 672 a; Bildung beim Ozonisiren der Luft dch. nassen Phosphor *A. R. Leeds* 841 a; Uebf. von Benzol in Phenoldch. — *ders.* 975 a; Einw. auf d. in der Luft enthaltenen Sporen *E. Chappuis* 1014 a; Einw. auf Aether *Berthelot* 1200 a; Absorption der Sonnenstrahlen dch. das — der Atosphäre *W. N. Hartley* 1390 a; Beeinflussung der Phosphorescenz bei Gegenwart von Sauerstoff und Phosphor *J. Chappuis* 1392 a; Bildung beim Erhitzen Sauerstoff abgebender Körper *A. R. Leeds* 1706 b; Verhalten der Kohlensäure zu — empfindlichem Papier *G. Papasogli* 2303 b.
- P.**
- Paitin, Verschiedenheit von Aspidospermin *P. N. Arata* 2251 b.
- Palladium, Verh. zu Leuchtgas *T. Wilm* 874 a.
- Pankreas, Ueber die als Fermente wirkenden Bestandtheile des — *A. Béchamp* 542 a.
- Papaïn, Beitrag zur Geschichte der löslichen Fermente *A. Wurtz* 118 a.
- Parabansäure, Nachweis *R. Andreasch* 1452 a.
- Parachlorpropionaldehyd, Entstehung, Eig. *F. Grimaux* u. *P. Adam* 675 a.
- Paraconiin, Entst. aus Butylidenbromid und Ammoniak *A. Michael* 2105 b; Verh. bei Reduktion u. Oxydation *ders.* 2106 b.
- Paraldehyd, Verh. zu fuchsinschweflige Säure (Violetrothe Färbung) *J. Schmidt* 1849 b.
- Patentberichte, *R. Biedermann* 289 a. 381 a. 551 a. 696 a. 856 a. 1017 a. 1125 a. 1221 a. 1297 a. 1422 a. 1588 b. 1729 b. 2075 b. 2315 b. 2429 b. 2604 b. 2712 b. 2866 b.
- Pentaäcetyl-gallol, Eig. *K. Buschka* 2691 b.
- Pentamethyläthol, Entst. aus Trichloräcetylchlorid dch. Zinkmethyl *J. Bogomolez* 2066 b.
- Pentamethylbenzol, Entsteh. aus Mesitylen, aus Durol, aus *i*-Durol dch. Chloraluminiumreaktion *O. Jacobsen* 2629 b.
- Pentäthionsäure, Salze *V. Lewes* 990 a.



- Pepton, Wirkung auf Hundeblood *P. Albertoni* 113a; Begriff des — *E. Salkowsky* 114a; Schicksal im Blut *F. Hofmeister* 115b; Entst. aus Eiweiss dch. thierische u. pflanzliche Gewebe *A. Poehl* 1355a; Verh. zu Reagentien *C. Tanret* 1412a; Einw. der Leber auf — *J. Seegen* 2589b; Verbrennungswärme *B. Danilewsky* 2696b; Verh. geg. Blut u. Lymphe *Fano* 2698b; Verbreitung im Thierkörper *F. Hofmeister* 2841b; Verh. in der Magenschleimhaut *ders.* 2842b.
- Peptonisation, Hydratationsvorgang *A. Danilewsky* 114a; Verschiedenheit der Hydratationsvorgänge bei der — unter verschiedenen Bedingungen *ders.* 1292a.
- Perchloräthan, Entst. aus Tetra-chlorkohlenstoff u. Uebf. in Perchloräthylen dch. mol. Silber *H. Goldschmidt* 928a.
- Perchloräthylen, Entst. aus Perchloräthan dch. mol. Silber *ders.* 929a.
- Persea Lingue, Untersuchung *P. N. Arata* 2251b.
- Perubalsam, Verfälschung m. Benzoë und Styrax *O. Schickum* 281a.
- Petroleum, Entflammungstemperatur *Abeljanz* 284a; Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Entzündung *Heumann* 285a; Prüfung auf Feuergefährlichkeit *C. Engler* u. *R. Haas* 287a; Prüfung *dies.* 2300b; kaukasisches, Isolirung von Pentan, Hexan, Heptan aus — *F. Beilstein* u. *A. Kurbatow* 1620b; kaukasisches, Zersplitterung der Kohlenwasserstoffe des — *G. Gustavsohn* 2619b; amerikanisches, Zersplitterung d. Kohlenwasserstoffe des — *ders.* 2619b.
- Pfeffermünzcampher, Oxydation *M. Moriya* 1110a.
- Pferd, Darmgase des — bei Heu- u. Haferfütterung *H. Tappeiner* 2379b.
- Pflanzen, Best. der Eiweissstoffe u. der anderen Stickstoffverbindungen in — *E. Schutze* und *J. Barbieri* 1009a; Einfluss des Wachstums von — auf die Menge der festen Bestandtheile, die einem Boden durch das Regenwasser entzogen worden *E. W. Prevost* 2708b.
- Pflanzenfresser, Darmgase *H. Tappeiner* 2375b; Bildungsstätten des Phenols, Indols u. Skatols im Darm der — *ders.* 2382b.
- Pflanzenzellen, aldehydartige Substanzen in chlorophyllhaltenden — *J. Reinke* 2144b.
- Phenacetolin, Indikator zur Best. von Aetzalkalien neben kohlensaueren Alkalien *G. Lunge* 2603b.
- Phenanthren, graphische Formel *R. Wegscheider* 525a.
- Phenanthrenchinon, Uebf. in Cumenylamidophenanthrol u. Furfurenylamidophenanthrol *F. Japp* und *E. Wilcock* 1569a; Verh. geg. Acetaldehyd *dies.* 1569a; Uebf. in Benzenylamidophenanthrol *dies.* 1569a.
- Phenetol, Uebf. in *p*-Brom-*o*-nitrophenetol *E. J. Hallock* 36a; Uebf. in *o*-Brom-*p*-nitrophenetol, in Chlor-nitrophenetol *ders.* 37a.
- Phenol, Uebf. in Diphenyläther *V. Merz* u. *W. Weith* 187a; Uebf. in Methylendiphenyloxyd *dies.* 191a; Uebf. in Pikrinsäure durch Untersalpetersäure *A. R. Leeds* 484a; Verh. geg. salpetrige Säure *L. Barth* 524a; Uebf. in Farbstoff dch. Nitrosodimethylanilin *R. Meldola* 532a; Uebf. in Salicylphenol dch. Salicylsäure u. Zinnchlorid *A. Michael* 656a; Entst. aus Benzoi dch. nasc. Sauerstoff *A. R. Leeds* 975a; Entst. aus Benzol dch. Ozon, nascironden Sauerstoff und Wasserstoffhyperoxyd *M. Nencki* 1144a; Reinigung *V. Alexejeff* 1403a; Uebf. in Aurin dch. Chlorzink u. Ameisensäure *M. Nencki* u. *W. Schmid* 1568a; Erkennung im Harn durch die Fichtenholzreaktion *T. u. D. Tommasi* 1834b; Verh. zu Benzalchlorid, zu Methylenchlorid;

o

ta

ra

of.

9

i

i

i

nc

le

3

th

sp

d

34

la

n

in

lic

a

G

ei

7

26

a



- Uebf. in *i*-Butylphenol dch. *i*-Butylalkohol u. Chlorzink *A. Liebmann* 1842*b*; in Amylphenol u. in Benzylphenol *ders.* 1844*b*; Verb. zu fuchsinschweflige Säure (keine Färbung) *J. Schmidt* 1851*b*; Uebf. in *m*-Benzoësäure-azophenol dch. *m*-Diazobenzoësäurenitrat *P. Griess* 2033*b*; Uebf. in Bromäthylphenyläther dch. Aethylenbromid *A. Weddige* 2275*b*; Bildungsstätten im Darm d. Pflanzenfresser *H. Tappeiner* 2382*b*; direkte Bildung aus Benzol *C. T. Kingzett* 2692*b*; volumetrische Best. *P. Giacosa* 2849*b*.
- o*-Phenolsulfosäure, Uebf. in *m*-Benzoësäureazo-*o*-phenolsulfosäure dch. *m*-Diazobenzoësäure *P. Griess* 2033*b*.
- Phenose, Entst. aus Toluol durch Elektrolyse *A. Renard* 1206*a*.
- Phenoxyacetophenoncarbonsäure, Entst. aus Phenoxy-methylenphtalyl, Eig., Anal. *S. Gabriel* 923*a*.
- Phenoxacetsäure, Uebf. in Phenoxy-methylenphtalyl dch. Phtalsäureanhydrid und Natriumacetat *ders.* 922*a*.
- Phenoxy-methylenphtalyl, Entst. aus Phenoxacetsäure u. Phtalsäureanhydrid durch Natriumacetat; Eig., Anal., Uebf. in Phenoxyacetophenoncarbonsäure durch Alkalien *S. Gabriel* 922*a*.
- Phenylacetat, Verb. gegen Benzylchlorid *W. H. Perkin* und *W. R. Hodgkinson* 261*a*.
- Phenylacetbernsteinsäureäther, Entst. aus Phenylbromessigäther durch Natriumacetessigäther, Verseifung zu Phenylbernsteinsäure *L. Rügheimer* 430*a*.
- Phenylacetylen, Darst. aus Aethylbenzol, Verb. geg. conc. Schwefelsäure *C. Friedel* u. *M. Balsohn* 364*a*.
- Phenyläthylaldehyd, Entst. aus Phenylvinyläther *E. Erlenmeyer* 1868*b*.
- Phenyläthylamin (Phenylamido-äthyl), Entst. aus Zersetzungsprodukten d. Eiweissstoffe *E. Schulze* u. *J. Barbieri* 1788*b*.
- Phenyläthylharnstoffchlorid, Uebf. in Triphenyläthylharnstoff dch. Diphenylamin *F. Kaufmann* 2185*b*.
- Phenylamidoessigsäure, Entst. aus Phenylamidoessigsäureamidchlorhydrat, Sulfat, Salze, Ueberf. in Mandelsäure durch Kaliumnitrit *F. Tiemann* u. *L. Friedländer* 1968*b*; Uebf. in benzylcarbaminsäures Benzylammonium *ders.* 1969*b*.
- Phenylamidoessigsäureamidchlorhydrat, Entst. aus Phenylamidoessigsäurenitril durch rauch. Salzsäure, Eig., Anal., Uebf. in Phenylamidoessigsäure *ders.* 1968*b*.
- Phenylamidoessigsäurenitril, Entst. aus Benzaldehydehydrin durch Ammoniak *ders.* 1967*b*; Uebf. in Phenylamidoessigsäureamid *ders.* 1968*b*.
- Phenylamidopropionsäure, Zersetzungsprodukt der Eiweissstoffe *E. Schulze* u. *J. Barbieri* 1785*b*.
- Phenylarsenjodür, Uebf. in Jodarsenobenzol durch Reduktion *A. Michaelis* u. *C. Schulte* 913*a*.
- Phenylarsenoxyd, Uebf. in Arsenbenzol durch Reduktion *ders.* 912*a*.
- Phenylbenzophenon, Entst., Eig. *G. Goldschmidt* 2242*b*.
- Phenylbernsteinsäure, Entst. aus Chlorstyrol durch Cyankalium u. s. w. *L. Rügheimer* 428*a*; Entst. aus Phenylbromessigäther dch. Natriumacetessigäther und Verseifung *ders.* 430*a*; Entst. aus Vulpinsäure durch Reduktion u. aus Phenylchloroessigsäure durch Natriummalonsäureäther u. Verseifung, Schmp. *A. Spiegel* 873*a*; aus Hydrocornicularsäure, Eig., Anal., Salze, Entst. aus Natriummalonsäureäther durch Phenylchloroessigsäureäthyläther *ders.* 1693*b*.

- Phenylbromacetimidbromid, Entst. aus Benzylcyanid, Eig., Uebf. in Mandelsäure durch Salzsäure *C. I. Reimer* 1797*b*.
- Phenylbromacetonitril, Entst. aus Benzylcyanid, Uebf. in Dicyanstilbendern, 1798*b*; in Stilbendicarbonsäureanhydrid dch. alkoh. Kali *ders.* 1800*b*.
- Phenylbromessigäther, Uebf. in Phenylacetbernsteinsäureäther durch Natriumacetessigäther *L. Rügheimer* 430*a*.
- Phenylchloroessigsäure, Entst. aus Bittermandelöl durch nasc. Blausäure u. Salzsäure *A. Spiegel* 239*a*; Uebf. in Phenylbernsteinsäure dch. Natriummalonsäureäther u. Verseifung *ders.* 873*a*; Schmp., Methyläther, Uebf. in Methylmandelsäure und in Phenylmandelsäure *R. Meyer* u. *H. Boner* 2392*b*.
- Phenylchloroessigsäureäthyläther, Uebf. in Phenylbernsteinsäure durch Natriummalonsäureäther und Verseif. *A. Spiegel* 1694*b*.
- Phenyl- $\beta$ -chlorpropionsäure, Entst. aus Zimmtsäure u. Salzsäure, Uebf. in Styrol *E. Erlenmeyer* 1867*b*.
- Phenylcrotonsäure, Entst. aus Benzaldehyd, Bernsteinsäureanhydrid oder Essiganhydrid und bernsteinsäurem Natrium *R. Fittig* 1825*b*.
- Phenyl-*i*-crotonsäure, Entst. aus Benzaldehyd, bernsteinsäurem Natrium und Essigsäureanhydrid *ders.* 1825*b*.
- Phenylcyanamid, Einw. auf Acetamid *F. Berger* 1256*a*.
- Phenyldichlorpropionsäure, Entstehung aus Zimmtsäure dch. Chlor, Eig., Uebf. in Chlorstyrol *E. Erlenmeyer* 1867*b*.
- Phenyldimethylamidoessigsäure, Entst. aus Benzaldehydcyannitril durch Dimethylamin, Eig. *F. Tiemann* u. *R. Priest* 1984*b*.
- Phenyldimethylarsin, Siedep. *A. Michaelis* u. *A. Link* 1564*a*.
- Phenylditolylguanidin, Entsteh. aus Carboditolyimid durch Anilin, Anal. *W. Will* 1488*a*.
- Phenyllessigsäure, Darst., Uebf. in Methyldeoxybenzoin durch Anwendung von Toluol u. Aluminiumchlorid *W. Mann* 1645*b*.
- m*-Phenylendiamin, Ueberf. in Phenylharnstoff durch Carbonylchlorid *W. Michler* u. *A. Zimmermann* 2177*b*; in Dibenzoyl-, Nitrodibenzoyl-,  $\beta$ -Dinaphtylderivat *S. Ruhemann* 2652*b*.
- Phenylharnstoff, Entst. aus *m*-Phenylendiamin durch Carbonylchlorid *W. Michler* u. *A. Zimmermann* 2177*b*.
- Phenylkohlensäureäther, Entstehung aus Resorcin durch Cyanursäure u. Chlorzink, Eig., Brom- u. Nitroverbind. *K. Birnbaum* u. *G. Lurie* 1753*b*; durch Phosgen *dies.* 1754*b*.
- Phenylglycerinsäure, Darstellungsvors. aus Dibromhydrozimmtsäure durch Alkali *H. Kast* 519*a*.
- Phenylglyoxylamid, Uebf. in *m*-Nitrophenylglyoxylsäure *C. F. Thompson* 1187*a*.
- Phenylglyoxylsäure, Einw. von nasc. Blausäure *A. Spiegel* 240*a*.
- Phenyl-*i*-indol, Entst. aus Acetophenonbromid durch Anilin, Eig., Anal. *R. Mühlau* 173*a*.
- Phenylmandelsäure, Entst. aus Phenylchloroessigsäuremethylester d. Phenolkalium, Eig., Salze *R. Meyer* u. *H. Boner* 2393*b*.
- Phenylmilchsäure, Eig. *H. Kast* 519*a*.
- Phenyl- $\alpha$ -naphtylamin, Entsteh. aus Naphtol u. Chlorcalciumanilin *V. Merz* u. *W. Weith* 2344*b*.
- Phenyloxamid, Verh. gegen Phosphorpentachlorid *O. Wallach* 740*a*.
- Phenylphosphat, Entst. *C. Schiaparelli* 1204*a*.

- $\beta$ -Phenylpropylalkohol, Entsteh. aus Zimmtalkohol durch Reduktion *F. Hatton* und *W. R. Hodgkinson* 1714*b*.
- Phenylsenföl, Einw. von Eisessig *A. Claus* und *M. Völzow* 445*a*; Uebf. in Anilinchlorhydrat durch Salzsäure u. abs. Alkohol *A. Pinner* 1083*a*; Verb. mit Säureamiden *E. Bamberger* 2651*b*; Verh. gegen Guanidincarbonat *ders.* 2638*b*.
- Phenylsarkosinamid, Entst. aus Phenylsarkosinnitril (aus Benzaldehycyanhydrin) dch. rauch. Salzsäure, Eig., *F. Tiemann* u. *R. Priest* 1983*b*; Uebf. in Phenylsarkosin *dies.* 1983*b*.
- Phenylsarkosinnitril, Entst. aus Benzaldehycyanhydrin dch. Methylamin *F. Tiemann* und *R. Priest* 1982*b*; Uebf. in Phenylsarkosinamid *dies.* 1983*b*.
- Phenylsulfonacetsäure, Entsteh. aus Benzolsulfinsäure durch Chlor-essigsäure, Schmelzp., Ident. *S. Gabriel* 834*a*.
- Phenylsarkosin, Entst. a. Phenylsarkosinamid (aus Benzaldehycyanhydrin) dch. verd. Salzsäure, Chlorhydrat (Anal.), Eig., Anal., *F. Tiemann* u. *R. Priest* 1983*b*.
- Phenylsenfölglycolid, Entst. aus Phenylthiohydantoinsäure, Ident. *P. J. Meyer* 1662*b*.
- Phenylthioharnstoff, Einw. von Chlorkohlenoxyd *W. Will* 1488*a*; Uebf. in *o*-Phenylthiohydantoinsäure dch. chloressigsäures Ammoniak *P. J. Meyer* 1660*b*.
- o*-Phenylthiohydantoinsäure, Entst. aus Phenylthioharnstoff dch. chloressigsäures Ammoniak, Eig., Anal., Uebf. in *o*-Phenylthiohydantoin und Phenylsenfölglycolid *ders.* 1660*b*.
- o*-Phenylthiohydantoin, Entsteh. a. *o*-Phenylthiohydantoinsäure, Ident. *ders.* 1661*b*.
- Phenyl-*p*-tolylamin, Entst. aus Phenol dch. Chlorzink-*p*-toluidin u. aus *p*-Kresol durch Chlorzinkanilin *V. Merz* u. *W. Weith* 2345*b*.
- Phenyltolylphtalid, Entsteh. aus *o*-Benzoylbenzoëssigsäureanhydrid dch. Benzol und Aluminiumchlorid, Eig. v. *Pechmann* 1867*b*.
- Phenyltrimethylarsoniumjodid, Eig., Platinsalz *A. Michaelis* u. *A. Link* 1564*a*.
- Phenylvinyläther, Entst. a. Chlorstyrol dch. Natriumalkoholat, Eig., Uebf. in Phenyläthylaldehyd durch Wasser *E. Erlenmeyer* 1868*b*.
- Phloretin, Entst. dch. Ueberhitzung aus Phlorizin *H. Schiff* 303*a*.
- Phlorizin, Uebf. in Phloretin und Glykosan durch Ueberhitzung *ders.* 303*a*.
- Phloroglucin, Entst. aus Hesperetin *F. Tiemann* u. *W. Will* 953*a*; Absorption von Sauerstoff durch — *T. Weyl* u. *A. Goth* 2659*b*.
- Phoronsäure, Entsteh. aus Aceton, Eig., Anal., Salze, Aethyläther, Amid, Anhydrid *A. Pinner* 1078*a*.
- Phosgen, Verh. gegen Resorcin *K. Birnbaum* u. *G. Lurie* 1754*b*.
- Phosphate, Verh. zu Citronensäurelösung *A. Grupe* und *B. Tollens* 754*a*; Verh. zu citronensaurem Ammoniak *dies.* 1042*a*; Verh. gegen citronensaures Ammoniak *E. Erlenmeyer* 1253*a*; Anwendbarkeit des Ammoniumcitrats bei Untersuchung der — *R. Hercher* u. *P. Wagner* 1725*b*; eine neue Reihe von — *E. Füllol* u. *Senderens* 2236*b*.
- Phosphoniumverbindungen, Const. *A. Michaelis* und *A. Link* 1564*a*.
- Phosphoplatinverbindungen, Verh. geg. Phosphorpentachlorid *E. Pomey* 1105*a*.
- Phosphor, Oxydation an der Luft *Kingzett* 248*a*; Bestim. des — im Stahl *J. O. Arnold* 1295*a*; Oxy-

- dation zu Phosphortrioxyd deh. Luft *B. Reinitzer* 1884*b*; deh. Sauerstoff, deh. Jodsäure, Ueberjodsäure, Ammoniumnitrat *ders.* 1887*b*; Valenz *H. Goldschmidt* 2415*b*; Vorkommen —haltiger Basen im Harn und verschiedenen Organen bei acuter —vergiftung *F. Selmi* 2601*b*; Tod in Folge acuter —vergiftung *H. Friedberg* 2601*b*.
- Phosphorescenz, Beeinflussung der — durch Ozon bei Gegenwart von Sauerstoff u. Phosphor *J. Chappuis* 1394*a*.
- Phosphoreszenzspektra, discontinuirliche — im Vacuum *W. Crookes* 1696*b*.
- Phosphorigsäureanhydrid, Nichtexistenz *P. Reinitzer* 1884*b*; s. a. Phosphortrioxyd.
- Phosphorit, Quant. Anal. *E. Erlenmeyer* 1870*b*.
- Phosphoritsuperphosphat, Gründe des Zurückgehens der Phosphorsäure im — *ders.* 1869*b*.
- Phosphoroxyjodid, Entst., Eig. *Biverley u. Burton* 2821*b*.
- Phosphorsäure, zurückgegangene, Best. mittelst Ammoniumnitrat *A. König* 277*a*; lösliche, Best. i. Superphosphaten *S. Dreusen* 278*a*; Aluminiumsalz, Löslichkeit in Ammon. *L. A. de Koningk u. Thiriart* 506*a*; Natriumsalz aus Sodalaugen, vanadinhaltig, *C. Rammelsberg* 509*a*; Best. deh. Molybdän *A. Atterberg* 1217*a*; Best. der in citronensaurem Ammoniak löslichen — *A. Herzfeld u. G. Feuerlein* 1293*a*; Gründe des Zurückgehens in den Phosphoritsuperphosphaten *E. Erlenmeyer* 1869*b*; Uebf. von diwolframsaurem Natrium in Metalteowolframsäure *J. Lefort* 2059*b*; Bestimmung in Körneraschen *E. v. Raumer* 2297*b*; Bestim. der citratlöslichen — *A. Stutzer* 2297*b*; Best. der — im Fischguano *F. Rossi* 2305*b*; Best. deh. titrirte Flüssigkeiten *E. Perrot* 2420*b*; Trennung von Eisen und Mangan *A. Classen* 2771*b*.
- Phosphortrioxyd, Einw. von Phosphortrichlorid *B. Reinitzer* 1886*b*; s. a. Phosphorigsäureanhydrid.
- Phosphorwasserstoffgas (selbstentzündliches), Darst. aus Phosphor und Zink mit verd. Schwefelsäure *J. Brüsler* 1757*b*; mit Aetzkalklösung *ders.* 1759*b*; aus Phosphor, Zinn u. Salzsäure und Salpetersäure *ders.* 1759*b*.
- Photochemie, Beiträge zur — des Chlorsilbers *J. M. Eder u. G. Pizzighelli* 673*a*.
- Phtalgrün, Entstehung bei Bereitung des Hexanitrodimethylanilinphthaleins, Chlorhydrat, Leukobase *O. Fischer* 528*a*.
- Phtalimid, Entst., Eig. *M. Kuhara* 1286*a*.
- Phtalsäure, Methylamin- u. Propylaminsalz, Eig. *O. Wallach u. J. Kamenski* 170*a*; Uebf. in  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Nitrophtalsäure *O. Müller* 2265*b*.
- Phtalsäureanhydrid, Ueberf. in Kresoxymethylenphthalyl durch *p*-Kresoxacetsäure u. Natriumacetat *S. Gabriel* 923*a*; Uebf. in Methylenphthalyl u. *o*-Tribenzoylenbenzol deh. Malonsäureäthyläther u. Natriumacetat *ders.* 925*a*; Uebf. in Phenoxy-methylenphthalyl durch Phenoxacetsäure u. Natriumacetat *ders.* 922*a*; Uebf. in *o*-Tribenzoylenbenzol deh. Acetessigäther u. Natriumacetat *ders.* 926*a*.
- Phtalyllessigsäure, Const. *ders.* 919*a*.
- Phtalylglycolsäureäther, Entst., Eig. *M. Senf* 2416*b*.
- Phtalylhydroxylamin, Entst., Eig., Salze, Aethylderivat *L. Cohn* 259*a*.
- Physikalische Eigenschaften, Beziehungen zwischen den — organ. Körper u. ihrer chem. Const. *J. W. Brühl* 2533*b*.

- Physiologische Wirkung des Harnstoffs und der Ammoniaksalze *C. Richet* u. *R. Moutard-Martin* 1723b.
- Phytolaccinsäure, *A. Terreit* 108 a.
- Picen, Darst. aus californischem Petroleum, Ident. mit aus Braunkohlentheer gewonnenem Kohlenwasserstoff, *Eig. C. Grube* u. *J. Walter* 175 a.
- $\alpha$ -Picolin, Constitutionsformel *Z. H. Skraup* 537 a.
- $\beta$ -Picolin, Constitutionsformel *ders.* 537 a.
- Picolincarbonsäure, Entsteh. aus Uvotoninsäure, *Eig., Salze, Oxydation zu Pyridincarbonsäure C. Böttinger* 67 a; Entst. aus lepidinreichem Chinolin dech. übermangansaures Kali, *Eig. W. Königs* 103 a.
- Pikrinsäure, Entsteh. aus Phenol dech. Untersalpetersäure *A. R. Leeds* 484 a; Kaliumsalz, Explosionsgase *Sarrau* u. *Vieille* 2286 b.
- Pikrotin, Ident. mit Pikrotoxydhydrat *P. Paternó* und *A. Ogliodoro* 539 a; Löslichkeit in Wasser und Benzol, *Verh. E. Schmidt* u. *E. Löwenhardt* 819 a.
- Pikrotoxin (*Paternó* u. *Ogliodoro*) Formel *E. Paternó* u. *A. Ogliodoro* 539 a; (*Barth* u. *Kretschy*) Umwandlung des Namens in Pikrotoxinin *dies.* 540 a.
- Pikrotoxinin, Krystall., Löslichkeit in Wasser u. Benzol, Verhalten *E. Schmidt* u. *E. Löwenhardt* 819 a.
- Pikrotoxydhydrat, Ident. mit Pikrotin *E. Paternó* u. *A. Ogliodoro* 539 a.
- Pilocarpin, des Handels, Untersuch. *A. Christensen* 2420 b; eudiometrisch-toxikologische Untors. an Fröschen *G. Valentin* 2593 b.
- Pimelinsäure, Aethylaminsalz, *Eig. O. Wallach* u. *J. Kamenski* 170 a.
- Pinakolin, Entsteh. aus  $\alpha$ -Brom-*i*-butyrylbromid *M. Kaschirsky* 2065 b.
- Pinakon, *Verh. zu fuchsinschweflige Säure (keine Färbung) J. Schmidt* 1851 b.
- Pinus Pumilio, ätherisches Oel von —, *Zus. A. Atterberg* 2530 b.
- Piperäthylalkamin, Entsteh. aus Piperidin dech. Aethylenchlorhydrat, *Eigensch., Anal., Platindoppelsalz A. Ladenburg* 1877 b; Uebf. in Phenylacetalkamein *ders.* 1877 b.
- Piperäthylphenylacetalkamein, Entst. aus Piperäthylalkamin dech. Phenyllessigsäure u. Salzsäure, *Eig., Goldsalz (Anal.), Jodhydrat (Anal.), Platindoppelsalz, Perjodid (Anal.) ders.* 1877 b.
- Piperidin, Uebf. in Kohlenwasserstoff  $C_5H_8$  mittels Dimethylpiporydylammoniumhydroxyd *A. W. Hofmann* 496 a; Uebf. in Piperylen *ders.* 659 a; Entst. aus Pyridin, Trennung *W. Königs* 1856 b; Uebf. in Piperäthylalkamin durch Aethylenchlorhydrat *A. Ladenburg* 1877 b; Uebf. in Dipiperallylalkamin durch Glycerindichlorhydrin *ders.* 1879 b; Uebf. in Piperpropylalkamin durch Propylenchlorhydrin *ders.* 1880 b.
- Piperonal, Uebf. in Methylendioxyphenylangelicasäure durch Buttersäureanhydrid und Natriumacetat, Condensation mit Ammoniak u. mit Anilin, Ueberf. in Methylendioxymandelsäure *C. Lorenz* 786 a; Uebf. in Methylendioxyphenylamidoessigsäure *ders.* 794 a.
- Piperpropylalkamin, Entst. aus Piperidin dech. Propylenchlorhydrin. *Eig., Anal. A. Ladenburg* 1880 b.
- Piperpropylalkin, Gold- u. Platinsalz (Anal.) *ders.* 2406 b; Gold- u. Platindoppelsalz (Anal.) *ders.* 2407 b; *Verh. geg. Acetylchlorid ders.* 2409 b; Uebf. in Alkein dech. Acetylchlorid *ders.* 2409 b.
- Piperylen. Entsteh. aus Dimethylpiperidin, *Eig., Anal., Tetrabromderivat, Constitutionsformel A. W. Hofmann* 664 a.

- Piturie-Baum, Isolirung eines Alkaloïds aus den Zweigen u. Blättern des — *Liversidge* 1209 a.
- Platin, Entdeckg. geringer Mengen *Frederick* 693 a; Salze, Analyse *O. Wallach* 753 a; Atomgewicht *K. Seubert* 865 a; Verh. zu Leuchtgas *T. Wilm* 874 a; Einw. der Flamme auf — *A. Rémont* 1394 a.
- Platincyandoppelverbindungen, Eig. *R. Scholz* 514 a.
- Platincyann magnesiumkalium, Formel, Eig. *A. Richard* u. *A. Bertrand* 108 a.
- Platinjodid, Verhalten gegen Jodkalium in Gegenwart v. verschied. organischen Stoffen *F. Field* 1296 a.
- Platinrückstände, Vorarbeitung *T. Wilm* 629 a.
- Polariskop, Anwendung zur Best. des Stärkezuckers *H. W. Wiley* 1584 a.
- Polythionsäuren in der Wackeneroder'schen Lösung *T. Curtius* 2235 b.
- Pomeranzenöl, ätherisches Oel der — *Geister* 1720 b.
- Porphyrin, Gewinnung aus australischer Alstoniarinde, Eig. *O. Hesse* 264 a.
- Porphyrosin, Darst. aus australisch. Alstoniarinde, Eig. *ders.* 264 a.
- Potasche, Best. des Kalis u. Natrons *Hager* 1583 a.
- Propargylalkohol, Uebf. in Pyrotraubenäthyläther *L. Henry* 2272 b.
- Propargyläther, Uebf. in Pyrotraubenäthyläther *ders.* 2272 b.
- Propargyläthyläther, Einwirk. v. unterchloriger Säure *ders.* 2262 b.
- Propargylmethyläther, Einwirk. von unterchloriger Säure *ders.* 2262 b.
- Propenyltricarbonsäureester, Uebf. in  $\beta$ -Methyläthenyltricarbonsäure dch. Verseifung *A. Bischoff* u. *M. Guthzeit* 615 a.
- Propepton, Schmidt-Mühlheim's, Ident. *A. Adamkiewicz* 114 a.
- Zur Geschichte des — *A. Schmidt-Mühlheim* 114 a.
- Propionaldehyd, Entst. aus Mesa- und Citradibrombronzeinsäure dch. Natriumcarbonat od. Wasser *P. Krusemark* 517 a; Condensation m. Acetaldehyd *Lieben* u. *Zeisel* 932 a; Verh. zu fuchsinschweflige Säure (Violettrothe Färbung) *J. Schmidt* 1849 b.
- Propionsäure, Doppelverb. v. Calcium- mit Baryum-, Calcium- mit Strontium-, Calcium mit Blei-, Blei- mit buttersaurem Calciumsalz *A. Fitz* 1084 a; gebromte, Constitution *E. Erlenmeyer* 1320 a.
- Propionylechinin, Entst. aus Chininchlorhydrat durch Propionsäureanhydrid, Eig. *O. Hesse* 271 a.
- Propionylglycolsäureäther, Entsteh., Siedep. *M. Senf* 2416 b.
- Propylacetessigäther, Entst. *F. P. Treadwell* 2158 b; Uebf. in Nitrosoderivat *ders.* 2159 b.
- Propylalkohol, Verh. zu fuchsinschweflige Säure (kaum wahrnehmbare Färbung) *J. Schmidt* 1850 b.
- norm-Propylalkohol, Entst. aus Epichlorhydrin *R. D. Silva* 2270 b.
- i-Propylalkohol, Verh. zu fuchsinschweflige Säure (kaum wahrnehmbare Färbung) *J. Schmidt* 1850 b; Jodoformreaktion *B. Tollens* 1950 b.
- Propylamin, Darst. aus Propylnitrat dch. alkoh. Ammoniak *O. Wallach* u. *E. Schulze* 421 a.
- i-Propylamin, Entst. aus  $\alpha$ -Amido-i-buttersäure dch. Erhitzen *F. Tiemann* u. *L. Friedländer* 1972 b.
- Propylazaurölsäure, Entsteh. aus Propylnitrosäure *V. Meyer* u. *E. J. Constan* 1458 a.
- Propylbromid, Uebf. in i-Propylbromid dch. Erhitzen *L. Aronstein* 607 a.
- i-Propylchlorid, Verh. zu Jodwasserstoff *R. D. Silva* 2684 b.

- Propylenchlorhydrin, Einw. auf Piperidin *A. Ladenburg* 1880*b*; Uebf. in Diäthylpropylalkin dch. Diäthylamin, in Dimethylpropylalkin dch. Dimethylamin *ders.* 2407*b*.
- Propylenchlorjodid, Verh. zu Jodwasserstoffsäure *R. D. Silva* 2684*b*.
- i*-Propylessigsäure, Entsch. aus Oxyvaleriansäure *A. Schirokoff* 845*a*.
- Propylglycol, aktives, Entstehung, Drehungsvermögen *J. A. Le Bel* 843*a*.
- Propylnitrat, Darst. *O. Wallach* u. *E. Schulze* 421*a*.
- Propylnitrolsäure, Uebf. in Propylazaurölsäure *V. Meyer* u. *E. J. Constan* 1458*a*.
- Propylpiperidin, Entsch., Eig., Anal. *A. Ladenburg* 1348*a*.
- i*-Propylpiperidin, Entsch., Eig., Anal. *ders.* 1348*a*.
- i*-Propyltoluol, s. a. *m-i*-Cymol.
- i*-Propylrechtsweinsäureäther, *A. Pictet* 2790*b*.
- Protagon, Kaliumgehalt *H. E. Roscoe* 2695*b*.
- Protocatechualdehyd, Entsch. aus Brenzcatechin dch. Chloroform und Natronlauge, Eig., Anal., Identität *F. Tiemann* u. *P. Koppe* 2015*b*.
- Protocatechusäure, Entsch. aus Hesperetinsäure dch. schmelzendes Kali *F. Tiemann* u. *W. Will* 957*a*.
- Protochinamicin, Entsch., Platinsalz *O. Hesse* 1572*a*.
- Protokoll d. Sitzung v. 10. Jan. 1*a*; v. 24. Januar 129*a*; v. 14. Februar 293*a*; vom 28. Februar 389*a*; vom 14. März 557*a*; vom 28. März 703*a*; vom 11. April 863*a*; vom 25. April 1023*a*; v. 9. Mai 1131*a*; v. 23. Mai 1229*a*; v. 13. Juni 1301*a*; v. 27. Juni 1429*a*; v. 11. Juli 1593*b*; v. 25. Juli 1739*b*; v. 10. Oktober 2083*b*; v. 24. Oktober 2323*b*; v. 14. Novemb. 2439*b*; v. 28. Novemb. 2609*b*; v. 12. Dezember 2721*b*.
- Protokoll der Vorstandssitzung v. 19. Decemb. 1880 2*a*; v. 16. Januar 1881 133*a*; v. 8. Mai 1184*a*; v. 20. November 2610*b*.
- Protoplasma, Verh. gegen Arsenverbindungen *C. Binz* u. *H. Schulz* 2400*b*; Aldehydnatur des lebenden — *O. Loew* u. *T. Bokorny* 2508*b*; chemisch. Unterschied zwisch. lebendigem u. todttem — *dis.* 2589*b*.
- Pseudometeorit, s. *ps*-Meteorit.
- Ptomaine, Bedeutung für die gerichtliche Chemie u. Toxikologie *T. Husemann* 119*a*; 2421*b*; Reagenz zur Unterscheidung der — von den Pflanzenalkaloïden *P. Brouardet* und *E. Boutmy* 1293*a*; Verh. zu Phosphormolybdänsäure u. Beziehung zu Oleandrin *E. Finocchi* 2602*b*; chemische Natur *A. Casali* 2706*b*.
- Pulvinsäure, Oxydation zu Phenylglyoxylsäure u. Oxalsäure, Uebf. in Hydrocorniculsäure dch. Reduktion *A. Spiegel* 1689*b*.
- Pyknometer, *W. H. Gregg* 2423*b*.
- Pyren, Uebf. in Nitro-, Dinitro- u. Amidopyren *G. Goldschmidt* 2279*b*.
- Pyridin, Entsch. aus Bromtarconin dch. Natronkalk *E. v. Gerichten* 310*a*; Uebf. in Hydromethyl-, Hydroäthyl-, Hydroallyl-, Hydroamylpyridin *A. W. Hofmann* 1497*a*; Uebf. in Piperidin, Trennung *W. Königs* 1856*b*.
- $\gamma$ -Pyridin-carbonsäure, Constitutionsformel *Z. H. Skraup* 537*a*.
- Pyridindicarbonsäure, Entsch. aus Uvitoninsäure, Eig., Salze *C. Böttinger* 68*a*; Entsch. aus Berberonsäure Eig., Salze *H. Fürth* 2252*b*.
- Pyridintricarbonsäure, Constitutionsformel *Z. H. Skraup* 537*a*; Ueberf. in Dicarbonsäure (Cinchomeronsäure) dch. Eisessig *S. Hoogewerff* u. *W. A. van Dorp* 974*a*; Entstehung aus Chininsäure *Z. H. Skraup* 2281*b*; s. a. Berberonsäure.
- Pyrogallol, Verh. gegen salpotrige Säure *L. Barth* 524*a*; Uebf. in Nitro-



- u. Amidoprodukt *ders.* 527a; Darstell. *T. E. Thorpe* 1001a; Uebf. in Gallacetophenon dch. Chlorzink u. Eisessig *M. Nencki* u. *N. Sieber* 1567a; Absorption von Sauerstoff dch. — *T. Weyl* u. *A. Goth* 2659b; Synthesenversuch *G. Magatti* 2830b; Const. *ders.* 70a; Sauerstoffabsorpt. in alkalischer Lösung *T. Weyl* u. *X. Zeitler* 120a; Verhalten zu fuchsin-schweflige Säure (keine Färbung) *J. Schmidt* 1851b.
- Pyrogallussäureäthyläther, Entst., Uebf. in Nitroderivat *P. Weselsky* u. *R. Benedikt* 1284a.
- Pyrogallussäurediäthyläther, Entst., Ueberf. in Nitroderivat und Salpetersäureverbindung des Acetylcedrirets *dies.* 1285a.
- Pyrogallussäuretriäthyläther, Entst., Ueberf. in Di- u. Trinitroderivat *dies.* 1285a.
- Pyrrrol, Entsteh. aus amidoglyoxylsaurum Calcium *C. Böttinger* 43a; Uebf. in *i*-Chlorpyridin *G. L. Ciamician* u. *M. Dennstedt* 1153a.
- Pyromekazon, Entst. *H. Ost* 1408a.
- Pyromekazonsäure, Entsteh. *ders.* 1408a.
- Pyromucamid, Uebf. in Furfuronitril durch Phosphorpentachlorid *O. Wallach* 751a; Entsteh. aus Brenzschleimsäurechlorid, Eig., Uebf. in Furfuronitril durch Phosphorsäureanhydrid *G. L. Ciamician* u. *M. Dennstedt* 1058a.
- Pyrophosphorsaures Kobaltammoniumsalz, Entst., Eig. *Porumbaru* 107a.
- Pyroschleimsäure, Aethylaminsalz Uebf. in Amidin *O. Wallach* 752a.
- Pyroterebinsäure, Entsteh. aus Terebinsäure, Eig, Salze, Uebf. in Lacton, Dibrom-*i*-capronsäure *C. Geisler* 2257b.
- Pyrotraubenalkohol, Entsteh. aus Propargylalkohol dch. Quecksilberbromid, Aether *J. Henry* 2272b.
- Pyrotraubensäure, Uebf. in Cinnamylameisensäure dch. Benzaldehyd u. Salzsäure *L. Claisen* u. *A. Claparède* 2472b.
- Q.**
- Quarz, Trennung des in Gesteinen vorhandenen — von Silicat Kieselsäure *F. Wunderlich* 2811b.
- Quebrachorinde, Erkennung *G. Fraude* 319a.
- Quelle in Harrogate, Vorkommen v. Alaun *H. Davis* 551a.
- Quendel, ätherisches Oel des — *P. Febve* 1720b.
- Quecksilber, spec. Gew. *P. Volkmann* 1708b; Verh. geg. Sauerstoff bei gewöhnl. Temperatur *E. Amagat* 223b; Wirkung auf Thiere *H. Schlesinger* 2593b; Nachweis b. Vergiftung *V. Lehmann* 2847b.
- Quecksilberchlorid, Verbindg. m. Salzsäure *A. Ditte* 673a.
- Quecksilberchlorür, Beständigkeit in Arzneimischungen *P. Merres* 694a; Löslichkeit in Salzsäure *F. Ruysen* u. *E. Varenne* 1393a; Löslichkeit in salpetersaur. Quecksilberoxyd *Drechsel* 1728b; Einfluss der Concentration v. Quecksilbernitratlösung auf die Löslichkeit von — *F. Ruysen* u. *E. Varenne* 2060b; Molekulargewicht *M. Fielet* 2823b.
- Quecksilbercyanid, Zersetz. durch Erhitzen *E. J. Maumené* 1703b.
- Quecksilberdi-*p*-xylyl, Entsteh., Eig., Uebf. in Di-*p*-xylyl *O. Jacobsen* 2112b.
- Quecksilberluftpumpe, automatische *A. Schuller* 2308b.
- Quecksilbermethylenjodid, Entst. *J. Sakurai* 2684b.
- Quecksilbernitrat, Verhalt. gegen Alkohol *R. Cowper* 1565a.
- R.**
- Rachitis, Zur Lehre von der Aetiologie, Pathogenie u. Therapie der — *Zander* 1578a.



- Rauchgasanalysen, Zuverlässigkeit der — *H. Bunte* 1219 *a*.
- Rauchquarz von Branchville, Gas-  
einschlüsse *A. M. Wright* 840 *a*.
- Rauhfutter, Best. der Albuminoide  
im — *H. P. Armsby* 1120 *a*.
- Reaktionswerth der Componenten  
der Alkohole, Bestimmungsworth  
*N. Menschutkin* 2818 *b*.
- Referate *E. Mylius* 105 *a*; 247 *a*;  
354 *a*; 496 *a*; 669 *a*; 835 *a*; 989 *a*;  
1097 *a*; 1189 *a*; 1273 *a*; 1387 *a*;  
1553 *a*; 1696 *b*; 2042 *b*; 2219 *b*;  
2410 *b*; 2578 *b*; 2576 *b*; 2818 *b*.
- Resacetoïn, Entst. aus Resaceto-  
phenon, Eig., Salze *M. Nencki* u.  
*N. Sieber* 1566 *a*.
- Resacetophenon, Ueberf. in Res-  
acetoïn u. Acetylfluoresceïn *dies.* 1566 *a*.
- Resaurin, Entst. aus Resorcin, Chlor-  
zink u. Eisessig, Eig. *M. Nencki* u.  
*W. Schmid* 1567 *a*.
- Resorecyanin, Entst. aus Resorcin  
dch. Citronensäure u. Schwefelsäure,  
Eig., Diacetylderivat, Hexabromid  
*M. Wittenberg* 2279 *b*.
- Resorcin, Ueberf. in Nitroresorcin,  
isomer; Uebf. in Diazoresorcindiäthyl-  
äther *P. Weselsky* u. *R. Benedikt*  
530 *a*; Uebf. in Farbstoff dch. Nitro-  
so- $\beta$ -naphtholsulfosäure *R. Meldola*  
532 *a*; Uebf. in Dioxyacetophenon  
dch. Eisessig u. Chlorzink *M. Nencki*  
u. *N. Sieber* 677 *a*; Ueberf. in Suc-  
cinylfluoresceïn dch. Bernsteinsäure  
und Chlorzink oder Schwefelsäure  
*dies.* 678 *a*; Uebf. in Resaurin durch  
Chlorzink u. Eisessig *M. Nencki* u.  
*W. Schmid* 1567 *a*; Ueberf. in Phen-  
ylenkohlen säureäther dch. Cyanur-  
säure u. Chlorzink *K. Birnbaum* u.  
*G. Lurie* 1753 *b*; dch. Phosgen *dies.*  
1754 *b*; Verh. zu fuchsinschweflige  
Säure (keine Färbung) *J. Schmidt*  
1851 *b*; Uebf. in Resocyanin durch  
Citronensäure u. Schwefelsäure *M.*  
*Wittenberg* 2279 *b*; Uebf. in *m*-Ben-  
zoëssäureazoresorcindch. *m*-Diazoben-  
zoëssäure *P. Griess* 2034 *b*; Uebf. in  
*m*-Oxydiphenylanilin durch Chlorcal-  
ciumanilin *V. Merz* u. *W. Weith* 2345 *b*;  
Uebf. in Resorcintartreïn u. Resor-  
cincitroïn *G. Fraude* 2558 *b*; Uebf.  
in Resorcinoxaleïn *A. Claus* 2563 *b*.
- Resorcindiäthyläther, Uebf. in Di-  
azoresorcindiäthyläther dch. salpetrige  
Säure *P. Weselsky* u. *R. Benedikt*  
530 *a*.
- Resorcincitroïn, Entst. aus Resorcin  
dch. Citronensäure u. Schwefelsäure,  
Eig. *G. Fraude* 2558 *b*.
- Resorcindiäthyläther, Uebf. in  
Diazoresorcindiäthyläther durch sal-  
petrige Säure *P. Weselsky* u. *R.*  
*Benedikt* 530 *a*.
- Resorcindisulfosäure, Salze, Uebf.  
in Resorcinsulfosäure *H. Fischer* 1716 *b*.
- Resorcinoxaleïn, Entst. aus Re-  
sorcin durch Oxalsäure, Eig., Anal.,  
Anhydrid, Acetylderivate, Penta-  
brom-, Nitro-, Sulfosäurederivat  
*A. Claus* 2563 *b*.
- Resorcinsulfosäure, Entst. aus  
Resorcindisulfosäure, Salze *H. Fischer*  
1716 *b*.
- Resorcintartreïn, Entst. aus Re-  
sorcin durch Weinsäure, Eig. *G.*  
*Fraude* 2558 *b*.
- $\alpha$ -Resorceylsäure, Uebf. in Dime-  
thyl- $\alpha$ -resorceylsäure *F. Tiemann* u.  
*F. Streng* 2004 *b*.
- Resorption, im Magen *H. Tappeiner*  
2290 *b*.
- Respirationsversuche, am schla-  
fenden Menschen *L. Lewin* 2591 *b*.
- Rhinacanthin, Entst. aus Rhina-  
canthus communis *P. Liborius* 686 *a*.
- Rhodanureessigsäure, Entst. aus  
Sulfocyanessigäther durch Erhitzen,  
Eig., Salze *P. Claesson* 732 *a*.
- Rhodium, Verh. zu Leuchtgas *T.*  
*Wilm* 874 *a*.
- Ricinusöl, Umwandlung in Acelaïn-  
säure *F. Gantter* u. *C. Hell* 560 *a*.
- Rind, Zus. der Darmgase des — bei  
Heufütterung *H. Tappeiner* 2376 *b*.

- Rohrzucker, Einfluss der Bernsteinsäure auf die Gärung des — *U. Gayon* 1409*a*; Best. im Gemenge mit Stärkezucker *H. W. Wiley* 1584*a*; opt. Drehungsvermögen in alkalischen Lösungen *T. Thomsen* 1647*b*; Rotationskonstante *ders.* 1651*b*; Verh. zu fuchsinschweflige Säure (keine Färbung) *J. Schmidt* 1850*b*; Zersetzung mit Säuren durch Erhitzen *B. Tollens* 1951*b*.
- Rosanilin, Existenz von drei Isomeren *A. Rosenstiehl* 108*a*.
- Roseochrombromid, Entst., Eig. *O. T. Christensen* 252*a*.
- Roseochromchlorid, Entst., Eig. *ders.* 251*a*.
- Rübenzucker, Vork. von Lävulan, neue Gummiart in den — fabriken, Eig., Anal. *E. O. v. Lippmann* 1509*a*.
- Rufigallussäure, Uebf. in Hexaoxydiphenyl durch schmelzendes Kali *J. Schreder* 1107*a*.
- Rum, Zus. u. Prüfung *H. Beckurts* 1581*a*.
- Runkelrüben gallerte, Eig., Zus., Verh. geg. Aetzkali *A. Bunge* 2074*b*.
- S.**
- Saccharin, Beziehung zu Trehalose *Berthelot* 851*a*.
- Säuren, Synth. organischer durch Elektrolyse von Wasser u. versch. sauren und alkal. Lösungen mit Kohlelektroden *A. Bartoli* u. *G. Papasogli* 2241*b*; gemischte anorganische *W. Gibbs* 1194*a*; halogenirte u. hydroxylierte, Umsetzungen *E. Erlenmeyer* 1320*a*.
- Salicin, Schmp., Uebf. in Saliretin *H. Schiff* 304*a*.
- Salicylaldehyd, Uebf. in Salicylglycolsäure *J. Plöchl* 1316*a*; Verh. zu fuchsinschweflige Säure (violett-rothe Färbung) *J. Schmidt* 1849*b*; Condensation mit Dimethylanilin dch. Chlorzink *O. Fischer* 2522*b*; mit *m*-Amidobenzoësäure *H. Schiff* 2827*b*.
- Salicylaldehydgrün, Entst. aus Salicylaldehyd durch Dimethylanilin Eig. *O. Fischer* 2522*b*.
- Salicylglycolsäure, Entst. aus Salicylaldehyd *J. Plöchl* 1317*a*.
- Salicylglycolsäureäther, Entst., Eig. *M. Senf* 2416*b*.
- Salicylphenol, Entst. aus Salicylsäure, Phenol u. Zinnchlorid, Eig., Anal., Uebf. in Dioxybenzohydrol *A. Michael* 656*a*.
- Salicylresorcin, Entst. aus Salicylsäure und Resorcin, Eig., Anal. *ders.* 658*a*.
- Salicylsäure, Nachweis im Urin *A. Bornträger* 548*a*; Synth. aus benzoësäurem Kupfer und Wasser *E. Smith* 994*a*; Einw. von Phosphoroxchlorid auf neutrales und basisches Natron- u. Kalisalz der — *R. Richter* 994*a*; colorimetrische Best. in Nahrungsmitteln *H. Pellet* u. *J. de Grobert* 2315*b*.
- Saline, Allendorf a. d. Werra, Untersuchung der Mutterlauge der — *E. Reichardt* 1013*a*.
- Saliretin, Entst. aus Salicin *H. Schiff* 304*a*.
- Salpeter, Zur Geschichte der Bild. von — *P. Hautefeuille* u. *Chappuis* 508*a*.
- Salpetersäure, Entzündung von vegetabil. Stoffen *K. Kraut* 301*a*; *R. Haas* 597*a*; schnelle Best. der — im Wasser *W. Williams* 1014*a*; Entst. im Harn *F. Röhmman* 1576*a*; Einw. auf Metalle *E. J. Maumené* 1703*b*; Best. neben salpetriger Säure *A. Piccini* 2420*b*; Ausscheidung im Harn *F. Röhmman* 2596*b*.
- Salpetrige Säure, Best. *W. Williams* 1014*a*; Aufnahme aus der Luft dch. Wasser *R. Warrington* 1560*a*.
- Salpetrige Säure, Entst. im Harn *F. Röhmman* 1576*a*; Best. neben Salpetersäure *A. Piccini* 2420*b*; Ausscheidung im Harn *F. Röhmman* 2596*b*.

- Salze, Rolle der Zeit bei Bildung der — *Berthelot* 1099 *a*; Löslichkeit von — gemischen der Alkalien und alkalischen Erden bei verschiedener Temperatur *H. Precht* und *B. Wittjen* 1667 *b*; Wasseraufnahme *C. F. Cross* 2824 *b*.
- Salzsäure, Nachweis ch. Schwefelsäure und saures chromsaures Kali *H. W. Wiley* 1120 *a*.
- Samarium, Eig. *Delafontaine* 2227 *b*.
- Sambucus canadensis*, Rindenuntersuchung *C. G. Taub* 2419 *b*.
- p*-Santonid, spec. Drehungsvermög. *R. Nasini* 1512 *a*.
- Sarkosin, Schicksal i. menschlichen Organismus *J. Schiffer* 2596 *b*.
- Sauerstoff, Gehalt natürlich. Wasser verglichen mit ihrem Gehalt an organischer Substanz *T. Weyl* und *X. Zeidler* 374 *a*; nascirender, Einw. a. Benzol *A. R. Leeds* 975 *a*; Dichte des — in flüssigem Zustande bei Gegenwart einer indifferenten Flüssigkeit *L. Cailletet* u. *P. Hautesfeuille* 1390 *a*; Ausscheidung pflanzlicher u. thierischer Organismen, Untersuchungsmethode *T. W. Engelmann* 2591 *b*; Absorption ch. Pyrogallol und Phloroglucin in alkalischer Lösung *T. Weyl* u. *A. Goth* 2659 *b*; Aktivierung *E. Baumann* 2706 *b*.
- Sauerstoffsalze, Volumverhältnisse bei Bildung und Umsetzung der — im Vergleich mit den dabei entwickelten Wärmemengen *W. Müller-Erzbach* 217 *a*.
- Schimmelpilze, Zus. bei Nahrung durch Zucker und Gelatine, sowie Zucker u. Salmiak *N. Sieber* 1415 *a*.
- Schlangengift, Gegenmittel *Lacerda* 2298 *b*.
- Schleimige Gährung, Entst. gummiartiger Substanz bei — *A. Béchamp* 2287 *b*.
- Schleimsäure, Anilin- u. Toluidinsalz, trockne Destillation *L. Lichtenstein* 923 *a*; -*p*-Toluidinsalz, Uebf. ch. trockne Destillation in Toluylpyrrol u. Tetraditolil *ders.* 933 *a* u. 2094 *b*; Kaliumsalz, Verhalten beim Erhitzen mit Diphenylamin *L. Lichtenstein* 2094 *b*; mit *o*-Toluidin, Naphthylamin, Benzidin, Dimethylanilin u. Methyl-diphenylamin *ders.* 2097 *b*; Verh. zu alkalischer Kupferlösung *H. Kiliani* 2529 *b*.
- Schmelzpunkt, Beziehung zw. — der Elemente u. ihrer festen binären Verbindungen u. der Bildungswärme der letzteren *T. Carnelley* u. *L. T. O'Shea* 671 *a*.
- Schwefel, Ausscheidung bei verschiedenen pathologischen Zuständen der Leber *Lepinc* u. *Flavard* 366 *a*; Best. des — in Sulfiden, in Kohle und Coks *T. M. Drown* 694 *a*; complexe Verbindungen mit Stickstoff *E. Demarcay* 939 *a*; Best. *W. G. Mixer* 1008 *a*; Best. im Leuchtgas durch Verbrennen in Sauerstoff *W. G. Mixer* 1121 *a*; natürlicher, Entsteh. aus Gyps durch organische Materie *Daubrée* 2060 *b*; Best. mit Hilfe von Bromwasserstoffsäure *A. Harding* 2089 *b*; Nachweis *T. Brunner* 2298 *b*; Einw. auf Silber-, Blei- u. Kupfersalze *E. Filhol* u. *Senderens* 2415 *b*; Volumgewicht, Ausdehnung *W. Spring* 2579 *b*; Einw. auf Alkalisulfidlösungen *Filhol* 2681 *b*; Affinität zu den Metallen *A. Orłowsky* 2823 *b*; Best. des — in Sodalaugen *G. Lunge* 2845 *b*.
- Schwefelarsen, Verh. zu Jod bei höherer Temperatur *R. Schneider* 1705 *b*.
- Schwefelcadmium, Löslichkeit in Schwefelammonium *H. Fresenius* 1293 *a*.
- Schwefelkies, Best. des Schwefels *A. Harding* 2091 *b*.
- Schwefelkohlenstoff, Entdeckung des — im Erdreich *F. König* 1216 *a*; Reinigung *E. Allary* 1395 *a*; -Schwefellösungen, Volumgewicht *Macagno*

- 1583a; Entfernung aus Handelsbenzol dch. alkoholisches Kali *B. Nickels* 1583a.
- Schwefelsalze, Entst. aus Phosphoresquisulfid dch. Kali- od. Natronlauge *G. Lemoine* 2411b.
- Schwefelsäure, conc. Verh. gegen Blei *J. Napier* 121a; Mittel gegen den Verlust an Stickstoffoxyden bei Fabrikation v. — *Lasne* u. *Benker* 505a; nitröse, Anwendg. zur Desinfektion *C. Girard* u. *J. A. Pabst* 550a; Gefrierpunkte der — verschiedener Concentration *G. Lunge* 2649b; -Silbersalz, Verh. geg. Chlor *J. Krutwig* 306a.
- Schwefelstickstoff, Uebf. in Thio-trithiazylchlorid, — nitrat u. — sulfat *E. Demarçay* 253a; Eig., Wärme bei Bildung u. Zersetzung *Berthelot* 1558a.
- Schwefelwasserstoff, Entw. aus Schwefeleisen *P. Cassamajor* 2303b; Darst. *A. Lidow* 2712b.
- Schwefelwasserstoffapparat *P. Hart* 1587a.
- Schweflige Säure, Silbersalz, Verh. geg. Chlor *J. Krutwig* 305a; Löslichkeit in Schwefelsäure *J. T. Dunn* 990a; Redukt. dch. Zink *P. Schützenberger* 1199a; Verh. geg. Stickoxyd mit oder ohne Gegenwart von Sauerstoff *G. Lunge* 2196b.
- Schwefligsäure Trimethylsulfin, Entst., Eig. *A. Crum-Brown* u. *A. Blaikie* 1400a.
- Seewasser, organische Substanz im — *W. Jago* 2847b.
- Seife (Transparent-), Prüfung auf Alkohol *H. Jay* 380a.
- Selen, Affinität zu den Metallen *A. Orłowsky* 2823b; Ausdehnung *W. Spring* 2580b.
- Selensaure Salze *E. W. Davy* 2413b.
- Selenigsäures Silber, Verh. geg. Chlor *J. Krutwig* 306a.
- Selensaures Silber, Verhalten geg. Chlor *ders.* 306a.
- Sequojaterpen, Eig., Anal. *G. Lunge* u. *Th. Steinkauler* 2204b.
- Sequojen, Eigensch., Oxydation *ders.* 2202b.
- Shoddy, Analyse *J. Hughes* 280a.
- Siedepunkt, Methode zur Best. des — *B. Pawlewski* 88a.
- Sikimin, giftiger Bestandtheil des *Illicium religiosum*, Verh. *J. F. Eykman* 1720b.
- Silber, Trennung von Blei, Wismuth und Kupfer durch Anwendung von Glycerin *E. Donath* 546a; Einw. auf Tetrachlorkohlenstoff *H. Goldschmidt* 928a; auf Perchloräthan *ders.* 929a; Best. mit Hilfe von Kalium- od. Ammoniumoxalat *M. A. v. Reis* 1172a; Löslichkeit bei Gegenwart v. Alkalijodüren *A. Ditte* 2234b; Nachweis bei Vergiftung *V. Lehmann* 2847b.
- Silbersalze, Verh. geg. Schwefel *E. Filhol* u. *Senderens* 2495b.
- Silberbromid, Empfindlichk. trock. — platten geg. das Sonnenspektrum *H. W. Vogel* 1024a; Einw. d. Wärme *G. F. Rodwell* 1190a.
- Silberchlorid, Beiträge zur Photochemie des — *J. M. Eder* und *G. Pizzighelli* 673a; Löslichk. in Wasser *J. P. Cooke* 836a; Löslichk. in Salzsäure in Gegenwart von Wasser od. weniglöslich. Chlormetalle *F. Ruysen* u. *E. Varenne* 837a; Einwirk. der Wärme *G. F. Rodwell* 1190a; Einfluss d. Concentration d. Salzsäure auf die Löslichkeit von — *F. Ruysen* u. *E. Varenne* 2060b.
- Silbercyanid, Zers. dch. Erhitzen *E. J. Maumené* 1703b.
- Silberjodid, Verbindung mit Jodblei *G. F. Rodwell* 1190a; Einwirk. der Wärme auf — *ders.* 1190a.
- Silicate, Aufschliessung dch. Wismuthoxyd *W. Hempel* 2427b.
- Silicium, Best. in Roheisen u. Stahl *N. Drown* u. *P. W. Schimer* 279a; Ueberf. in Siliciumcarboxyd durch

- Glühen in Kohlensäure od. Kohlenoxyd *P. Schützenberger* u. *A. Colson* 2060*b*; in Siliciumcarbazotid *dies.* 2060*b*; in Siliciumazotid *dies.* 2061*b*.
- Siliciumazotid, Entst. aus Silicium dehyd. Glühen in Stickstoff *dies.* 2061*b*.
- Siliciumcarbazotid, Entsteh. aus Silicium dehyd. Glühen mit Kohle in Stickstoff, Eig., Ident. m. Stickstoffsilicium von *Wöhler* *dies.* 2060*b*.
- Siliciumcarboxyd, Entst. aus Silicium dehyd. Glühen in Kohlensäure od. Kohlenoxyd, Eig. *dies.* 2060*b*.
- Siliciumchloroform, Siedepunkt *C. Pape* 1872*b*; Einw. auf Zinkpropyl *ders.* 1873*b*.
- Siliciumoxychlorid, Darstell. *L. Troost* u. *P. Hautefeuille* 1198*a*.
- Siliciampropyl, Entst. aus Siliciumchloroform durch Zinkpropyl, Eig., Anal. *C. Pape* 1873*b*; Entsteh. aus Siliciumchlorid u. Zinkpropyl *ders.* 1874*b*.
- Siliciumtripropylbromid, Uebf. in Silicotripropylessigäther durch Silberacetat *ders.* 1875*b*; Entst. aus Silicodekan, Eig., Anal. *ders.* 1875*b*; Uebf. in Tripropylsilicol u. Siliciumtripropyloxyd dehyd. Ammoniak *ders.* 1875*b*.
- Siliciumtripropyloxyd, Entst. aus Siliciumtripropylbromid durch Ammoniak *ders.* 1875*b*.
- Silicodekan, Entsteh. aus Siliciumchloroform dehyd. Zinkpropyl, Eig., Anal. *ders.* 1873*b*; Uebf. in Siliciumtripropylbromid *ders.* 1875*b*.
- Silicomolybdate, Entsteh., Eig. *F. Parmentier* 1561*a*.
- Silicotripropylessigäther, Entst. aus Silicotripropylbromid dehyd. Silberacetat, Eig., Anal. *C. Pape* 1875*b*; Uebf. in Tripropylsilicol *ders.* 1875*b*.
- Skatol, Bildungsstätten im Darm der Pflanzenfresser *H. Tappeiner* 2382*b*.
- Smilax glycyphylla*, Uebf. in Dimethyl- oder Aethyloxybenzoesäure *A. Wright* u. *E. H. Rennie* 1719*b*.
- Soda, natriumhaltige Rückstände beim Causticiren der — *W. Smith* u. *W. J. Liddle* 509*a*.
- Sodalauge, Gew. von vanadinhaltig. Natriumphosphat *C. Rammelsberg* 509*a*.
- Sodaläugen, Best. des Gesamtschwefels u. des Ferrocyankaliums *G. Lunge* 2845*b*.
- Soja hispida, Zuckersubstanz in d. Körnern von — *A. Levallois* 2268*b*.
- Sorbin, Entst. aus dem Saft der Vogelbeeren *C. Vincent* 112*a*.
- Sorbit, Entst. aus dem Saft d. Vogelbeeren *ders.* 112*a*.
- Spezifische Wärme, s. Wärmecapazität.
- Spezifisches Gewicht, Best. der Differenz des — zweier Flüssigkeiten *H. Dittmar* 2310*b*; Best. des — von Flüssigkeiten bei ihrem Siedepunkte *R. Schiff* 2761*b*.
- Speichel, menschlicher, Untersuchung *F. Hammerbacher* 2597*b*; Anwesenheit von Ammoniak im — *B. H. Heyward* 2701*b*.
- Spektralreaktionen der Alkaloide *C. Hoek* 2844*b*.
- Spektrum der Elemente und einiger Kohlenstoffverbindungen *G. L. Ciamician* 1101*a*.
- Spermakristalle, Herkunft u. klinische Bedeut. *P. Fürbringer* 1291*a*.
- Stärke, Entdeckung *S. U. Pickering* 378*a*; Einfluss diastatischer Fermente auf — *v. Mering* 1211*a*; analytische Best. *F. Salomon* 2421*b*.
- Stärkezucker, Entdeckung neben Rohrzucker *P. Cassamajor* 280*a*; Best. im Gemenge mit Rohrzucker *H. W. Wiley* 1584*a*.
- Stahl, Gehalt an Wasserstoff u. Stickstoff *F. C. G. Müller* 6*a*; Best. v. Silicium u. Titan im — *N. Drown* *P. W. Schimer* 279*a*; Entst. aus Stabeisen dehyd. den Cementirungsprocess *R. S. Marsden* 1193*a*; Best. des Phosphors *J. O. Arnold* 1295*a*; Zus.

- des kohlehaltenden Rückstandes von der Lösung des — in Kupferchloridchlorammonium *A. A. Blair* 2824*b*.
- Stassfurter Kaliohsalze, Verarb. auf Kaliumsulfat *H. Grüneberg* 1179*a*.
- Stativ z. Tragen der Absorptionsapparate b. Verbrennungen *J. Schober* 1220*a*.
- Stechapfelsamen, Alkaloide des — *E. Schmidt* 154*a*.
- Steinkohle, Aschengehalt *F. Muk* 1219*a*.
- Steinkohlenbenzin, Natur d. leichtflüchtigen Substanzen im — *W. Smith* 2422*b*.
- Sterengesetz, Erwiderung gegen *W. Ramsay Schröder* 15*a*.
- Stickoxyd, Uebf. in Stickoxydul dch. schweflige Säure und Wasser *G. Lunge* 2198*b*; Verh. geg. schweflige Säure und Schwefelsäure *ders.* 2199*b*; Uebf. in Ammoniak durch Wasserstoff in Gegenwart von Platinschwamm *L. Wright* 2415*b*.
- Stickoxydul, Best. in Gasgemengen *G. Lunge* 2188*b*.
- Stickstoff, Gehalt im Eisen u. Stahl *F. C. G. Müller* 6*a*; Gehalt von Malzwürzen u. Abnahme desselben während der Gährung *H. Grimmer* 140*a*; Ausscheidung aus d. Thierkörper in gasförmigem Zustande *M. Pettenkofer* u. *C. Voit* 1006*a*; Best. durch modificirtes Will-Varrentrapp-Verfahren *J. Ruffe* 1119*a*; Atomvolumen *W. Ramsay* 1191*a*; Dichte des — in flüssigem Zustande bei Gegenwart einer indifferenten Flüssigkeit *L. Cailltet* u. *P. Hautefeuille* 1390*a*; Verh. gegen fein vertheiltes Eisen und organische Substanzen *J. Remsen* 1562*a*; Ausscheidungswege aus dem thierischen Organismus *M. Gruber* 1721*b*; Best. des — in Nitroglycerin, Dynamit, Sprenggelatine u. dgl. *C. H. Wolf* 2294*b*; Einfluss d. Humussäure auf — *E. W. Prevost* 2296*b*; Verh. zu Wasserstoff in Gegenwart von Platinschwamm *L. Wright* 2415*b*; Verh. geg. Erde u. geg. Glucoselösung *M. T. Schlösing* 2579*b*; Ausscheidung von gasförmigem — aus dem Thierkörper *J. Seegen* u. *J. Nowak* 2840*b*.
- Stickstoffoxyde, Mittel gegen den Verlust an — bei der Fabrikation der Schwefelsäure *Lasne* u. *Benker* 505*a*; Einw. auf Glas *T. M. Morgan* 2824*b*.
- Stilbendicarbonimid, Entst. aus Dicyanstilben dch. alkoh. Kali, Silber-salz *C. L. Reimer* 1800*b*.
- Stilbendicarbonsäureanhydrid, Entst. aus Phenylbromacetonitril u. aus Dicyanstilben dch. alkoh. Kali *ders.* 1800*b*; Ueberf. in *p*-Dinitrostilbendicarbonsäureanhydrid *ders.* 1801*b*; Uebf. in  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Dibenzyl-dicarbon-säure *ders.* 1802*b*.
- Stoffwechsel *Camerer* 2289*b*.
- Strontian, Verh. geg. Kohlensäure *F. M. Raoult* 1391*a*.
- Strontium, Erkenn. dch. Mikroskop *H. Reinsch* 2329*b*.
- Strontiumcyanid, Lösungswärme für Wasser *Joannis* 1702*b*.
- Strontiumoxychlorid, Wärmeentwicklung *André* 2043*b*.
- Stuppfett, Untersuchung *G. Goldschmidt* u. *M. v. Schmidt* 682*a*.
- Strychnin, Chlorderivate, Darstell. *C. Richet* u. *G. Boucharlat* 110*a*; Constitutionsformel, Anal., Uebf. in Dinitrostrychnin u. in Kakostrychnin *A. Claus* 773*a*; Verbindung m. Jodoform *L'extrait* 1291*a*.
- Strychninhydrat, Entst., Eig. *E. Jahns* 1000*a*.
- Strychninsulfate, Form und Zus. *C. Rammelsberg* 1231*a*.
- Styrol, Entst. aus Zimmtalkohol dch. Reduktion *F. Hatton* und *W. R. Hodgkinson* 1714*b*.

- Styroidibromid, Darst. a. Aethylbenzol, Uebf. in Phenylacetylen *C. Friedel* u. *M. Balsohn* 364a.
- Suberon, Beziehungen zum Tropilon *A. Ladenburg* 2406b.
- Succinditoluidid, Entst., Eig. *H. Hübner* 2690b.
- Succinylfluorescein, Entsteh. aus Resorcin, Bernsteinsäurehydrat und Chlorzink, Eig. *M. Nencki* und *N. Sieber* 678a.
- Sulfaminmositylensäure, s. Mesitylensulfaminsäure.
- Sulfanilsäure, Uebf. in *p*-Azobenzoldisulfosäure *C. Laar* 1928b; wasserfrei, krystallisirt, Kalisalz (Krystallisationen) *ders.* 1934b.
- Sulphhydrate, Farbenreaktion *P. Claesson* 411a.
- Sulfocyanäthyl, Uebf. i. Thiurothan dch. Salzsäure u. abs. Alkohol *A. Pinner* 1083a.
- Sulfocyanessigsäure, Doppelverbindung m. Carbaminthioglycolsäure, Anal., Eig. *P. Claesson* 731a.
- Sulfocyanwasserstoffsäure, Best. neben Chlor-, Cyan- u. Ferrocyanwasserstoffsäure *W. Borchers* 1587a.
- Sulfoterephtalsäure, Entsteh. aus Terephtalsäure, Eig., Salze, Amid *P. Schoop* 223a.
- Sulfo-*m*-toluylsäuren, Entst. aus *m*-Toluylsäure dch. Pyroschwefelsäure, Uebf. in Oxytoluylsäure, Const. *O. Jacobsen* 2355b.
- Sulfüre, thermische Untersuchungen *M. Sabatier* 499a.
- Sulfurylchlorid, Darst. unter Benutzung von Campher *H. Schulze* 989a; 2225b.
- Sumach, Tanninbestimmung im — *J. Macagno* 2301b.
- Superbin, Isolirung a. den Wurzeln von *Gloriosa superba* *C. J. H. Warden* 1111a.
- Superphosphat, Quant., Anal. *E. Erlenmeyer* 1870b.
- Syntonin, Löslichkeit *J. Sander* 2698b.
- Synthetische Prozesse im Thierkörper *E. Baumann* u. *C. Preusse* 2701b.

## T.

- Taback, Bestimmung des Nicotins im — *J. Skalweit* 1582a.
- Talkerde, Erkennung dch. Mikroskop *H. Reinsch* 2329b.
- Tannin, Best. von — in Thee *A. Hill* 1582a; Vorkomm. in *Castanea vesca* *S. de Luca* 2251b; Vork. in *Persea Lingue*, Untersuchung *P. N. Arata* 2251b; Best. im Sumach *J. Macagno* 2301b.
- Tapete, Untersuchung auf Arsenik *E. Lütken* 546a.
- Tarnin, Entst. aus Bromtaronin dch. Wasser, Eig., Anal. *E. v. Gerichten* 315a.
- Tartronsäure, Entst. aus Glyoxylsäure dch. festes Cyankalium u. Verseifung *C. Böttiger* 729a.
- Tellur, Ausdehn. *W. Spring* 2580b.
- Teraconsäure, Entst. aus Terebinsäure, Eig., Salze *C. Geisler* 2258b.
- Teracrylsäure, Dest., Aethyläther Verh. geg. Brom u. Bromwasserstoff *C. Anthor* 1718b; Uebf. in Heptolacton *R. Fittig* u. *O. Kraft* 2259b.
- Tereben, isomer, Entst. a. Diamylen *J. Tugolessow* 2063b.
- Terebinsäure, Darst. aus Terpeninöl, Uebf. in Pyroterebinsäure, in Teraconsäure *C. Geisler* 2257b.
- Terecuminaledehyd, Entst. a. Cymol, Eig. *Etard* 848a.
- Terelacton, Entst. aus Dibrom-*i*-capronsäure, Eig. *C. Geisler* 2258b.
- Terophtalsulfosäure, Ident., Baryumsalz, Sulfochlorid, Sulfamid *J. Rensen* und *W. Burney* 993a; Entst. a. *p*-Xylol *M. Kuhara* 1001a.
- Terpen, aus dem ätherischen Oele der Früchte von *Angelica Archangelica* L., Eig., Anal. *R. Müller* 2483b.



- Terpenylsäure, trockne Destillation  
*C. Anthon* 1718*b*.
- Tetraacetylcoerulin, *K. Buschka*  
1329*a*.
- Tetraacetylgallein, Entsteh. *ders.*  
1328*a*; *Eig. ders.* 2691*b*.
- Tetraacetylgallin, *ders.* 1328*a*.
- Tetraaethylbenzidin, Entsteh. aus  
Diäthylanilin dch. Schwefelsäure u.  
dch. Bleisuperoxyd, *Eig.*, Einw. von  
Natriumnitrit *W. Michler* u. *S. Pat-*  
*tinson* 2166*b*.
- Tetraäthylamidotriphenylcar-  
binol, Oxalat *O. Fischer* 2521*b*.
- Teträthylthioharnstoff, Entsteh.  
aus Triäthylthioharnstoff dch. Jod-  
methyl u. Natronhydrat *M. Grodzki*  
2757*b*.
- Tetraanhydro- $\beta$ -naphtholsulfo-  
säure, Entsteh. aus Naphtholsulfosäure  
dch. Phosphorpentachlorid, Kalium-  
salz *A. Claus* u. *O. Zimmermann*  
1481*a*.
- Tetrabenzoylgallein, *Eig.*, *K.*  
*Buschka* 2691*b*.
- Tetrabromanthracen, Uebf. in  
Nitrobromanthrachinon u. Nitrodi-  
bromanthrachinon dch. rauch. Salpe-  
tersäure *A. Claus* u. *A. Hertel* 980*a*.  
Uebf. in Dinitrodibromanthrachinon  
*A. Claus* u. *C. Diernfellner* 1337*a*.
- Tetrabrombenzidin, Entsteh., *Eig.*,  
*Anal.* *A. Claus* u. *E. Risler* 86*a*.
- Tetrabrombenzol, Entsteh. aus *p*-Ni-  
trobenzoesäure durch Brom, *Eig.*,  
*Anal.* *W. Halberstadt* 911*a*; Entsteh.  
aus *o*-Nitrobenzoesäure dch. Brom  
*Ident.* *A. Claus* u. *A. Lade* 1169*a*.
- Tetrabromphenylbuttersäure,  
Entst., *Eig.* *W. H. Perkin* 2273*b*.
- Tetrabrompropionsäure, Entsteh.,  
*Eig.*, Salze *J. Mauthner* u. *W. Suda*  
996*a*; Entsteh. aus Dibromacrylsäure  
*Eig.*, *Anal.* *H. B. Hill* und *C. F.*  
*Mabery* 1681*b*.
- Tetrabromtetraimidazoanthra-  
cen, Entsteh. aus Nitrodibromantha-
- chinon dch. alkoh. Ammoniak, *Eig.*,  
*Anal.* *A. Claus* und *C. Diernfellner*  
1335*a*.
- Tetrachlorchinon, Entsteh. aus *p*-  
Amidophenol *R. Schmidt* u. *M. An-*  
*dresen* 1404*a*; Einw. auf Dimethyl-  
anilin *H. Wichelhaus* 1952*b*.
- Tetrachlorkohlenstoff, Uebf. in  
Perchloräthan dch. molekular. Silber  
*H. Goldschmidt* 928*a*; Einw. auf  
Aceton *C. Willgerodt* 2459*b*.
- Tetrachlornaphtalin, Entsteh. aus  
*e*-Dichlornaphtalin, *Eig.* *J. E. Alén*  
2831*b*.
- Tetrahydrochinolin, Entsteh. aus  
Chinolin, *Eig.*, *Anal.*, Salze, *Ident.*  
*W. Koenigs* 100*a*.
- Tetrahydrocinchoninsäure, Ent-  
stehung. Chlorhydrat, Platinsalz,  
Vorh. *H. Weidel* 683*a*.
- Tetrahydrocornicularsäure, Ent-  
stehung aus Hydrocornicularsäure,  
*Eig.*, Anhydrid (*Anal.*) *A. Spiegel*  
1692*b*.
- Tetrahydrodichinolin, Entsteh. aus  
Chinolin, *Eig.* *W. Koenigs* 99*a*.
- Tetrahydroellagsäure, Entsteh. aus  
Gallussäure, Uebf. in isomere Säure  
*Oser* u. *W. Kalmann* 684*a*.
- Tetrahydromethylechinolin, Ent-  
stehung aus Methylphenäthylketon,  
*Eig.*, Salze, Nitrosoderivat *O. R.*  
*Jackson* 891*a*.
- Tetramethylbenzidin, Entsteh. aus  
Dimethylanilin durch Schwefelsäure  
*Eig.*, *Anal.*, Salze *W. Michler* u. *S.*  
*Pattinson* 2161*b*; Entsteh. a. Dimethyl-  
anilin dch. Bleisuperoxyd *dies.* 2163*b*;  
aus Benzidin *dies.* 2163*b*.
- Tetramethylbenzidinjodmethyl,  
Entsteh. aus Benzidin, *Eig.*, *Anal.*  
*dies.* 2163*b*; Uebf. in Ammonium-  
chlorür *dies.* 2164*b*; in Tetramethyl-  
benzidin *dies.* 2164*b*.
- Tetramethyldiamidodiphenyl-  
methan, Entsteh. aus Dimethylanilin  
dch. Phosphorpentachlorid, *Anal.* *W.*  
*Michler* u. *H. Walder* 2175*b*.



- α*-Tetramethyl-*p*-diamidoditolyll**,  
Entst. aus Dimethyl-*p*-toluidin dch.  
Schwefelsäure, Eig., Anal, Platinsalz  
*W. Michler* u. *P. Pattinson* 2167*b*.
- Tetra methyl - *o*-diamido ditolyll**,  
Entst. aus Dimethyl-*o*-toluidin dch.  
Schwefelsäure u. durch Braunstein,  
Eig., Anal. *W. Michler* u. *A. Sampaio*  
2169*b*; Entst. aus *o*-Diamidoditolyll  
*dies.* 2171.
- Tetra methyl diamido sulfo ben-  
zid**, Entst. aus Diamidosulfobenzid,  
Uebf. in subst. Harnstoff *E. Wild*  
2184*b*,
- Tetramethyl-*p*-leukanilin**, Entst.  
aus *p*-Nitrobittermandelölgrün dch.  
Reduktion, Eig., Anal., Oxydation  
*O. Fischer* 2527*b*.
- Tetramethylsulfamid**, Entst. aus  
Dimethylamin dch. Sulfurylchlorid,  
Eig., Anal. *R. Behrend* 722*a*; Entst.  
aus Dimethylaminsulfonchlorid *ders.*  
1811*b*.
- Tetra phenyläthan**, Darst. *A. Zagu-  
menni* 1402*a*.
- Tetra phenyläthylen**, Entst., Eig.,  
Anal. *H. Schwarz* 1526*a*.
- Tetratolylläthylen**, Entsteh., Eig.,  
Anal. *ders.* 1528*a*.
- Tetrazogruppe**, Azofarben der —  
*J. H. Stebbins* 2419*b*.
- Tetralendicarbonsäure**, Entsteh.,  
Eig., Salze, Aether *V. Markownikoff*  
1402*a*.
- Tetrol dianil**, Trennung von Phenyl-  
pyrrol *L. Lichtenstein* 933*a*; Be-  
nennung *ders.* 2093*b*.
- Tetrol ditolil**, Oxydation dch. Chrom-  
säure *ders.* 934*a* u. 2093*b*; Brom-  
derivat (Aethylirung) *ders.* 935*a*;  
Einw. von prim. Ammoniumsulfid  
*ders.* 936*a* u. 2093*b*.
- Tetrolsäure**, Entsteh. aus Allylen-  
chlorid dch. Natrium u. Kohlensäure  
*A. Pinner* 1081*a*.
- Thee**, Best. von Tannin in — *A. Hill*  
1582*a*.
- Theer**, animalischer, Isolirung des  
Trimethylpyrrol aus — *G. L. Ci-  
mician* u. *M. Dennstedt* 1338*a*.
- Theobromin**, Verh. geg. Salzsäure  
*E. Schmidt* 814*a*; Uebf. in Methyl-  
parabansäure dch. Chromsäure *R.  
Maly* u. *F. Hinteregger* 727*a*; Oxy-  
dation dch. Chromsäure *dies.* 893*a*.
- Thermometer**, Construct. für Tem-  
peraturen über 360°C. *L. W. Andrews*  
2116*b*.
- Thiaceton**, Entst. aus Methylchlor-  
acetol dch. thiaccetsaures Natron *W.  
Spring* 759*a*.
- Thier**, Bedeutung der anorganischen  
Salze f. Ernährung d. — *N. Lunin*  
687*a*.
- Thiorkörper**, Oxydation aromatisch.  
Substanzen im — *C. Preusse* 687*a*;  
zur Geschichte der Oxydationen *M.  
Neucki* 272*a*.
- Thieröl**, Darst. von *α*- u. *β*-Homo-  
pyrrol aus — *G. L. Cician* 1054*a*.
- Thiocarbanilid**, Uebf. in Carbonyl-  
thiocarbanilid dch. Chlorkohlenoxyd  
*W. Will* 1486*a*; in Diphenylhydro-  
thiohydantoin *ders.* 1490*a*; Einw.  
auf Jodmethyl *ders.* 1489*a*; auf  
Glycolchlorhydrin *ders.* 1491*a*; auf  
Propylenbromid *ders.* 1492*a*; von  
Jodäthyl und Bromäthyl *B. Rathke*  
1776*b*.
- Thiocarbonat**, Darst. des Kalium-  
salzes *M. Vincent* 1397*a*.
- Thiocarbotoluidid**, Uebf. in Car-  
bonylthiocarbotoluidid durch Chlor-  
kohlenoxyd *W. Will* 1487*a*; Einw.  
auf Aethylenbromid *ders.* 1492*a*.
- Thiocholestophan**, s. a. Dimethyl-  
thioparabansäure.
- Thiochromsäure Natriumsalz**,  
Entstehung, Eig. *M. Gröger* 1396*a*.
- Thioglycolsäure**, Bleisalz (Zus.) *C.  
Liebermann* u. *A. Lange* 1265*a*.
- Thioharnstoff**, Verh. geg. Kupfer-  
chlorid *B. Rathke* 1779*b*.
- Thioparabansäure**, Nachweis *R.  
Andreasch* 1452*a*.

- Thio-*i*-phtalsäure, Entsteh., Eig. *R. D. Coale* u. *J. Remsen* 2278*b*.
- Thioschwefelsaures Trimethylsulfid, Entst., Eig. *A. Crum-Brown* u. *A. Blaikie* 1400*a*.
- Thiotri-thiazylchlorid, —nitrat u. —sulfat, Entst., Eig. *E. Demarçay* 253*a*.
- i*-Thiurothan, Entst. aus Sulfocyanäthyl dch. Salzsäure u. abs. Alkohol *A. Pinner* 1083*a*.
- Thonerde, Best. neben Eisenoxyd *E. Donath* 546*a*; Best. mit Hilfe von Kalium- od. Ammoniumoxalat *M. A. v. Reis* 1176*a*; Trennung von Eisen auf elektrolytischem Wege *A. Classen* u. *M. A. v. Reis* 1632*b*; Best. neben Eisen- und Chromoxyd *A. Carnot* 2296*b*; Erkennung dch. Mikroskop *H. Reinsch* 2327*b*; Trennung von Eisen u. Mangan *A. Classen* 2775*b*; von Eisen, Mangan u. Phosphorsäure *ders.* 2776*b*; von Eisen, Mangan u. Chrom *ders.* 2778*b*; von Eisen u. Beryllerde *ders.* 2782*b*.
- Thonerdehydrat, Verb. m. Baryt *E. Beckmann* 2151*b*.
- Thymochinon, Einw. von Methylamin *Wülfig* u. *Zincke* 93*a*.
- Thymochinonchlorimid, Entsteh. aus Amidothymol dch. Chlorkalk, Eig., Ueberf. in Chloramidothymol, Chlorthymochinone *M. Andresen* 533*a*.
- Thymol, Verh. gegen Reagentien *E. Hirschsohn* 2306*b*; natürl., Uebf. in Benzylthymol u. Dibenzylthymol *G. Mazzara* 2834*b*; Untersuchungen z. Zwecke der Synthese des — *E. Paternó* u. *F. Canzoneri* 1288*a*.
- $\alpha$ -Thymolsulfosäure, Ueberf. in Farbstoffe dch. Diazokörper *J. H. Stebbins* 2793*b*.
- Tiegel, tubulirt zur Best. flüchtiger Verbrennungsprodukte *F. A. Goach* 283*a*.
- Titan, Best. in Roheisen und Stahl *N. Dronen* u. *P. W. Schimer* 279*a*.
- Titandeciwolframsäure, Const., Entst. *R. Lecarme* u. *D. Klein* 2061*b*.
- Titanduoeciwolframsäure, Const., Entst., *ders.* 2061*b*.
- Titantetrachlorid, Doppelverbdg. mit Benzoylchlorid, Entsteh., Eig., *A. Bertrand* 108*a*.
- Titer, veränderl. —werthe *K. Brookmann* 2301*b*.
- Titersubstanz für Normalalkalien (saures weinsaures Kalium) *H. Bornträger* 2311*b*.
- Titirflüssigkeit, s. Maassflüssigkeit.
- Todtes Meer, Wasseranalyse *H. Fleck* 1582*a*.
- o*-Toluchinolin, Entst., Eig. *Z. H. Skraup* 1003*a*.
- p*-Toluchinolin, Entst., Eig. *ders.* 1004*a*.
- Toluchinon, Entst. aus gelber Carbonsäure *E. Carstanjen* 1404*a*.
- Toluhydrochinon, Uebf. in Homooxysalicylsäure *C. Brunner* 2246*b*.
- o*-Toluidin, Uebf. in Amidomercaptane *C. Hess* 492*a*; Uebf. in Dinitro-*o*-kresol *E. Nölting* u. *E. Salis* 987*a*; Verh. gegen Wasserstoffhyperoxyd *A. R. Leeds* 1383*a*; Uebf. in Azotoluol durch Oxydation *J. Kissel* 1403*a*; Einw. auf  $\beta$ -Naphthochinon *T. Zincke* 1494*a*; (chlorhydrat), Uebf. in kohlen-saures *o*-Tolylguanidin dch. Cyanamid *E. Erlenmeyer* 1869*b*.
- m*-Toluidin, Darstell. aus *m*-Nitrobenzylchlorid *C. Widmann* 2583*b*.
- p*-Toluidin, Uebf. in *p*-Amidotoluol-*o*-sulfhydrat u. *p*-Amidotoluol-*m*-sulfhydrat *C. Hess* 492*a*; Uebf. in Diglycol-*p*-tolylamidsäure dch. Chlor-essigsäure *P. J. Meyer* 1323*a*; Uebf. in *p*-Azotoluol durch Wasserstoffhyperoxyd *A. R. Leeds* 1383*a*; Einwirk. auf  $\beta$ -Naphthochinon *T. Zincke* 1494*a*; Oxydation *Barsilowsky* 2073*b*; Entst. aus *p*-Kresol durch Chlorzinkammoniak *V. Merz* u. *W. Weith* 2345*b*.

- p*-Toluidinplatin cyanür, Eig., *R. Scholz* 514a.
- Toluol, Leuchtkraft *Knublauch* 240a; Uebf. in Ditolyläthylen dch. Aethylendibromid und Aluminiumbromid *C. Friedel* und *M. Balsohn* 363a; Uebf. in Dioxybenzoësäure u. *o*-Nitrotoluol dch. Untersalpetersäure u. Dinitroorcin *A. R. Leeds* 482a; Uebf. in Benzaldehyd u. Phenose durch Elektrolyse *A. Renard* 1206a; Uebf. in  $\alpha$ -Ditolypropionsäure dch. Schwefelsäure *C. Böttiger* 1596b; Uebf. in Methyldeoxybenzoïn dch. Phenylacetylchlorid und Aluminiumchlorid *W. Mann* 1646a; Uebf. in Toluylcarbonsäure durch Chloroxalsäureamyläther u. Aluminiumchlorid *L. Roser* 1750b; Methylierung zu *p*-, *o*- u. *m*-Xylol durch Chloraluminiumreaktion *O. Jacobsen* 2625b.
- $\alpha$ -Toluoldisulfosäure, Ueberf. in Benzoëdisulfaminsäure, Benzoësulfimid u. Benzoëdisulfosäure *C. Fahlberg* 1205a.
- p*-Toluolsulfonacetsäure; Entst. aus *p*-Toluolsulfinsäure durch Chloressigsäure, Eig., Silbersalz *S. Gabriel* 834a.
- Toluol-*p*-sulfosäure, Ueberf. in *o*-Amidotoluolsulfhydrat *C. Hess* 490a.
- Toluoltrisulfosäure, Entst. aus  $\alpha$ -toluoldisulfonsaurem Kali dch. Chlorsulfonsäure, Eig., Salze, Chlorid, Amid, *P. Claesson* 307a.
- Toluylbenzoësäure, Entstehung *C. Friedel* u. *J. M. Krafts* 1207a.
- p*-Toluyl-*o*-benzoësäure, Entst., Eig., Salze, Aether *dies.* 1207a.
- p*-Toluylbenzylcarbinol, Entsteh. aus *p*-Methyldeoxybenzoïn, Eig., Ueberf. in Methylstilben *W. Mann* 1646b.
- p*-Toluylbenzylketon, Entst., Eig. *ders.* 1646b.
- p*-Toluylbenzylmethan, Entst. aus *p*-Methyldeoxybenzoïn dch. Redukt., Eig. *ders.* 1646b.
- p*-Toluylcarbonsäure, Entst. aus Toluol, Chloroxalsäureamyläther und Aluminiumchlorid, Eig., Baryum-Silbersalz, Ueberf. in *p*-Toluylsäure *L. Roser* 1750b.
- $\alpha$ -*o*-Toluylchinin, Entsteh., Anal., Platinsalz *A. Claus* u. *C. Bottler* 80a.
- $\alpha$ -*p*-Toluylchinin, Entst., Anal., Platinsalz *dies.* 80a.
- $\beta$ -*o*-Toluylchinin, Entst., Anal., Platinsalz *dies.* 80a.
- $\beta$ -*p*-Toluylchinin, Entsteh., Anal., Platinsalz *dies.* 80a.
- Toluylendiamin, Verh. z. Helicin *H. Schiff* 2561b.
- o*-*p*-Toluylendiamin, Uebf. in Dibenzoyltoluylendiamin, Triamidotoluol *S. Ruhemann* 2656b.
- o*-Toluylguanidin (Kohlensaures), Entst. aus *o*-Toluidinchlorhydrat dch. Cyanamid *E. Erlenmeyer* 1869b.
- p*-Tolyl- $\alpha$ -naphthylamin, Entst. aus Naphthol u. Chlorcalcium-*p*-toluidin *V. Merz* u. *W. Weith* 2344b.
- Toluylpyrrol, Entst. aus schleimsaurem *p*-Toluidin durch trockene Destillation *L. Lichtenstein* 933a; Acetylderivat *ders.* 934a.
- m*-Toluylsäure, Entst. aus Theerxylol, Schmp., Eig., Salze, Brom-, Nitro-, Amido- u. Sulfoderivate *O. Jacobsen* 2347b.
- p*-Toluylsäure, Entst. aus Cymol dch. Untersalpetersäure *A. R. Leeds* 484a.
- m*-Toluylsulfaminsäure, Uebf. in Thio-*i*-phtalsäure *R. D. Coale* und *J. Remsen* 2278b.
- Topas, Kohlensäure in den Libellen des — *A. A. Julien* 2411b.
- Torf des Sommethal, Analyse und chemische Constitut. *C. F. Guignet* 120a.
- Toxikologische Untersuch., Verh. der Gallensäuren bei — *A. Casali* 2706b.
- Transpiration v. Dämpfen *L. Meyer* u. *O. Schumann* 593a.

- Traubensäure, Entsteh. aus Weinsäure *ders.* 2689*b*.
- Traubenzucker, Vorkommen in d. todtstarren Leber *E. Külz* 367*a*; durch Kaliumhydrat entstehende reducirende Substanz *A. Emmerling* 1005*a*; Verh. zu fuchsinschweflige Säure (keine Färbung) *J. Schmidt* 1850*b*; spec. Gewicht, Reduktionsvermögen, optisches Verhalten der wässerigen -lösungen *F. Salomon* 2710*b*.
- Trehalose, Beziehung zu Saccharin *Berthelot* 851*a*.
- Triacetylbenzolpyrogallolphthalen, Entst., Eig., Anal. v. *Pechmann* 1862*b*.
- Triacetylcoerulein Entstehung *K. Buschka* 1329*a*.
- Triacetyldesoxyalizarin, Entst., Eig., Anal. *H. Roemer* 1263*a*.
- Triacetylgalangin, Entst., Eig. *E. Jahns* 2808*b*.
- Triäthylalkamin, Entst. aus Diäthylamin dch. Äthylenchlorhydrin, Eig., Anal., Salze, Uebf. in Triäthyleinnamylalkamein *A. Ladenburg* 1878*b*.
- Triäthylallylammoniumbromid, Entst. aus Triäthylamin dch. Allylbromid, Verh. bei Erhitzen *E. Rebooul* 1714*b*.
- Triäthylamin, Verh. gegen Brompropylene, Uebf. in Triäthylallylammoniumbromid durch Allylbromid *ders.* 1714*b*; Einw. auf Acetylon-dibromid *R. T. Plimpton* 1813*b*; auf *i*-Propyljodid, Uebf. in Trimethylcarbinoläthyläther dch. tertiäres Butylbromid *E. Rebooul* 2240*b*; Uebf. in Oxallyltriäthylammoniumchlorid durch Epichlorhydrin *ders.* 2269*b*.
- Triäthylammoniumplatincyanür, Eig. *R. Scholz* 514*a*.
- Triäthylbenzol, Oxydation zu Trimessinsäure *C. Friedel* u. *M. Balsohn* 109*a*.
- Triäthyleinnamylalkamein, Entstehung aus Triäthylalkamin durch Zimmtsäure und Salzsäure, Pikrat (Anal.) *A. Ladenburg* 1879*b*.
- Triäthylmekonsäureäther, Entst., Eig. *H. Ost* 1408*a*.
- Triäthyloxamid, Entst. aus Diäthyloxamethan durch Äthylamin, Eig., Anal., Verh. geg. Phosphor-pentachlorid *O. Wallach* 741*a*.
- Triäthylthioharnstoff, Entst. aus Äthylsenföhl durch Diäthylamin, Eig., Anal., Uebf. in Tetraäthylthioharnstoff *M. Grodzki* 2754*b*.
- Triamidoazobenzol, Absorptionsspektrum *J. Landauer* 392*a*.
- Triamidotoluol, Entst. aus Nitrotoluyldiamin, Eig., Anal. *S. Ruhemann* 2657*b*.
- o*-Tribenzoylenbenzol, Entst. aus Phtalsäureanhydrid durch Malonsäureäthyläther und Natriumacetat, Eig., Anal. *S. Gabriel* 925*a*; aus Phtalsäureanhydrid durch Acotessigäther u. Natriumacetat, Ident. *ders.* 926*a*.
- Tribromacrylsäure, Salze *H. B. Hill* u. *C. F. Mabery* 1682*b*, *H. Hill* 2274*b*.
- Tribromanthracen, Uebf. in Dinitrobromanthrachinon, Nitrodibromanthrachinon *A. Claus* u. *C. Diernfellner* 1335*a*; Verh. gegen rauch. Salpetersäure *A. Claus* u. *A. Hertel* 980*a*.
- Tribrombenzol, Verh. geg. Schwefelsäure *J. Herzig* 1205*a*.
- Tribrombrenztraubensäure, Verh. geg. aromatische Kohlenwasserstoffe behufs Condensation *C. Böttinger* 1240*a*.
- Tribrombuttersäure, 2. isomere, Entst., Eig. *A. Michael* u. *M. Norton* 1202*a*.
- Tribromchinon, Entst., Eig. *E. Sarauw* 2584*b*.
- Tribromguajacol, Entst. aus Guajacol (aus Holztheeröl), Eig., Anal. *F. Tiemann* u. *P. Koppe* 2017*b*.

- Tribromhydrochinon**, Entst., Eig. *E. Sarauw* 2584 *b*.
- Tribrompropionsäure**, Entsteh., Eig., Salze, Uebf. in Dibromacrylsäure *J. Mauthner* u. *W. Suida* 996 *a*; Entst., Schmp. *A. Michael* u. *M. Norton* 1202 *a*; Uebf. in Dibromacrylsäure *H. B. Hill* u. *C. W. Andrews* 1676 *a*.
- Tribromresorcin**, Entst. aus Benzolresorcinphthalin, Eig., Schmp. *v. Pechmann* 1861 *b*.
- Tribromumbelliferon**, Entst., Eig., Anal. *E. Posen* 2746 *b*.
- Tri-*i*-butylidendiimin**, Entst. aus *i*-Butylaldehyd u. Ammoniak, Eig., Verh. geg. Säuren, Addition von Cyanwasserstoff, Verh. beim Erh. *A. Lipp* 1747 *b*.
- Tri-*i*-butylidendiimidodinitril**, Entst., Chlorhydrat, Uebf. in Amid-*i*-valeronitril *ders.* 1748 *b*.
- Tricarballysäure**, Entsteh. aus Chlor-*i*-crotonsäureester dch. Cyankalium, Anal. *A. Claus* u. *G. Lischke* 1089 *a*.
- Trichloracetylchlorid**, Uebf. in Pentamethyläthol durch Zinkmethyl *J. Bogomolez* 2066 *b*.
- Trichloräthylalkohol**, Entst., Eig. *K. Garzarolli-Thurnlackh* 2826 *b*.
- Trichloräthylglycolsäure**, Entst., Eig., Salze *dies.* 2826 *b*.
- Trichloramidophenol**, Entst. aus *p*-Amidophenol *R. Schmitt* und *M. Andresen* 1405 *a*.
- Trichlorchinon**, Entst. aus *p*-Amidophenol *dies.* 1404 *a*; Einw. auf Dimethylanilin *H. Wichelhaus* 1952 *b*.
- Trichlorchinonchlorimid**, Entst. aus *p*-Amidophenol, Uebf. in Farbstoff (grün) *R. Schmitt* u. *M. Andresen* 1405 *a*.
- Trichloressigsäure**, Silbersalz, Verh. bei Erhitzen mit Wasser u. bei trockener Destillation *H. Beckurts* u. *R. Otto* 588 *a*; Anwendung zum Nachweis des Eiweiss im Harn *A. Raabe* 2312 *b*.
- Trichlorpropan**, Entst. aus Acrolein durch Phosphorpentachlorid *P. von Romburgh* 1400 *a*.
- Trichlor-*i*-propylalkohol**, Entst., Eig. *K. Garzarolli-Thurnlackh* 2826 *b*.
- Trichlorstrychnin**, Entst., Eig. *C. Richet* u. *G. Boucharlat* 111 *a*.
- Trigonsäure**, Verh. *J. Herzig* 2239 *b*.
- Trihydrochlorstrychnin**, Entst., Eig. *C. Richet* u. *G. Boucharlat* 111 *a*.
- Trimesinsulfaminsäure**, Entsteh. *O. Jacobsen* 679 *a*; Salze, Uebf. in Oxytrimesinsäure *ders.* 681 *a*.
- Trimethylamin**, Verh. geg. Aethylidenbromid u. unsymm. Propylenbromid, Uebf. in Hexamethyltrimethylenbromid durch Trimethylenbromid *C. F. Roth* 1351 *a*; Einw. auf Acetylenbromid *R. T. Plimpton* 1812 *b*.
- Trimethylanisylammoniumjodid**, Krystallisat. *O. Mühlhäuser* 1569 *a*.
- Trimethylcarbinol**, Uebf. in Nitrobutylen dch. Salpetersäure *L. Haintinger* 1399 *a*; Verhalten zu fuchsinschweflige Säure (keine Färbung) *J. Schmidt* 1851 *b*.
- Trimethylcarbinoläthyläther**, Entsteh. aus tertiärem Butylbromid dch. Triäthylamin *E. Reboul* 2240 *b*.
- Trimethylen**, Entstehung aus Trimethylenbromid *A. Freund* 2270 *b*.
- Trimethylenalkohol**, Entsteh. aus Glycerin dch. Gärung *ders.* 2270 *b*.
- Trimethylphenylammoniumhydroxyd**, Entsteh. aus Anilin, Jodmethyl mit Aetzkali u. Behandlung mit Bleisulfat *A. Paclnow* 2074 *b*.
- Trimethylpyrrol**, Isolirung aus animalischem Theer, Eig., Anal. Platinsalz *G. L. Ciamician* u. *M. Dennstedt* 1338 *a*.
- Trimethylsulfin**, Salze, Eig., Entst. *A. Crum-Brown* u. *A. Blaikie* 1400 *a*.

- Trinkwasser, Wirkung des Kaliumpermanganat auf — bei verschied. Temperaturen *Wigner und Harland* 1015a; Best. des Gehalts an festen Stoffen *E. J. Mills* 2423b.
- Trinitrobenzyl-*o*-cresyläther, Entsteh., Schmp., Uebf. in *p*-Nitrobenzylalkohol u. Dinitrotoluidin *W. Stüdel* 899a.
- Trinitrobenzylphenyläther, Entstehung, Ueberf. in *p*-Nitrobenzylalkohol und  $\alpha$ -Dinitroanilin, Schmp. *ders.* 899a.
- Trinitro-*m-i*-cymol, Entst., Eig. *W. Kelbe* 2829b.
- Trinitro-*m*-kresol, Entst. aus *m*-Kresol, Ident. *E. Nötling* u. *E. Salis* 987a.
- Trinitro- $\alpha$ -naphthylmethyläther, Entst., Schmp., Uebf. in Trinitro- $\alpha$ -naphthylamin *W. Stüdel* 900a.
- Trinitro- $\beta$ -naphthylmethyläther, Entst., Schmp., Uebf. in Trinitro- $\beta$ -naphthylamin *ders.* 900a.
- Trinitro- $\alpha$ -naphthyläthyläther, Entst., Schmp., Uebf. in Trinitro- $\beta$ -naphthylamin *ders.* 900a.
- Trinitro- $\beta$ -naphthyläthyläther, Entst., Schmp., Uebf. in Trinitro- $\beta$ -naphthylamin *ders.* 900a.
- Trinitro- $\alpha$ -naphthylamin, Entst. aus Trinitro- $\alpha$ -naphthylmethyläther, Eig. *ders.* 901a.
- Trinitro- $\beta$ -naphthylamin, Entst. aus Trinitro- $\beta$ -naphthylmethyl- und Äthyläther, Eig. *ders.* 901a.
- Trinitroumbelliferon, Entst., Eig. *E. Posen* 2747b.
- Trioxymaleinsäure (Tanatar), Ident. mit inaktiver Weinsäure *A. Kekulé* u. *R. Anschütz* 713u.
- Trioxytriphenylmethancarbonsäure, Entst. aus Benzolpyrogallolphtalein dch. Reduktion, Eig., Uebf. in Oxanthranol *v. Pechmann* 1865b.
- Triphenyläthylharnstoff, Entst. aus Phenyläthylharnstoffchlorid dch. Diphenylamin, Ident. *F. Kaufmann* 2185b.
- Triphenylcarbinol, Kryst. *E. u. O. Fischer* 1943b; Entst. aus Triphenylbrommethan *dies.* 1944b.
- Triphenylguanidin, Uebf. in substituierte Harnstoffe dch. Carbonylchlorid *W. Michter* u. *E. Keller* 2181b.
- Triphenylbrommethan, Entsteh. aus Triphenylmethan, Ueberf. in Carbinol und in Diphenylphenylmethan *E. u. O. Fischer* 1943b.
- Triphenylmethan, Darst. *A. Zagneni* 1402a; Darst. *H. Schwarz* 1516a; Entst. aus Benzol, Chloroform u. Aluminiumchlorid *E. u. O. Fischer* 1942b; Verbindg. mit Benzol; Bromid; Siedep. *dies.* 1943b.
- Tripolith, Quantitative Best., Härteuntersuchung *Th. Petersen* 2361b.
- Tripropylsilicool, Entst. aus Siliciumtripropylbromid dch. Ammoniak *C. Pape* 1875b; aus Silicotripropyl-essigäther durch Natriumcarbonat *ders.* 1875b.
- Tri-*p*-tolylentriamin, aus *p*-Toluidin dch. Oxydation, Eig. *Barsilowsky* 2073b.
- Trockenapparate, Verbesserungen *E. Seelig* 1814b.
- Tropäolin, Verwend. zum Nachweise freier Mineralsäuren oder saurer Sulfate in Essig, Wein u. s. w. *Heumann* 286a.
- Tropasäure, Synthese aus Acetophenon *A. Spiegel* 235a; Const. *ders.* 238a; Entst. aus Chlorhydratropasäure *G. Merling* 2585b.
- Tropidin, Entst. aus Tropin dach Schwefelsäure *A. Ladenburg* 2130b; Uebf. in Methyltropidiniodid *ders.* 2130b.
- Tropilen, Entst. aus Dimethyltropin, Uebf. in  $\beta$ -Methyltropin dch. Dimethylamin *ders.* 2403b; Entst. aus Dimethyltropin u. aus Methyltropin *ders.* 2403b; Uebf. in  $\beta$ -Methyltropin dch. Dimethylamin *ders.* 2404b.

- Tropiliden, Entsteh. aus Dimethyltropin *ders.* 2403*b*.
- Tropin, Uebf. in Hydrotropinjodür *ders.* 227*a*; Uebf. in Methyltropinjodid u. in Methyltropin *G. Merling* 1829*b*; *Const. ders.* 1832*b*; Uebf. in Methyltropin *A. Ladenburg* 2127*b*; *Const. ders.* 2131*b*; Geschichte des — *K. Kraut* 2674*b*.
- m*-Tropin, Entst. aus Hydrotropinjodür, *Eig., Anal. A. Ladenburg* 228*a*.
- Trypton, Verh. geg. Blut u. Lymphe *Fano* 2698*b*.
- U.**
- Ueberchlorsäure, Kryst., *Eig., Wärme bei Lösung in Wasser, -Neutralisation Berthelot* 2222*b*; Kaliumsalz, Bildungswärme *ders. u. Vieille* 2224*b*.
- Uebermangansäure, Silbers., Verhalten gegen Chlor *J. Krutwig* 306*a*; Kaliumsalz, Uebf. in Mangansuperoxyd dch. Unterchlorsäure *E. Fürst* 504*a*; Kaliumsalz, Anwendg. in d. Maassanalyse *C. Zimmermann* 779*a*; Kaliumsalz, Gegenmittel geg. Schlangengift *Lacerda* 2293*b*.
- Ubersalpetersäure, Entst. *F. Hautejeuille u. J. Chappuis* 357*a*; Mittelglied zur Salpeterbildg. a. Ozon u. Stickstoff *dies.* 508*a*.
- Ultramarin, *Const. H. Endemann* 1561*a*.
- Umbelliferon, Entst. aus Acetumbelliferon, Uebf. in Umbellsäure, Tribrom- u. Trinitroumbelliferon *E. Posen* 2744*b*.
- Umbellsäure, Entst. aus Umbelliferon, *Eig. ders.* 2745*b*.
- Ungesättigte Säuren, Untersuch. über — *R. Fittig* 517*a*.
- Unterchlorsäure, Siedepunkt *G. Schachert* 503*a*; Einw. auf übermangansaures Kalium *E. Fürst* 504*a*; Einw. auf Aethylen *ders.* 504*a*.
- Unterphosphorigsaures Platinoxydul, Entst., *Eig. R. Engel* 254*a*.
- Untersalpetersäure, Einwirk. auf Toluol, Xylol, Phenol, Anthracen, Anilin, *o*-Toluidin, Xylidin u. Kresol *A. R. Leeds* 482*a*.
- Unterschweifligsaures Natron, Zusammensetzg. *A. Bernthsen* 438*a*.
- Unterschweifligsaures Trimethylsulfid, Entst., *Eig. A. Crumb-Brown u. A. Blaikie* 1400*a*.
- Uramil, Uebf. in Bromamidobarbitursäure dch. Brom *E. Mulder* 1060*a*.
- Uran, Salze der Chlor- u. Dichloressigs., Bromessigs. *Clarke u. Owens* 35*a*; Atomgewicht *C. Zimmermann* 1935*b*.
- Uranoxydul, Verhalten gegen Reagentien *C. Zimmermann* 440*a*; 1937*b*.
- Uransäure, Salze des Kalium, Natrium u. Lithium, Entst., *Anal., Eig. ders.* 440*a*; 1937*b*.
- Uransulfat, Erkennung dch. Mikroskop *H. Reinsch* 2331*b*.
- Urantetrabromid, Darst. a. Uranoxyduloxyd dch. Brom *C. Zimmermann* 1935*b*; *Anal., Dampfd. ders.* 1936*b*.
- Urantetrachlorid, *Anal., Dampfdichte ders.* 1938*b*.
- Urethan, Uebf. in Dichloräthylidurethan *W. Schmid* 2269*b*.
- Urobutylchloralsäure, Entst. aus Butylchloralhydrat dch. den Organismus, Natriumsalz *E. Kütz* 2291*b*.
- Urochloralsäure, Entst. aus Chloralhydrat dch. den Organismus *ders.* 2291*b*.
- Usninsäure, Darst. aus *Usnea barbata*, *Eig., Uebf. in Usnolinsäure J. Stenhouse u. C. Groves* 1718*b*.
- Usnolinsäure, Entst. aus Usninsäure durch Schwefelsäure *dies.* 1719*b*.
- Uvitoninsäure, Uebf. in Picolincarbonsäure u. Pyridindicarbonsäure *C. Böttlinger* 67*a*.



- Uvitinsulfaminsäure, Entst., Eig., Salze *O. Jacobsen* 679a; Entst. aus Mesitylensulfamid und Mesitylsulfimid dch. Oxydation *L. Hall* u. *J. Remsen* 1204a.
- Uvitinsulfosäure, Salze, Uebf. in Oxysäure *O. Jacobsen* 680a.
- V.**
- Valeral, Uebf. in Leucin *N. Ijubavinin* 1401a.
- i-Valeraldehyd, Verh. zu fuchsin-schweflige Säure (violettrote Färbung) *J. Schmidt* 1849b.
- norm-Valeriansäure, Entst. dch. Gährung von milchsaurem Kalk, Baryumsalz, Calciumsalz, Aethyläther *A. Fitz* 1084a.; Entst. aus Lävulinsäure durch Jodwasserstoffsäure *E. A. Kehler* u. *B. Tollens* 676a.
- i-Valeriansäure, Oxydation mit Salpetersäure zu Methyloxybernsteinsäure *J. Brecht* 1782b.
- Valerolacton, Entst. aus Lävulinsäure, Const. *L. Wolff* 2260b; Entsteh. aus Bromvaleriansäure, Eig. *A. Messerschmidt* 2260b.
- Valerylen, Uebf. in Keton durch Wasser und Bromquecksilber *M. Kutscheroff* 1541a.
- Valerylenbromür, Verh. zu Trimethylamin *A. Ladenburg* 231a.
- Valerylen-trimethylaminbromür, Uebf. in Jodobromür u. Bromochlorür *A. Ladenburg* 1343a.
- Vanadin, Vork. in käuflichem Aetznatron *E. Donath* 1397a; Trennung von Eisen *A. Classen* 2783b.
- Vanadinsäure, Reduktion a. nassem Wege *C. Rammelsberg* 989a; Bleikupfersalz, Vorkommen, Analyse *F. Pisani* 1561a.
- Vanadiumdisulfid, Entst., Eig. *T. Bayley* 248a; Entst., Eig., Uebf. in Vanadiumdisulfid *ders.* 247a.
- Vanillin, Entst. aus rohem Methylhydrochinon durch Chloroform und Natron *F. Tiemann* u. *W. H. M. Müller* 1991b; Entst. aus Guajacol dch. Chloroform (aus Holztheer), Trennung von  $\beta$ -m-Methoxysalicylaldehyd; Anal., Siedep., Verh. geg. Eisenchlorid *F. Tiemann* u. *P. Koppe* 2020b u. 2023b.
- i-Vanillindehyd, Entst. aus Hesperetinsäure *F. Tiemann* u. *W. Will* 968a.
- Vanillinsäure, zwei neue isomere, s.  $\alpha$ -Methylresorcinameisensäure u.  $\alpha$ -Methylhydrochinonameisensäure.
- i-Vanillinsäure, Entst. a. Acethesperetinsäure dch. Kaliumpermanganat, Ident. *F. Tiemann* u. *W. Will* 963a.
- Varoch, Verarbeitung auf Jodkalium *E. Allary* und *J. Pellieux* 107a; Asche, Jodbestimmung *ders.* 372a.
- Veratrinsäure, s. a. Veratrumsäure.
- Veratrumsäure, Entst. aus Methylhesperetinsäure dch. Kaliumpermanganat *F. Tiemann* u. *W. Will* 962a.
- Verbandmittel, Untersuch. *Geissler* 2305b.
- Verbrennungsröhren, Asbeststöpsel für — *J. T. White* 2295b.
- Verdampfung ohne Schmelzung *L. Meyer* 718a.
- Vergiftung, Nachweis v. Blei, Silber u. Quecksilber bei — *V. Lehmann* 2847b.
- Viburnum prunifolium, Isolierung von Viburnin aus den Wurzeln von — *H. Allen* 1112a.
- Viburnin, Isolierung aus Viburnum prunifoliumwurzeln *ders.*
- Vicin, Darst. aus Wickenschrot, Eig., Ueberf. in Divicin *H. Ritthausen* 2284b.
- Viridin, Entsteh. aus Diphenylamin dch. Benzylchlorid u. Arsensäure, Eig. *R. Meldola* 1385a.
- Vorlesungsversuche, Darstell. v. Bromwasserstoff *A. Harding* 2085b; Gewichtsveränderung der Körper b. chemischen Processen *M. Rosenfeld*



2102*b*; Verbrennung von Ammoniak in Sauerstoff *ders.* 2103*b*; Synthese des Wassers *ders.* 2104*b*.

Volumen, spezifisches, der Oxyde *B. Brauner* u. *J. L. Watts* 48*a*; von Verbindungen der Benzol-, Naphthalin-, Anthracen- u. Phenanthrenreihe *W. Ramsay* 1191*a*; gemischter Flüssigkeiten *F. D. Brown* 1389*a*; Aenderung des -- beim Schmelzen von Blei, Wismuth, Zink, Cadmium, Antimon, Eisen, Kupfer *F. Nies* u. *A. Winkelmann* 1558*a*.

Volumenconstitution fester Verbindungen, wenn diejenige d. nämlichen Körper im flüssigen Zustande bekannt ist *H. Schröder* 2516*b*.

### W.

Wärme bei Bildung des Magneteisenoxyd *Berthelot* 498*a*; b. Verbrennung des Benzols und Dipropargyls *J. Thomsen* 500*a*; bei Verbrennung d. Kohlenwasserstoffe, Berechnung *ders.* 500*a*; bei Verbrennung des Aethans *ders.* 501*a*; bei Verbrennung und Bildung des Diazobenzolnitrats *Berthelot* und *Vielle* 1388*a*; bei Verbrennung von Allyldimethylcarbinol, Allyldipropylcarbinol, Menthol, Di-allylmethylcarbinol, Valeraldehyd *W. Louguinine* 1098*a*; bei Verbrennung von Capronsäure, Caprylalkohol, Trimethylcarbinol, Pinakon *ders.* 1098*a*; bei Verbrennung des Ameisensäuremethyl- u. Ameisensäureäthyläthers und d. Ameisensäure *Berthelot* und *Ogier* 1099*a*; bei Bildung des Di-allyl, Methylenchlorid, Aethylidenchlorid u. Aldehyd *dies.* 1100*a*; bei Verdampfung des Schwefeltrioxyd *Berthelot* 1279*a*; bei Bildung des Chloralalkoholats aus Chloral und Alkohol *ders.* 1387*a*; b. Zersetzung u. Bildung des Schwefelstickstoffs *ders.* 1558; bei Lösung von Cyannatrium u. Cyanbaryum in Wasser *Joannis*

1558*a*; bei Verbrennung u. Bildung verschied. Kohlenstoffverbindungen *Berthelot* 1554*a*; bei Bildung von Calciumoxychlorid *André* 1702*b*; bei Lösung v. Calcium-, Strontium- u. Zinkeyanid in Wasser *Joannis* 1702*b*; bei Verbrennung d. Aethylenoxyds *Berthelot* 2219*b*; b. Bildung der Explosionsstoffe *Sarrau* 2220*b*; bei Lösung der Ueberchlorsäure in Wasser *Berthelot* 2222*b*; bei Neutralisation der Ueberchlorsäure *ders.* 2222*b*; bei Bildung von Explosionsstoffen *Sarrau* u. *Vielle* 2223*b*; bei Bildung des überchlorsauren Kali *Berthelot* u. *Vielle* 2224*b*; bei Bild. der Cyanüre von Blei, Cadmium u. Quecksilber *Joannis* 2224*b*; b. Bild. v. Glycolchlorhydrin *Berthelot* 2219*b*; bei Bild. des Wassers *A. Schuller* 2679*b*; b. Verbrennung d. Eiweisskörper u. der Peptone *B. Danilewsky* 2696*b*; spezifische u. Verdünnungswärme der Ueberchlorsäure *Berthelot* 2224*b*; b. Bildung der Bromüre u. Jodüre des Phosphors *J. Ogier* 500*a*; b. Bildung d. Oxyde d. Schwefels *ders.* 1277*a*; b. Zersetzung des Alkamits *Berthelot* 1277*a*; b. Lösen von Baryum- und Strontiumoxychlorid *André* 2043*b*; bei Bildung von Haloidsalzen im Vergleich mit d. hierbei eintretenden Contraction *W. Müller-Erzbach* 2043*b*; beim Auflösen von basisch kohlen-saurem Kalk in Salpetersäure *F. M. Raoult* 2059*b*.

Wärmecapazität flüssiger organisch. Verbindungen und deren Beziehung zum Molekulargew. *M. A. von Reis* 2042*b*; von Chlorverbindungen des Eisens *P. Sabatier* 2043*b*; Apparat zur Best. der -- fester u. flüssiger Körper *J. W. Mallet* 1014*a*.

Wärmetheorie, Anwendung des zweiten Hauptsatzes der -- auf chem. Erscheinungen *A. Horstmann* 1242*a*.

- Waizenmehl**, ungeniessbar dch. Anwesenheit freier Fettsäure *C. Bernbeck* 1581 a;
- Wasser** eines Quells v. Neu-Britannien, Untersuchung *A. Liversidge* 283 a; natürl., Sauerstoffgehalt verglichen m. ihrem Gehalte an organisch. Substanz *T. Weyl* u. *X. Zeidler* 374 a; Synthese als Vorlesungsexperiment *W. G. Myster* 1121 a; Best. des organisch. Kohlenstoffs und Stickstoffs zugleich mit Salpetersäure *M. W. Williams* 1218 a; Best. des Ammoniak bei —analysen *G. W. Watson* 1295 a; Zersetzbarkeit dch. Eisen *E. Ramann* 1433 a; Aufnahme von salpetriger Säure aus der Luft *R. Warrington* 1560 a; des todtten Meeres, Analyse *H. Fleck* 1582 a; Best. von Nitraten im Trink—*West-Knights* 1585 a; *Perkins* 1586 a; Synthese, Vorlesungsvors. *M. Rosenfeld* 2104 b; Eisencarbonat enthaltende — *J. Ville* 2237 b; Analyse *A. Wagner* 2300 b; Aufnahme dch. Salze u. Oxyde *C. F. Cross* 2324 b.
- Wasserdampf**, Spannkraft des — bei verschiedenen hygroskopischen Substanzen *W. Müller-Erzbach* 1093 a.
- Wasserstoff**, Gehalt im Eisen und Stahl *P. C. G. Müller* 6 a; Entwicklungs-Apparat für constanten Strom *C. Weigelt* 282 a; Dichte des — in flüssigem Zustande bei Gegenwart einer indiffer. Flüssigkeit *L. Cailletet* und *P. Hautefeuille* 1390 a; Verh. zu Stickstoff in Gegenwart von Platinschwamm *L. Wright* 2415 b.
- Wasserstoffhyperoxyd**, Reaktion. *Kingzett* 248 a; Bild. beim Ozonisiren der Luft dch. nassen Phosphor *A. R. Leeds* 975 a; Bemerk. zu der Abhandlung von *Kingzett* über — *E. Schöne* 1102 a; Best. *C. T. Kingzett* 1220 a; Verh. geg. Phenol, Naphtalin, Anthracen, Benzolsulfosäure, aromat. Amine *A. R. Leeds* 1382 a.
- Wasserstrahlluftpumpe**, Rückschlagventil *R. Otto* 119 a.
- Wein**, Einw. des Gipsens *R. Kayser* 282 a; Alkoholtafeln f. Analyse d. — *Hehner* 694 a; Untersuchung auf alkalische Erden *R. Kayser* 855 a; auf Campecheholz *A. Pizzi* 1217 a; spektroskopische Untersuch. auf Anilinfarben *J. Macagno* 1217 a; Gehalt verschiedener, —Sorten an Schwefelsäure *E. List* 1586 a, Erkennung d. rosanilinsulfosaur. Natrons *R. Kayser* 1587 a; Best. der freien Säuren im — ders. 2308 b; Best. der Essigsäure im — *C. H. Wolff* 2310 b; Best. des Trockenrückstandes im — *L. de Saint-Martin* 2314 b; maassanalytische Best. des Kali im — *R. Kayser* 2709 b; Best. des Zuckers im — *R. Ulbricht* 2709 b.
- Wingeist**, quant. Best. d. Fuselöls im — *H. Hager* 2305 b.
- Weinöl**, Isolirung von Aethylamyläther, Di-*i*-amylon, Aethylamylketon, Methylhoxyketon *E. Hartwig* 1408 a.
- Weinsäure**, Gährung, Uebf. in Bernsteinsäure *F. König* 211 a; Kalksalzgährung ders. 216 a; Uebf. in Brenztraubensäure dch. Kaliumhydrogensulfat *E. Erlenmeyer* 321 a; Reaktion *H. J. Fenton* 1008 a; Entst. aus Erythrit dch. Oxydation *S. Przybytek* 1202 a; Verh. bei Gährung *F. König* 1717 b; Titration *F. W. Clarke* 1727 b; Entst. aus Diamidobernsteinsäure dch. salpetrige Säure *Th. Lehrs* 1818 b; Uebergang in Traubensäure *A. Müller* 2689 b; Aether der rechtsdreh. — *G. Anschütz* 2789 b.
- Weinsäureäthyläther**, Einw. von Zinkäthyl *E. Mulder* u. *H. G. L. van der Meulen* 918 a.
- Weldonschlamm**, Zusammensetzung *J. Post* 2061 b; *C. Jexler* 506 a.
- Wickensamen**, Darst. von Vicin und Convicin aus — *R. Ritthausen* 2284 b.
- Wilhelmsquelle** d. Herzog-Ludolfsbades bei Gandersheim, Unters. *R. Otto* u. *H. Beckurts* 692 a.

- Winckler'sches Salz, Verh. zu Citratlösung *E. Erlenmeyer* 1869 *b*.
- Wismuth, käufl., Silbergehalt u. damit zusammenhängende Erscheinungen *R. Schneider* 249 *a*; silberhaltiges Vorh. bei Umkrystallisiren *C. Winkler* 840 *a*; Best. mit Hilfe von Kaliumod. Ammoniumoxalat *M. A. v. Reis* 1175 *a*; Best. auf elektrolytischem Wege *A. Classen* u. *M. A. v. Reis* 1626 *b*; Trennung von Kupfer, Cadmium u. Mangan *A. Classen* 2782 *b*.
- Wismuthfluoride, Entsteh., Eig., *M. P. Muir*, *G. B. Hofmeister* u. *C. E. Robbs* 360 *a*.
- Wismuthoxyd, als Aufschliessungsmittel für Silicate *W. Hempel* 2427 *b*.
- Wismuthpentoxyd, Entst. aus Wismuthtrioxyd, Hydrat *M. P. Muir*, *G. B. Hofmeister* und *C. E. Robbs* 358 *a*.
- Wismuthtetroxyd, Entst. aus Wismuthtrioxyd, Hydrat *ders.* 358 *a*.
- Wolfram, Trennung von Antimon *A. Cobenzl* 1417 *a*.
- Wolframborsäure, Salze, Darst. *D. Klein* 1396 *a*.
- Wolframborsaures Cadmium, Anwendung zur Trennung verschieden schwerer Gesteinsarten *ders.* 1395 *a*.
- Wolle (Staub-), Analyse *J. Hughes* 280 *a*.
- X.**
- Xanthinkörper, in keimenden Pflanzen *G. Salomon* 2696 *b*.
- Xanthium, Strumarium, Untersuch. der Samen von — *A. Zander* 2587 *b*.
- Xanthochinsäure, Entsteh. aus Chininsäure, Eig., Salze *Z. H. Skraup* 2281 *b*.
- $\alpha$ -*m*-Xylonol, Uebf. in *o*-Oxymesitylensäure *O. Jacobsen* 43 *a*.
- Xylidin, Verh. geg. Untersalpetersäure *A. R. Leeds* 484 *a*; gegen Wasserstoffhyperoxyd *ders.* 1383 *a*.
- $\beta$ -Xylidinsäure, Entst. aus *i*-Xylylsäure durch Oxydation, Eig., Salze *O. Jacobsen* 2112 *b*; aus *i*-Xylylsäure, Eig., Const., Uebf. in *p*-Oxy-*i*-phtalsäure *ders.* 2114 *b*.
- p*-Xylochinon, Entst. aus gelber Carbonsäure *E. Carstanjen* 1404 *a*.
- Xylol, Uebf. in *o*-Nitroxylol, *p*-Toluylsäure, Phtalsäure, Oxalsäure durch Untersalpetersäure *A. R. Leeds* 484 *a*.
- o*-Xylol, Entst. aus Toluol durch Methylierung mit Aluminiumchlorid Darst. aus käufl. Xylol *O. Jacobsen* 2626 *b*; Uebf. in *ps*-Cumol durch Chloraluminiumreaktion *ders.* 2628 *b*.
- m*-Xylol, Verh. geg. Brenztraubensäure u. Schwefelsäure *C. Böttinger* 1595 *b*; Entst. aus Toluol durch Chloraluminiumreaktion *O. Jacobsen* 2626 *b*; Methylierung *ders.* 2628 *b*.
- p*-Xylol, Entst. aus Toluol durch Chloraluminiumreaktion, Methylierung *ders.* 2626 *b*.
- o*-Xylolsulfamid, Uebf. in *m*-Homo-*p*-sulfaminbenzoesäure *ders.* 39 *a*; in *p*-Homo-*m*-sulfaminbenzoesäure *ders.* 39 *a*.
- i*-Xylylsäure, Entst. aus Brom-*p*-xylyl durch Natrium u. Chlorkohlensäureäther u. Verseifung, Eig., Salze, Amid *ders.* 2111 *b*; Uebf. in  $\beta$ -Xylidinsäure *ders.* 2112 *b*.
- Z.**
- Zellenhefe, welche kein invertirend. Ferment absondert *E. Roux* 1212 *z*.
- Zersetzungswärme, des Alkamit, natürl. Kupferoxychlorid mit Salzsäure u. mit Kalilauge *Berthelot* 1277 *a*.
- Ziege, Darmgase der — bei Heu- u. Haferfütterung *H. Tappeiner* 2381 *b*.
- Zymometer, Apparat zur Best. des Werthes der Hefe *Zinckolle* 379 *a*.
- Zimmtaldehyd, Verh. zu fuchsin-schweflige Säure (gelbe bis violettrothe Färbung) *J. Schmidt* 1849 *b*.
- Zimmtalkohol, Uebf. in  $\beta$ -Phenylpropylalkohol u. in Styrol durch

- Reduktion *F. Hatton* und *W. R. Hodgkinson* 1714*b*.
- Zimmtsäure, Entst. aus Benzylchlorimalonsäureester und aus Benzylidenmalonsäureester durch Verseifung *M. Conrad* 619*a*.
- Zimmtsäure, Baryumsalz, Kryst. *O. Rebuffat* 1203*a*; Uebf. in Phenyl- $\beta$ -chlorpropionsäure durch Salzsäure *E. Erlenmeyer* 1867*b*; in Phenylchlorpropionsäure durch Chlor *ders.* 1867*b*.
- Zimmtsäuremethylester, s. auch Benzylidenacetone.
- Zimmtsäurephenylester, s. auch Benzylidenacetophenone.
- Zink, Trennung von Kupfer durch einmalige Fällung mit Schwefelwasserstoff *G. Larsen* 545*a*; Geschrei des gewalzten und des gegossenen — *J. C. Douglas* 1282*a*; Best. auf elektrolytischem Wege *A. Classen* u. *M. A. v. Reis* 1628*b*; Trennung von Cadmium *Kupferschläger* 1726*b*; Einfluss verschied. Salze auf Beschleunigung resp. Verzögerung der Lösung des — in Schwefelsäure *F. Selmi* 2295*b*; elektrolytische Best. *H. Reinhardt* und *R. Ihle* 2311*b*; Roh —, Analyse *O. Günther* 2426*b*; Umgestaltung für chemisch-analytische Arbeiten *C. Mann* 2427*b*; Einfluss der Wärme auf die Molekularstruktur des — *S. Kalischer* 2747*b*; Trennung von Mangan *A. Classen* 2731*b*.
- Zinkäthyl, Uebf. in Propionitril durch Cyan *E. Frankland* und *C. Graham* 261*a*; Einw. auf Weinsäureäthyläther *E. Mulder* u. *H. G. L. van der Meulen* 918*a*.
- Zinkblende, Best. des Schwefels *A. Harding* 2091*b*.
- Zinkcyanid, Lösungswärme für Wasser *Joannis* 1702*b*.
- Zinköfen, Veränderung der Destillationsgefäße aus Chamotte in Zinkspinell u. Tridymit *H. Schulze* und *A. Stelzner* 508*a*.
- Zinkpropyl, Darst., Eig. *A. Schtscherbakow* 1710*b*; Siedep. *C. Pape* 1875*b*; Einw. auf Siliciumchloroform *ders.* 1873*b*.
- Zinkstaub, Best. *J. Barnes* 2311*b*; Schwefelgehalt d. — *A. Wagner* 2426*b*.
- Zinn, Desaggregation *W. Markownikoff* 1704*b*; Best. auf elektrolytischem Wege *A. Classen* u. *M. A. v. Reis* 1628*b*.
- Zirkonoxide, Trennung von Eisen *A. Classen* 2733*b*.
- Zucker, in der Frucht d. Kaffeebaums *Boussingault* 117*a*; Auftreten im Harn nach Eingabe starker Säuren *E. Kütz* 367*a*; Prüfung auf — mittelst bas. Wismuthnitrats *W. L. Dudley* 1121*a*; Titrierung mit Fehling'scher Lösung *C. Arnold* 1419*a*; der Eichenrindegerbsäure *C. Böttinger* 1598*b*; 2390*b*; der Eichenrindegerbsäure, Nichtexistenz *C. Etti* 1826*b*; in *Soja hispida* *A. Levallois* 2268*b*; Best. in Most und Wein *R. Ubricht* 2709*b*.
- Zuckersäure, Vorh. zu alkalischer Kupferlösung *H. Kiliani* 2529*b*.

## Register der Patente.

### A. Autorenregister.

- A.**  
Aktiengesellschaft Croix, Neuerungen in dem Verfahren z. Darst. d. kohlsauren Alkalien mittelst Trimethylamin 696*a*.  
Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Verfahren zur Darstell. von orangerothem, rothen u. braunen Azofarbstoff. aus Methylnaphtalin 2604*b*;  
—, für Bergbau u. Zink-Hüttenbetrieb »Vieille Montagne«, Verfahr. z. Gewinnung von Zinkweiss aus Chlorzink- u. Zinksulfatlösung 2604*b*.  
Albert, H., u. E., Gewinn. restirender schwerlöslicher Phosphorsäure aus den mittelst Schwefelsäure aufgeschlossenen Kalkphosphaten durch Nassmahlung nach der Mischung 382*a*.  
Albert, E., s. Albert, H.  
Alder, V., Neuerungen in der Erzeugung von Cyaniden d. Alkali- u. Erdalkalimetalle mittelst Anwendung v. Stickgas in geschloss. Apparaten 1126*a*.  
Alemard, T. L., Ersatz für Leder u. dgl. 699*a*.  
Alfieri, P., Mittel gegen Kesselsteinbildung 1299*a*.  
Anderson, R. C., Galvanische Batterie 1427*a*.  
Arnold, C., Apparat zur Erzeugung von Ozon 2320*b*.  
Atkinson, W. H., Verf. u. Apparat zum Raffiniren v. Kampher 2435*b*.  
Aube, P., Apparat zur gleichzeitigen Gewinnung von Stahl u. Leuchtgas 1018*a*.  
Auerbach, B., Ersatz f. Fischbein 1020*a*.  
Azapis, M., u. P., Neuerungen an galvanischen Elementen 1299*a*.
- B.**  
Badische Anilin- u. Sodafabrik, Darst. v. Farbstoffen dch. Einw. v. Diazoanisolen auf Naphtoleu. Naphtosulfosäuren 552*a*; Verfahr. z. Umwandlung der Naphtole in ihre entsprechenden primären, secundären u. tertiären Monamine 1589*a*.  
Badische Gesellschaft f. Zuckerrfabrikation, Neuerungen in d. Verfahren z. trockenen Destillation von Melassenschlempen, behufs Gewinnung v. Schlempekohle, Ammoniak, Methylalkohol u. brennb. Gasen 2605*b*.  
Bayer, A., Darst. von künstlichem Indigblau u. verwandten Farbstoffen aus *o*-Nitrozimmtsäure, deren Homologen und Substitutionsprodukten 125*a*; Verf. zur Darst. von Paranitrobenzaldehyd 2317*b*.  
Ballatschano, J., u. C., u. Trenk, H., Verf. z. Conserviren u. Wasserdichtmachen v. Häuten 1734*b*.

- Barff, J. S., Conservierungsmittel für organische Stoffe 2607*b*.
- Barham, G., Lactometer 386*a*.
- Bauer, A., Verf. zur Herstell. eines satinirfähigen Anstrichs für Pappe u. Papier 2080*b*.
- Bockerts, L., Verf. z. mechanischen Einführung v. Kautschuk in schwerflüchtige Kohlenwasserstoffe 698*a*.
- Benbow, J., Shepard, H. W., und Seaman, R., Neuerungen in dem Verf. z. Ueberziehen des Eisens mit Metallen 382*a*.
- Bendix, J., u. Lohse, G., Thermo- regulator 2608*b*.
- Benedict, B. G., u. F. L., Herstell. einer für Schiffe, submarine Bauwerke u. s. w. geeigneten Anstrich- masse 1735*b*.
- Benker, F., Fabrikation v. Schwefel- säure 2076*b*.
- Berewith, L., s. Rossi, A.
- Berlin-Anhaltische Aktiengesellschaft, Apparat z. Trennung des Ammoniakwassers vom Theer 2319*b*.
- Bernhardi, B., Combination d. Fa- brikation v. Schönit, bezw. schwefel- saurem Kali mit der Gewinnung v. Chlorkalium 122*a*.
- Bindschedler, u. Busch, Verf. z. Herst. von Farbstoffen dch. Ein- wirk. der Halogene auf die Azo- derivate des Resorcins 1589*a*.
- Björkman, C. G., Explosivstoff 1426*a*.
- Bloomfield, J. C., Weisser Cement 383*a*.
- Bodenheimer, u. Co., Thermometer mit prismatischer Glashülle 1299*a*.
- Böckel, H., Verf. zur Verarb. von Kainit und anderen schwefelsauren Doppelsalzen des Kaliums und Mag- nesiums unter Anwendung v. Chlor- calcium 2076*b*.
- Bohnstadt, F., s. Wilhelm, J. H.
- Bollinger, C., Apparate und Ver- fahrungsweisen zur Reinigung von Wasser, welches zur Spoisung von Dampfkesseln u. s. w. dienen soll 857*a*.
- Bolton, F. J., u. Wanklyn, J. A., Fabrikation künstl. Düngers 2078*b*.
- Bonneville, Salpetersäure- und Sal- petrigsäureäther von Zucker 2319*b*.
- Bonny, J., Gasmesser für chemische Analysen 387*a*.
- Bornträger, H., Verf. zur Darst. v. arsenfreier u. selenfreier Schwefel- säure aus den Sodarückständen des Leblanc-Verfahrens mit Hilfe v. Kiesabbränden 2315*b*.
- Borsche, G., u. Brünjes, J., Neue- rungen bei der Verarbeitung des Kainits 551*a*.
- Brackebusch, H., Neuerung in der Herstell. v. Buchdruckfarben 2715*b*.
- Brin, A., u. L., Verf. u. Apparat zur Gewinnung des Sauerstoffs aus der atmosphärischen Luft 2316*b*.
- Brosche, F. X. Sohn, Neuerungen in dem Verf. zur Gew. des Stick- stoffs d. Melassenschlempe, Elutions- lauge und des Osmosewassers in Form v. Ammoniak 2077*b*.
- Broche, F. G. H., s. Liebscher, C. F.
- Brünjes, J., s. Borsche, G.
- Brullé, R., u. Leclerc, A., Gewin- nung von Ammoniak u. Ammoniak- salzen aus Urin und dergl. 697*a*.
- Buch, C. von, Krystallisation von Kohlenstoff 289*a*.
- Burghardt, C. A., Behandlung von Fettstoffen zur Gewinnung vorwerth- barer Produkte 1020*a*.
- , Behandlung thierischer und Pflan- zenfette zur Fabrikation von Seife 2716*b*.
- Busch, s. a. Bindschedler.

## C.

- Carey, E., Gaskell, H., u. Hurter, J., Reinigung von Alkalilösungen u. Erzeugung von Ammoniak 381*a*.
- Cassamajor, P., u. Seuff, C. H., Neuerungen an Filtrirapparaten 2081*b*.

- Chadwick, W. C., T. C., u. J., u. Kynaston, J. W., Entfernung v. Eisen aus Lösungen von Thonerdesulfat 1423*a*.
- Chapmann, A., Apparat zur Wiedergewinnung von Soda aus Abfallflüssigkeiten 697*a*.
- Chastenet d'Esterre, G. F. L. Graf du, Vergolden von Metallgegenständen 383*a*.
- Chemische Fabrik Eisenbüttel, Verfahren zur Darst. eines Conserverosalzes 1019*a*.
- Chemische Fabrik auf Aktien, Darst. von Farbstoffen aus Sulfosalicylsäure 2434*b*.
- Chesnay, E., Verfahren zum Enthaaren von Fellen 2607*b*.
- Claus, F. A., Herstellung eines Klebmittels 699*a*.
- Clift, S., Fabrikation von Kohlentbeerprodukten 699*a*.
- Clolus, C. V., Gewinnung von Stoffen aus den Unterlaugen der Seifenfabrikation 2606*b*.
- Closson, J. B. M. P., Neuerungen in dem Verfahren zur Gewinnung von Magnesia aus calcinirtem Dolomit 124*a*, 2076*b*.
- Cobley, T. H., u. Gard, W. G., Neuerungen in der Herstellung von Tanninschwarz und dessen Anwendung zu Stiefelwichse, Buchdrucker-schwärze u. s. w. 2080*b*.
- Combert, R., Apparat zur Reinigung von Oelen und Fetten 384*a*.
- Compagnie industrielle des Procédés Raoul Piétet, Rektifikation von Alkohol 2079*b*.
- Courad, W., Verfahren zur Darst. blauer Farbstoffe aus Sulfonsäuren, welche dch. Einwirkung v. schwefligsaurem Ammoniak auf Nitrosoderivate der tertiären aromatischen Amino gebildet werden 1423*a*.
- D.**
- Dauzivilé, E. St., Umwandlung v. Holzmasse in Glucose und Alkohol und zugehörige Apparate 385*a*.
- Davey, G. W., Destillation v. Kohlentbeer 857*a*.
- Dohaynin, J. G. C., Neuerungen i. der Herstellung von Wassergas 1127*a*.
- Dehnicko, C. F., Anstrichmasse 1128*a*.
- Denby, J., Entphosphorung v. Eisen 382*a*.
- Despescher, H., Apparat z. Destilliren wasserstoffhaltiger Stoffe 290*a*.
- Domeier, A., u. Marzell, C. J., Verfahren zur Darstellung des künstlichen Alizarins 554*a*.
- , Darst. von reinem künstlichen Alizarin 1425*a*.
- Drechsler, K., Pulveriges Schmiermaterial für Axen, Wellen u. s. w. 1172*a*.
- Drenkomann, H., u. Meixner, M., Herstellung v. Metallfarbstiften zur Glasmalerei 292*a*.
- Dubrunfant, A. P., Fabrikation v. Maltose 2606*b*.
- Duke, J., Fabrikation von Dünger 384*a*.
- Duroux, L. J., Neuerungen in der Herstellung von Copallack 554*a*.
- E.**
- Edison, T. A., Anästheticum 125*a*.
- Egestorff, A., Verfahren zur Herstellung von Ultramarinwaschblau 398*a*.
- Egestorff, J., Neuerungen an Salzsiedepfannen u. Reinigungsverfahren für die zu verdampfende Soole 2431*a*.
- Engel, C. R., Verfahren z. Herstellung von Kaliumcarbonat 2075*b*.
- , F., Verfahren, Formen vor dem Vulcanisiren mit Hartgummitoig zu füllen 1735*b*.
- Ernst, E., Neuerungen in der Vergasung von Molasseschlernpe 735*b*.



Ernst, H. u. Fricke, A., Apparat zur Darst. von Stickstoff aus der atmosphärischen Luft unter Anwendung Sauerstoff entziehender Stoffe und eines Druckes von mehreren Atmosphären 1733*b*.

Espenschied, J. F., Verfahren zur Darst. violetter, blauer und grüner Farbstoffe vermittelt Trichlormethylsulfochlorids u. Verwendung d. Trichlormethylsulfochlorids z. Oxydation von Leukoverbindungen 1733*b*.

## F.

Farbwerke, vorm. Meister, Lucius u. Brüning, Verf. zur Herstellung von Farbstoffen aus Nitroderivaten des Naphtalins 2078*b*; Verf. z. Herstellung von Farbstoffen dch. Einw. der Disulfosäuren des  $\beta$ -Naphtols auf Diazoverbind. d. aromatisch. Säuren 2434*b*.

Fellner, J. C., Verf. zum Abtreiben von Gasen aus Flüssigkeiten mit kontinuierlichem Betrieb 1736*b*.

Fiedler, E., Neuerungen in der Herstellung von Briquettes aus Staubkohle 2716*b*.

Fischer, R. A., Neutrale Verbind. von Aluminium- u. Zinksulfat für die Papierfabrikation 122*a*.

Fleitmann, T., Verf. z. Schweißen v. Stahl, Eisen, Kupfer u. Legierungen d. letzteren mit Nickel, Kobalt 856*a*.

Freemann, J. B., Darst. v. Zinkweiss 289*a*.

Fricke, A., s. Ernst, H.

## G.

Gaan, J. M., Fabrikation v. Spiritus u. gegohrenen Getränken 124*a*.

Garnier, J., Fabrikation von Nickellegierungen 856*a*.

Gaskell, H., s. Carey, E.

Gawalowsky, A., u. Teichmann, F., Verf. zum Raffinieren von Zuckersaft, Muscovade u. Syrup 700*a*.

Gerner, H., Behndl. von Kautschuk, Guttaperoha u. dgl. 122*a*.

Gibbs, T. B., Absorbirendes u. desodorisirendes Pulver 858*a*.

Gill, J., s. Löwe, C.

Gminder, W., Verfahren aus dem Posidonienschiefer unter Herstellung von keramischen Produkten Brenngase, Leuchtgase und Mineralöle zu gewinnen 1736*b*.

Gondolo, Verfahren zur Extraktion des Tannins 554*a* u. 1020*a*.

Gottfried, s. Sachsenröder.

Goulard, L., s. Montblanc, Graf C. de.

Grässler, F., Diazotirverfahren und dessen Weiterführung behufs Farbbildung 2079*b*.

Graetzel, R., s. Timmermann, C.

Gray, T. H., Neuerungen in der Behandlung von Oelen für die Zwecke der Lack- u. Firnisbereitung 699*a*; 1425*a*.

Greiff, P., Herstellung v. Farbstoffen der Rosanilingruppe dch. Einw. von Nitrobenzylchlorid auf Salze primärer aromatischer Amine bei Gegenwart von Oxydationsmitteln 2078*b*.

Grouven, H., Verfahren u. Apparate zur Darst. von schwefelsaurem Ammoniak aus dem Stickstoff d. Bruchmoore oder Grünlandmoore 1588*a*.

Grünzweig u. Hartmann, Herst. von künstlichen Steinen mit Hilfe von Kork 1735*b*.

Gubbins, R. R., s. Pearson, J.

Gurlt, A., Verfahren zur Verarbeitung von Galmeirückständen u. zinkischen Abfällen dch. Behandlung mit dampfförmiger oder flüssiger Chlorwasserstoffsäure neben Chloriden d. Alkalien u. alkalischen Erden 2432*b*.

Gutonsohn, A., Darst. von Phosphorsäure aus Thonerdephosphaten 2605*b*.



## H.

- Haecht, E. van, u. Schreier, J., Verfahren zur Gewinnung von Paraffin aus Rohparaffin ohne Anwend. von Pressen 1591*a*.  
 Haensch, s. Schmidt, F.  
 Hagen, L., s. Richters, T.  
 Haig, H. V., Fabrikation v. Hefe 291*a*.  
 Hannay, J. B., Fäulniswidrig. Mittel 384*a*.  
 Haring, Ehrenberg & Comp. und Baswitz, M., Neuerungen in dem Verfahren zur trocknen Destillation von Melasseschlempe, Zuckerrelationslange u. Zuckerosmosewasser, behufs Ammoniakgewinnung 2605*b*.  
 Hartmann, s. Grünfzweig.  
 Hawksley, R. J. T., A. T., u. H. L., Formen von Kugeln oder Massen aus Salz 1298*a*.  
 Haworth, W., Mittel zum Waschen, Bleichen u. Desinficiren 857*a*.  
 Heeren, F., Verfahren u. Instrument zur Untersuchung der Milch auf ihre Fettigkeit 2435*b*.  
 Hegener, A., Neuerungen in der Fraktionirung bei d. Destillation von Steinkohlen 2715*b*.  
 Heinzerling, C., Verfahren d. Schnelligberei bei Anwendung von chromsauren Salzen u. Chromoxydsalzen in Verbind. mit anderen mineralisch. Substanzen und aufgelösten Fetten, sowie Kohlenwasserstoffen 2319*b*.  
 Hellhoff, Verfahren zur Herstellung von Sprengstoffen dch. direkte Nitrirung der rohen Theeröle u. Versetzung der Nitroproducte mit Sauerstoffträgern 122*a*.  
 Hessel, C., Fabrikation v. Wasserstoff 2077*b*.  
 Hills, W. A., Bereitung v. Tricalcium- u. Dicalciumphosphat 1018*a*.  
 Hirsch, A., u. Co., Verfahren, Stäbe aus federhartem Stahl mit einem gegen Säuren, Alkalien, Chlor und Wasserdämpfe schützenden Ueberzug zu versehen 1732*b*.

Hörder Bergwerks- u. Hüttenverein, siehe Rheinische Stahlwerke.

- Holland, J., Verfahren z. Schmelzen u. Formen von Iridium 2605*b*.  
 Honigmann, M., Destillations- und Absorptionsapparat 700*a*.  
 Hoopes, W. H., Fabrikation v. künstlichem Stein 383*a*.  
 Horsford, E. N., Pulverförmige Präparate von Phosphorsäure zur Fabrikation von Backpulver 858*a*.  
 Hosemann, H. R., Verfahren zum Appretiren v. Geweben u. Gespinnsten jeder Art mit alkalisch bereiteten Lösungen v. Seide, Wolle od. Federn 2716*b*.  
 —, P., Leimpräparat nebst —Apparat 2436*b*.  
 Hübner, s. Wegelin.  
 Hurter, J., s. Carey E.

## I.

- Intyre, L. M., Behandl. von Fischen oder Fischabfällen behufs Nutzbarmachung der festen, flüssigen und luftförmigen Produkte u. die hierzu benutzten Apparate 291*a*.  
 Ireland, J., Anreicherung v. Leuchtgas 858*a*.  
 Irvine, R., Neuerungen in der Darst. von Schmiermitteln 2435*b*.

## J.

- Jacobsen, E., Verfahren zur Darst. von Benzoësäure, Benzoësäureäther u. Benzaldehyd neben organ. Säurechloriden, Säureanhydriden u. s. w. aus Benzotrichlorid bezw. -Dichlorid vermittelt gewisser Metalle, Metalloxyde u. Metallsalze 1425*a*.  
 Jaroslowsky, S., Apparat zur Wegschaffung übelriechender Dämpfe, welche beim Kochen thierischer Abfälle entstehen 1427*a*.  
 Jones, W., s. Pease, H. F.

## K.

- Kayser, W., Herstell. eines Materials zur Verhinderung der Kesselsteinbildung 1299*a*.  
 Kendall, J. A., Fabrikation v. Benzolderivaten 2078*b*.  
 Klinghammer, J. W., Darst. von Zuckerkalk aus Melassekalk unter Anwendung v. Paraffinöl, Schieferöl u. anderen unverseifbaren Oelen von hohem Siedepunkt 386*a*.  
 Knauer, W., Reinigung der Abflusswässer aus Zuckerfabriken u. andern gewerblichen Anstalten 291*a*.  
 Köchlin, H., u. Witt, O. N., Darst. blauer u. violetter Farbstoffe 2714*b*.  
 Kohlrausch, O., Verfahren zur Gewinnung von Gerbsäure- u. Farbh Holzextrakten dch. Dialyse 123*a*.  
 Kolbe, H., Quecksilberthermometer mit elektrischer Alarmvorrichtung u. verstellbarem Kontakt 1299*a*.  
 Kräuterblüth, B., s. Spiegel, B.  
 Kramer, G. O., s. Thörner, W.  
 Krause, O. H., Neuerungen an Apparaten zur Trennung von Flüssigkeiten von festen Körpern mittelst Centrifugalkraft 386*a*.  
 Kromschroder, F. G., Neuerungen in der Leuchtgasbereitung 384*a*.  
 Kropff, H., Anwendung von Wasserstrahlgebläsen bei d. Kälteerzeugungsmaschine 2607*b*.  
 Krüger, F., s. Salzmann, M.  
 Kunheim u. Co., Verfahren zur Entfernung des Gipses aus mit Hilfe v. Schwefelsäure erzeugten Lösungen des Stärkezuckers 2436*b*.  
 Kynaston, J. W., s. Chadwick, W.

## L.

- Lanfrey, J. A., und Renard, J. L., Neuerungen in der Bereitung von Cellulosepapier 125*a*.  
 Lauterborn, F., Verfahren z. Darst. von Aluminium dch. Reduktion von Schwefelaluminium dch. Eisen 1730*b*.

- Lavroff, N. v., Herst. von Phosphorbleibronze 1732*b*.  
 Leclerc, A., s. Brullé R.  
 Lehner, Gummiersatzmittel 2080*b*.  
 Lembach u. Schleicher, Verfahren zur Darstell. von Farbstoffen durch Einw. von Nitrobenzylchlorid bzw. Nitrobenzylbromid auf sekundäre u. tertiäre Amine od. Phenole 2317*b*.  
 Lenk, J. G. H., Verfahren z. Beroitung einer plastischen Masse, welche als Bindemittel zur Herst. künstlicher Brennmaterialien dienen soll 699*a*.  
 Lewin, J. M., Anwendung von Baumwolle u. Dextrin zur Herstell. eines gallertartigen Nitroglycerins 2433*b*.  
 Lewis, G. T., Neuerungen in der Fabrikation von Bleiweiss 384*a*.  
 Liebscher, C. F. u. Broche, F. G. H., Verfahren d. böhmischen Braunkohle ihren Wassergehalt zu entziehen 2716*b*.  
 Lightfoot, T. B., Kühlapparat 1300*a*.  
 Littmann, F., Eisbildner z. Erzeugung von Klareis u. für chemische Zwecke 555*a*.  
 Lowe, C., u. Gill, J., Fabrikation v. Kohlentbeer 1019*a*.  
 Luckow, C., Verfahren z. Abscheidung von metallischem Zink aus seinen Lösungen, behufs Gewinnung im Grossen mittelst d. elektrisch. Stromes 2432*b*.  
 Lyte, F. M., Verfahren z. Gewinnung von Blei u. Silber aus gemischten Erzen 1730*b*.

## M.

- Mackay, J. B., Fabrikation einer löslichen Cer-Verbindung für medizinische Zwecke 1021*a*.  
 Mackie, S. J., Explosivstoff 1426*a*.  
 Magaud, A. J., Flüssigkeiten z. Hartmachen v. Cement, Kalk u. ähnlich. Materialien 2433*b*.  
 Majert, W., Verf. z. Darst. blauer Farbstoffe 698*a*; Verf. z. Darstell. eines blauen Farbstoffes 1590*a*.

- Mallot, F. R., Papierfilter 858*a*.  
 Manhes, P., Verf. z. Darstellung v. raffiniertem Kupfer aus Kupferblechen im Bessemerapparate unter Anwend. reducirender Reagentien 2432*b*.  
 Marquardt, H., Verf. z. Erzeugung v. elastischem Lack 699*a*.  
 Martin, J. C., Fabrikation einer Anstrichfarbe 1019*a*.  
 Marzell, J., s. Domeyer, A.  
 Mayer, J., Herst. v. schleif- u. polirfähigem Ueberzug auf Holz, Metall u. dgl. 398*a*.  
 Mehay, L., s. Porion, E.  
 Meister, Lucius, u. Brüning, s. Farbwerke.  
 Meixner, M., s. Drenkemann, H.  
 Michaëlis, W., Verf. zur Prüfung d. Cemente u. Cementmörtel auf ihre Zuverlässigkeit, Erhärtungsfähigkeit u. Bindekraft 1590*a*.  
 Mills, B. J. B., Sprengstoffe 2318*b*.  
 Montblanc, Graf C. de, u. Goulard, L., Neuerungen an Apparaten zur Bereitung von Ammoniaksoda 1730*b*.  
 Morfing, C., Verf., Sandsteine oder andere kieselige Steine zu härten u. zu färben 857*a*.  
 Mourlot, E., fils, Herst. einer als Ersatzmittel für Guttapercha dienenden Substanz 698*a*.  
 Müller, H., Gewinnung von Thonerdehydrat und event. Alkalien aus natürlichen Thonerdesilicaten 552*a*.  
 —, T., Verf. z. Herst. von Schmucksteinen aus Zinkoxyd und Chlorzink 2318*b*.
- N.**
- Naudin, L., u. Schneider, J., Verfahren zur Befreiung des Alkohols von üblem Geschmack und Geruch 1591*a*.  
 Newal, R. S., Calcinirofen 123*a*.  
 Newall, R. S., u. F. S., Apparat zur Ausführung chemischer Zersetzungen 1017*a*.
- Newlands, B. E. R., Fabrikation v. Thonerdesulfat 2077*b*.  
 Nicholson, W., Gerbverfahren 1298*a*.  
 Nutter, F. C., Ersatz für Fischbein 858*a*.
- O.**
- Oehler, O., Verf. z. Herstell. eines Fussboden-Glanzwachses 1735*b*.  
 Oeler, K., Verf. z. Herst. v. Farbstoffen dch. Anwendung der Lauthschen Reaktion 553*a*.  
 Oppermann, H., Verf. z. Umwandlung der Melasseschlempe in ein trockenes Pulver mit Hülfe v. Aetzkalk 2606*b*.  
 Otto, C., Einrichtung an Coaksöfen, bestehend in der Vorwärmung der Coaksofengase, nachdem denselben der Gehalt an Theer u. Ammoniak entzogen, vor ihrer Verbrennung 875*a*.
- P.**
- Parker, J. F., Fabrikation v. Leucht- und Heizgas 2078*b*.  
 Pearson, J., Whitestone, J., u. Gubbins, R. R., Herstellung von Schmirgelscheiben 1427*a*.  
 Pease, H. F., Jones, W., u. Walsh, J., Neuerungen an rotirenden Öfen u. Pfannen bei der Darstellung von schwefelsaurem Kali u. Natron 289*a*.  
 Pechiney, A. R., Fabrikation von Natriumdicarbonat 1297*a*; Calcinat. v. Natriumdicarbonat im Ammoniak-sodaverfahren 1422*a*; Trennung v. Flüssigkeiten und Niederschlägen 1422*a*; Verf. zur Darst. chlorsaurer Salze 2431*b*.  
 Perrier, L., Dampfmanometer zum Analysiren v. Flüssigkeiten u. zum Prüfen der Druckkraft 1736*b*.  
 Pfröpfe, C. A., Darst. v. trockenem Wasserglas aus flüssigem Wasserglas mit Hülfe v. Alkohol 697*a*.  
 Pieper, C., Verf. zur Darst. von Molassekalk 385*a*.

- Pongowsky, A., Apparat u. Verf. zur Extraktion der Petroleumessenz, welche nach Gewinnung des Oels durch Auslaugen in verschiedenen Substanzen zurückbleibt 857a.
- Porion, E., u. Mebay, L., Fabrikation v. Alkohol 1425a.
- Prätorius, G., Verfahren zur Herstellung porös gebrannter Gegenstände zu Absorptions-, Filtrations- u. dialytischen Zwecken 121a.
- Precht, H., Neuerungen in dem Verfahren z. Trennung d. Chlornatriums und Chlormagnesiums von Kaliummagnesiumsulfat im Kainit 1729b; Verfahr. z. Darst. v. Magnesia, Kaliumsulfuret und Kaliumsulfat aus Kaliummagnesiumsulfat 2429b.
- Primavesi, J. C., Glasaräometer u. Saccharometer f. heisse Flüssigkeiten, mit Schutzmantel gegen das Zerspringen 386a.
- Proudhomme, H., Sprengstoffe 2319b.
- Prud'homme, M., Verf. zur Herst. v. Farbstoffen für Baumwolle, Wolle u. Seide 2318b.
- Punshon, R., Explosivstoffe 1019a.
- R.**
- Reinecke, A., Verf. in den durch schweflige Säure entfarbten Zuckersäften dch. nachherige Ueberhitzung mit Kalk einen unlöslichen Niederschlag hervorzurufen 1735b.
- Renard, J. L., s. Lanfrey, J. A.
- Rosenscheck, J., Verfahren zur Bereitung einer waschächtigen Kalkanstrichfarbe 2717b.
- Reynolds, J. E., Verfahren um Metallen einen Ueberzug von Schwefelblei oder Bleiglanz zu geben 697a.
- , E. B., Darstellung von Sauerstoff aus atmosphärischer Luft 2607b.
- Rheinische Stahlwerke u. Hörder Bergwerks- u. Hüttenverein, Verfahren zur Entphosphorung des Eisens beim Bessemerprocess 856a.
- Richard, C., Phonolit-Lack 2080b.
- Richter, P., u. Triebel, W., Apparat zur Erzeugung von Leuchtgas dch. Verdunstung flüssiger Kohlenwasserstoffe 554a.
- Richters, T., Gewinnung von Blutlaugensalz, Ammoniak, Theer und Gas aus stickstoffhaltigen organisch. Stoffen 1127a.
- , Verfahren zur Gewinnung von Ammoniak aus den Gasreinigungsmassen vor der Regeneration derselben durch Auslaugen, Ausdämpfen oder durch Durchblasen von Luft durch die Reinigungsmasse 2315b.
- , u. Hagen, L., Reinigung von ammoniakhaltigen Abfallflüssigkeiten unter Gewinnung des Ammoniaks und der Düngstoffe 1591a.
- Rickmann, J. P., u. Thompson, J. B., Fabrikation v. Ammoniak 1017a.
- Röber, B., Desinfektion und Reinigung der aus städtischen Kanälen, Zuckerfabriken u. sonstigen gewerblichen Anlagen abfließenden Wässer 2606b.
- Rössler, S., Herstellung geruch- u. farbfreier Alkoholarten u. gleichzeitige Raffination und Regenerierung der hierzu verwendeten Stoffe 1128a.
- Rossi, A., u. Berewith, L., Verfahren zur Kälteerzeugung 2607b.
- S.**
- Sachsenröder u. Gottfried, Flüssiger Raffinadezucker 292a.
- Sander, O., Darst. von Kieselsäure aus den Hohofenschlacken u. Verwendung derselben zum Reinigen von Oelen 239a.
- Salzmann, M., und Krüger, F., Verfahren z. Darst. rother, violetter u. grüner Farbstoffe dch. Einw. v. Chlorpikrin auf aromatische Amine 123a.
- Sattison, J., Regulierung der Explosion von Kaliumchlorat enthaltenden Explosivstoffen 290a.

- Scheibler, C., Verfahren zur Darstellung von Magnesia a. magnesiahaltigem Kalk, Dolomit oder kalkhaltigem Magnesit 2076*b*.
- , Verfahren zur Darstellung von Strontianzucker aus Melassen und Syrupen 2436*b*.
- Schenk, Gebrüder von, Plastische Masse 333*a*.
- Schleicher, s. Lembach.
- Schlippe, V. von, Patronen zum Feuerlöschen 554*a*.
- Schmidt, F., u. Haensch, Keilcompensation an Polarisationsinstrumenten 1129*a*.
- , H., Verfahren zur Herstellung v. Nitrobenzaldehyd aus Nitrobenzylchlorid mit Hilfe von Metalloxyden 2604*b*.
- Schneider, J., s. Naudin, L.
- Schott, E. A., Anfertigung gekohlter Torfkohle behufs Reinigung der Flüssigkeiten von Farbstoffen und anderen fremden sie verunreinigenden Bestandtheilen, sowie z. Desinfektion der atmosphärischen Luft in geschlossenen Räumen 2318*b*.
- Schreier, J., s. Hächt, E.
- Schulz, T., s. Ströhmer, F.
- Seaman, R., s. Benbow, J.
- Seaver, F. J. R., Anstrichmasse 2080*b*.
- Seidel, F. E., s. Thummler, B.
- Semper, C., Fabrikation von Aluminiumsulfat 2605*b*.
- Senff, C. H., s. Cassamajor, P.
- Shepard, H. W., s. Benbow, J.
- Siemens, C. W., Verfahren u. Vorrichtung zum Zusammenpressen von Metallen und anderen Stoffen in geschmolzenem Zustande 382*a*.
- Société anonyme des Produits chimiques du Sud-Ouest in Paris, Neuerungen an Apparaten bei der Fabrikation für die Destillation ammoniakalischer Flüssigkeiten 1127*a*; Neuerungen an Apparaten bei der Fabrikation von Ammoniak soda 1730*b*.
- Sörensen, N. G., Schwarzfärben v. Leder 554*a*.
- Solvay, E., Zersetzung von Chlorcalcium zur Darst. von Chlorwasserstoff u. Chlor 1125*a*.
- , Fabrikation von Chlorkalk 1126*a*.
- , Fabrikation von Chlorwasserstoffsäure 1126*a*.
- , Methode zur Nutzbarmachung natürlicher basischer Phosphate dch. Anwendung derselben bei der Fabrikation von Soda und Potasche mittelst des Ammoniakprocesses 2713*b*.
- , Verfahren zur Calcinirung des bei der Ammoniak sodafabrikation gewonnenen Natriumdicarbonats 2713*b*.
- Spence, S., Reinigung von Abfallwässern 1020*a*.
- Spiegel, B., u. Kräuterblüth, B., Mittel zur Verhütung der Kesselsteinbildung 1298*a*.
- Sponnagel, F. G., Neuerungen im Verfahren zur Darstellung von Wasserglas 1423*a*.
- Steuer, J., Darstellung von künstlichen Mühlsteinen, Schleifsteinen u. Walzen 291*a*.
- Stier, H., Einrichtung an Coksöfen, um die heissen abziehenden Gase für chemische Zwecke nutzbar zu machen 2607*b*.
- Storer, J., Apparat zur Behandlung von Flüssigkeiten mit Gasen oder Dämpfen 2081*b*.
- Streng, J. P., Herstellung von geruchlosem Brauerpech 858*a*.
- Streuli, J. u. Co., Universal-Malerfarbe, welche zu Wasser-, Lack- u. Oelfarben verwendbar ist 554*a*.
- Ströhmer, F., u. Schulz, T., Verfahren u. Apparate zur Gewinnung von Ammoniak, Theer und anderen Destillationsprodukten aus d. Gasen der Coksöfen 1733*b*.
- Swallow, J., Gewebe wasserdicht zu machen 699*a*.

## T.

- Teichmann, F., siehe Gawalowsky, A.  
 Thörner, W., u. Kramer, G. O., Anstrichmasse zum Schutz v. Dachziegeln u. s. w. gegen die Einwirkung von Wasser 1591 a.  
 Thompson, J. B., s. Rickmann, J. P.  
 —, W. P., Copiren v. Plänen, Zeichnungen u. s. w. auf photographischem Wege 1019 a.  
 —, Fabrikation von Bleiweiss 1298 a.  
 Thorn, E., Analytischer Extraktionsapparat 2080 b.  
 Thümmler, B. u. Seidel, F. E., Neuerungen in der Behandlung der Pflanzenfaser, zum Zweck dieselbe spinnfähig zu machen 290 a.  
 Timmermann, C., u. Graetzol, R., Verf. und Apparat zur Darst. von Eupittonsäure aus Holztheer 1424 a.  
 Townsend, J., Neuerungen in dem Verfahren zur Bereitung von Chlor 696 a.  
 Trenk, H., s. Ballatschano, J.  
 Triebel, W., s. Richter, P.  
 Trobach, K., Filtrirvorrichtung 2320 b.  
 Tschuschner, E., Herstellung eines Siccativs für Lacke, sowie schnell trocknender Lacke 1591 a.  
 Tschirner, M., Neuerungen in der Herstellg. von Explosivstoffen 2433 b.  
 Twynam, T., Fabrikation von Magnesia 697 a.

## U.

- Uelsmann, H., Verwendung von Siliciumeisen für Mineralsäure enthaltende Gefässe u. Apparate 382 a.

## V.

- Villiers, P. de, Unoxydirbare Legierungen 856 a.  
 Vogel, H. W., Verbesserungen in der Herstellung photographischer Emulsionen 385 a.

## W.

- Walker, C. C., Reinigung von Steinkohlengas 124 a.  
 —, u. W. T., Verfahren u. Apparate zur Reinigung von Kohlengas 1018 a.  
 —, S., Verw. von Kryolith u. Bleizucker beim Kupferschmelzen zur Erlangung dichter u. geschmeidiger Güsse 383 a.  
 Walsch, J., s. Pease, H. F.  
 Wanklyn, J. A., s. Bolton, F. J.  
 Warren, C. M., Verfahren zur Gewinnung von Anthracen aus Steinkohlentheer 553 a.  
 Wassmus, G., Verfahren der Spiritusfabrikation aus Kartoffeln unter Anwendung von Salzsäure und Erzeugung einer für das Vieh geniessbaren Schlempe 1426 a.  
 Watt, A., Neuerungen in Farbstoffen 1019 a.  
 Wegelin u. Hübner, Vacuumapparat mit besonderem Einsatzgefäss für einzudampfende Flüssigkeiten 700 a.  
 Whitestone, J., s. Pearson, J.  
 Wiggin, H., u. Co., Behandlung von Nickel und Kobalt 397 a.  
 Wild, A. S. T., Herstellung von Copien von Zeichnungen 1591 a.  
 Wilhelm, J. H. u. Bohnstadt, F., Verfahren zur Herstellung von Druckerschwärze aus Steinkohlentheer 123 a.  
 Wilkins, Th. F., Conservirung von Fisch 124 a.  
 Williams, W. J., Fabrikation von Phosphaten 696 a.  
 Winkler, C., Nutzbarmachung von Metalllösungen, welche durch Ueberführung der in sauren Gasen und Dämpfen enthaltenen schwefligen Säure in hydroschweflige Säure oder unterschweflige Säure oder Metallsalze enthalten sind 1732 b.  
 Witt, O. N., Verfahren zur Darst. von Farbstoffen dch. Einw. von Nitroskörpern oder Chlorchinonimiden auf aromatische Metadamine 2434 b.

- Witt, O. N., s. a. Köchlin, H.  
 Wollheim, L., Ansammlung von nicht metallischen festen Zersetzungsprodukten der Elektrolyse 291a.  
 —, Verfahren zur Gewinnung von reinen Aetzalkalien mittelst Elektrolyse 2715b.  
 Wolters, J. A. W., Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid 122a.  
 —, W., Verfahren zur Darst. eines säurebeständigen Ueberzuges in eisernen zur Destillation von Schwefelsäure bestimmten Gefässen 2712b.  
 Wünsche, A., Darst. von Essigsäure 1426a.
- Wuestenhagen, L., Verfahren und Apparate zur Verdampfung der Mutterlauge in der Kalifabrikation 1729b; 2075b.
- Y.
- Young, T. G., Bereitung von Ammoniak 1018a.  
 —, W. C., Fabrikation von Ammoniumsulfat 1017a.
- Z.
- Ziegel, C., Verfahren zum Gerben thierischer Häute 1734b.

### B. Sachregister.

- A.
- Abfallwässer, Reinigung *J. Spence* 1020a.  
 Abflusswässer aus Zuckerfabriken u. anderen gewerblichen Anstalten, Reinigung *W. Knauer* 291a; Reinigung *B. Röber* 2606b.  
 Absorptionsapparat *M. Honigmann* 700a.  
 Absorptionsgefäss, aus Thon und Holzkohle hergestellt *G. Prätorius* 121a.  
 Absorptionsmittel *T. B. Gibbs* 358a.  
 Aetzalkali, Gew. durch Elektrolyse *L. Wollheim* 2715b.  
 Alizarin, künstl., Darst. *A. Domeier* u. *C. J. Marzell* 554a; Darst. von reinem, künstl. *dies.* 1425a.  
 Alkali, Reinigung *E. Carey*, *H. Gaskell* u. *J. Hurter* 381b; Kohlensaures, Darst. mittelst Trimethylamin *Aktiengesellschaft Croix* 696a; Kohlensaur., als Nebenprodukt bei Kohlentheerverarbeitung *S. Clift* 699a.  
 Alkohol, Darst. aus Holzmasse *E. S. Dauzivilé* 385a; Darstell. dch. Anwendung von Salzsäure *E. Porion* und *L. Mehay* 1425a; *G. Wassmus* 1426a; Befreiung von üblem Geschmack u. Geruch dch. Wasserstoff *L. Naudin* und *J. Schneider* 1591a; Rektifikation *Compagnie industrielle des Procédés Raoul Pictet* 2079b; Entfernung von Geruch und Farbe dch. Kohlenwasserstoffe oder Fette *S. Rössler* 1128a.  
 Aluminium, Darstell. aus Schwefelaluminium dch. Eisen *F. Lauterborn* 1730a.  
 Aluminiumsulfat, Entfernung von Eisen *W., T. u. J. Chadwick* 1423a; Reinigung *B. E. R. Newlands* 2077b; Befreiung v. Eisen *C. Semper* 2605b.  
 Ammoniak, Gewinnung aus Urin *R. Brullé* u. *A. Lecterc* 697a; Fabrikation



- aus Kohle, Luft und Wasserdampf *J. P. Rickman* und *J. P. Thompson* 1017a; schwefelsaures, aus Gaswasser *W. C. Young* 1017a; Fabrikation aus Kohle, Pyriten, Luft u. Wasser *J. P. Rickmann* u. *J. B. Thompson* 1017a; Darst. aus 3 Vol. Wasserstoff u. 1 Vol. Stickstoff dch. elektrische Entladung *T. G. Young* 1018b; Destillation im luftverdünnten Raume *Société anonyme des Produits chimiques du Sud-Ouest* 1127a; Fabrik. aus stickstoffreichen Gasen unter Erzeugung v. Borstickstoff *G. N. Tucker* 1121a; Fabrik. aus stickstoffreichen Ofengasen *G. T. Glover* 1221a; schwefelsaures, Gew. aus dem Stickstoff der Bruchmoore od. Grünlandmoore *H. Grouven* 1588a; Gew. aus Abfallflüssigkeiten *T. Richters* u. *L. Hagen* 1591a; Gew. aus Gasen der Coksöfen *F. Stroehmer* u. *T. Schulz* 1733b; Gew. aus Melasseschlempe, Elutionslauge u. Osmosewasser *F. X. Brosche, Sohn* 2077b; Gew. aus den Gasreinigungsmassen vor ihrer Regeneration *T. Richters* 2315b; Darst. aus Melasseschlempe, Elutionslauge u. Osmosewasser d. Zuckerfabrikat. *Haring, Ehrenberg u. Co.* u. *M. Baswitz* 2605b; Gewinnung bei Coksfeuerung *H. Stier* 2607b.
- Ammoniak soda, Fällungsapparate *Graf de Montblanc* und *L. Goulard* 1730a; Verarbeitung der Salmiaklauge *Société anonyme des Produits chimiques du Sud-Ouest* 1730b.
- Ammoniakwasser, Trennung vom Theer *Berlin-Anhaltische Aktien-Gesellschaft* 2319b.
- Anästheticum *T. A. Edison* 125a.
- Anstrichfarbe *J. C. Martin* 1019a; *C. F. Delnicke* 1128a; waschächt *J. Resenscheck* 2717b.
- Antrichmasse aus Kautschuk und schwerflüchtigen Kohlenwasserstoffen *L. Beckers* 698a; für Dachziegel *W. Thörner* u. *G. O. Kramer* 1591a; für Schiffe u. s. w. *B. G.* und *F. L. Benedikt* 1735b; *F. J. R. Seaver* 2080b; für Pappe u. Papier *A. Bauer* 2080b.
- Anthracen, Gewinnungsverfahren aus Steinkohlentheer *C. M. Warren* 553a.
- Appretiren von Geweben und Gespinnsten mit alkalischen Lösungen von Seide, Wolle od. Federn *H. R. P. Hosemann* 2716b.
- Aräometer, gläserne, mit galvanisch. Metallüberzug geg. Zerspringen *J. C. Primavesi* u. *Sohn* 386a.
- B.
- Benzaldehyd, Darstell. aus Benzotrichlorid, bezw. Dichlorid *E. Jacobsen* 1425a.
- Benzoësäure, Darstell. aus Benzotrichlorid, bezw. Dichlorid durch Metallsalze *ders.* 1425a.
- Benzoësäureäther, Darstellung aus Benzotrichlorid bezw. Dichlorid *ders.* 1425a.
- Bindemittel zur Herstellung künstl. Brennmaterialien *J. G. H. Lenk* 699a.
- Birkenrinde, Verwerthung auf Ersatzmittel v. Guttapercha *E. Mourlot fils* 698a.
- Blei, Gewinnung neben Silber aus gemischten Erzen *T. M. Lyte* 1730b.
- Bleiweiss, Neuerungen in der Fabrikation *G. T. Lewis* 384a; Fabrikation *W. Thompson* 1298a.
- Bleizucker, Anwendung b. Kupfer-schmelzen *S. Walker* 383a.
- Blutlaugensalz, Gewinnung neben Ammoniak, Theer u. Gas aus stickstoffhaltigen organischen Stoffen *T. Richters* 1127a.
- Brauerpech, geruchloses *J. P. Streng* 858a.
- Braunkohle, Entfernung d. Wassergehaltes *C. F. Liebscher* u. *F. G. H. Broche* 2716b.
- Briquettes aus Staubkohle *E. Fiedler* 2716b.



Broncefarbe, Ersatz des arabischen Gummi dch. Dextrin u. Alaun *Lehner* 2080*b*.

Buchdruckfarbe aus Colophonium u. Paraffinöl *H. Brackebusch* 2715*b*.

## C.

Calcinirofen, rotirender *R. S. Newall* 123*a*.

Cellulosepapier, Darst. von Nitrocellulose *J. A. Lanfrey* u. *J. L. Renard* 125*a*.

Cement, weisser, Darst. *J. C. Bloomfield* 383*a*; Prüfung *W. Michaelis* 1590*a*; Härtung dch. Calcium-, Eisen- oder Kupfersulfat *A. J. Mayaud* 2433*b*.

Centrifugalmaschine *O. H. Krause* 386*a*.

Cerammoniumcitrat, Darstell. für medicinische Zwecke *J. B. Mackay* 1021*a*.

Chlor, Bereitung aus Chlormagnesium dch. Manganoxyd *J. Townsend* 696*a*.

Chlorcalcium, Zers. zur Darst. v. Salzsäure u. Chlor *E. Solvay* 1125*a*.

Chlorkalk, Fabrikation *ders.* 1126*a*.

Chlormagnesium, Trennung vom Kaliummagnesiumsulfat im Kainit *H. Precht* 1729*b*.

Chlornatrium, Trennung v. Kaliummagnesiumsulfat im Kainit *ders.* 1729*b*; Siedepfannen u. Reinigungsverfahren *J. Egstorff* 2431*b*.

Chlorpikrin, Anwendung z. Darst. rother, violetter u. grüner Farbstoffe aus arom. Aminen *M. Salzmänn* u. *F. Krüger* 123*a*.

Chlorsaure Salze, Darstell. *A. R. Pechiney* 2431*b*.

Chlorwasserstoffsäure, Gewinnung *E. Solvay* 1126*a*.

Coksfeuerungs-gas, Verwerthung *H. Stier* 2607*b*.

Coks-fengase, Vorwärmung *C. Otto* 857*a*.

Conservesalz, Darstellung *Chemische Fabrik Eisenbüttel* 1019*a*.

Conservirung organischer Stoffe *J. S. Barff* 2607*b*.

Converteerauskleidung dch. Asbest od. Serpentin mit Wasserglaslösung 857*a*.

Copallack, Darstell. *L. J. Duroux* 554*a*.

Copiren v. Plänen, Zeichnungen u. s. w. auf photographischem Wege *W. P. Thompson* 1019*a*; von Abdrücken u. Zeichnungen auf Papier *M. Tilhet* 1225*a*; von Zeichnungen *A. J. T. Wild* 1591*a*.

Cyanide der Alkali- u. Erdalkalimetalle unter Anwendung von Stickgas in geschlossenen Apparaten *V. Alder* 1126*a*.

## D.

Dampfmanometer zum Analysiren von Flüssigkeiten u. zum Prüfen d. Druckkraft *L. Ferrier* 1736*b*.

Desinfektionspulver *F. B. Gibbs* 858*a*.

Destillationsapparat, *M. Honigmann* 700*a*.

Dialysator, aus Thon u. Holzkohle hergestellt *G. Prätorius* 121*a*.

Diazoanisole, Uebf. in Farbstoff dch. Naphtole u. Naphtolsulfosäuren, Badische Anilin- u. Sodafabrik 552*a*.

Diazotirverfahren auf der Faser *F. Grüssler* 2079*b*.

Dicalciumphosphat, Darst. *W. A. Hills* 1018*a*.

Dinatriumphosphat, Herstell. aus Trinatriumphosphat dch. schweflige Säure *C. Humfrey* 1222*a*.

Documente, Behandl. behufs späterer Untersuchung *R. C. Menzies* u. *E. J. Bevan* 1225*a*.

Dolomit, Verarbeitung auf Magnesia *C. Scheibler* 2076*b*; Verarbeitung auf Magnesia *J. B. M. P. Closson* 2076*b*.

Druckerschwärze, Darst. aus Steinkohlentheer *J. H. W. v. d. Höhe* u. *F. Bohnstadt* 123*a*.

Dünger, Fabrikation *J. Duke* 384a.  
künst., aus Calciumammoniumphosphat *F. J. Bolton* u. *J. A. Wanklyn* 2078b.

## E.

Eisbildner *F. Littmann* 555a.  
Eisen, Entphosphorung *J. Denby* 382a;  
Ueberziehen von — mit Metallen,  
Neuerungen *J. Benbow* und *H. W. Shepard* 382a; Sonderung v. Thierkohle *D. Mac Eachran* 1225a; Säurebeständiger Ueberzug für Gefässe *W. Wolters* 2712b.  
Eismaschine, Ammoniakverfahren, Neuerungen an Apparaten *H. Kropff* 1226a.  
Elektrolytische Zersetzungsprodukte, Behandlung *L. Wollheim* 291a.  
Enthaarung von Fellen *E. Chesnay* 2607b.  
Entphosphorung v. Eisen *J. Denby* 382a; v. Eisen b. Bessemerprocess *Rheinische Stahlwerke u. Hürder Bergwerks- und Hüttenverein* 856a.  
Essigsäure, Darstellung *A. Wünsche* 1426a.  
Eupittonsäure, Gew. aus Holztheer *C. Zimmermann* u. *R. Graetzel* 1424a.  
Explosivmasse, *R. Punshon* 1019a; *S. J. Mackie* 1426a; *C. G. Björkman* 1426a.  
Explosivstoffe, Regulirung der Explosion Kaliumchlorat enthaltender — *J. Sattison* 290a.  
Explosivstoff *M. Tschirner* 2433b.  
Extraktionsapparat für analytische Zwecke *E. Thorn* 2080b.

## F.

Fäulniswidriges Mittel *J. B. Hannay* 384a.  
Farbe, Universal-Maler— z. Wasser-, Oel- und Lackfarben verwendbar *J. Streuli u. Co.* 554a.  
Farbstoff, roth, Darst. aus aromat. Aminen dch. Chlorpikrin *M. Salz-*

*mann* u. *F. Krüger* 123a; grün Darst. aus aromatischen Aminen dch. Chlorpikrin *dies.* 123a; violett, Darst. aus aromat. Aminen dch. Chlorpikrin *dies.* 123a; blau, aus Nitrosodimethylanilin dch. Natriumthiosulfat und Oxydation *W. Majert* 698a; blau, Darst. aus Sulfonsäuren, welche dch. Einw. v. schwefligsaurem Ammoniak auf Nitrosoderivate d. tertiären aromatischen Monamino gebildet werden *W. Conrad* 1423a; blau, Darst. aus Nitrosodimethylanilin durch Sulfo-carbonsäure *W. Majert* 1590a; violett, blau u. grün dch. Trichlormethylsulfochlorid z. Oxydation v. Leukoverbind. *J. F. Espenschied* 1733b; orangerothe, rothe u. braunrothe — aus Methylnaphtalin *Actien-Gesellschaft für Anilinfabrikation* 2604b; blau u. violett aus Nitrosoderivaten tertiärer aromatischer Amine oder Phenole dch. alkalische Lösungen v. Phenolen *H. Köchlin* u. *O. N. Witt* 2714b; Darst. dch. Einwirkung von Diazoanisolen auf Naphtole u. Naphtolsulfosäuren *Badische Anilin- und Sodafabrik* 552a; Darst. durch Anwendung der Lauth'schen Reaktion *K. Oehler* 553a; dch. Fällung von Eisenoxydhydrat durch Ammoniak *A. Watt* 1019a; Herst. auf d. Baumwolle direkt *T. u. R. Holliday* 1225a; Fabr. aus organ. Abfallstoffen dch. Polysulfide schwerer Metalle *J. J. Sachs* 1225a; dch. Einw. d. Halogene auf die Azoderivate des Resorcins *Bindschedler* u. *Busch* 1589a; aus Nitroderivaten des Naphtalins *Farbwerke, vorm. Meister Lucius u. Brüning* 2078b; der Rosanilingruppe durch Einwirk. von Nitrobenzylchlorid auf Salze primärer aromatischer Amine bei Gegenwart v. Oxydationsmitteln *P. Greiff* 2078b; Erzeugung nach Diazotirung auf d. Faser *F. Grüssler* 2079b; dch. Einw. v. Nitrobenzylchlorid bezw. Nitrobenzylbromid auf

- sekundäre u. tertiäre Amino oder Phenole *Lembach u. Schleicher 2317 b*; Reinigung der Flüssigkeiten von — deh. gekohlte Torfkohle *E. A. Schott 2318 b*; deh. Nitriren von Alizarin, Anthrapurpurin u. s. w. und Erhitzen mit Schwefelsäure *M. Prudhomme 2318 b*; deh. Einw. d. Disulfosäuren des  $\beta$ -Naphthols auf Diazoverbindungen der arom. Säuren *Farbwerke vorm. M. L. u. Br. 2434 b*; deh. Nitriren von Sulfosalicylsäure *Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) 2434 b*; deh. Einw. v. Nitrosokörpern oder Chlorchinonimiden auf aromatische Metadiamine *O. N. Witt 2434 b*.
- Felle, Enthaarung durch schweflig-saures Ammoniak *E. Chemay 2607 b*.
- Fette, Apparat z. Reinigung *R. Combert 384 a*.
- Fettstoffe, Behandlung zur Gewerwerthbarer Produkte *C. A. Burghardt 1020 a*.
- Filtrirapparat, *P. Cassamajor u. C. H. Senff 2081 b*.
- Filtrirgefäß, aus Thon und Holzkohle hergestellt *G. Prätorius 121 a*.
- Filtrirvorrichtung *K. Trobach 2320 b*.
- Firniss, Darst. deh. Einblasen von Luft in Oel *T. H. Gray 699 a*; Darst. deh. Einleiten von Luft in Oel bei höherer Temperatur *ders. 1425 a*.
- Fisch, Nutzbarmachung der festen, flüssigen u. gasförmigen Produkte *L. Mc. Intyre 291 a*; Conservirung deh. Metaphosphorsäure u. Zucker *T. F. Wilkins 124 a*.
- Fischbein, Ersatzmittel *F. C. Nutter 858 a*; Ersatz *B. Auerbach 1020 a*.
- Flüssigkeit, Behandlung m. Gasen oder Dämpfen *J. Storer 2081 b*.
- Forcit, Darst. *J. M. Lewin 2433 b*.
- Fussboden-Glanzwachs *O. Oehler 1735 b*.
- G.**
- Galmeirückstände, Behandlung mit Salzsäure und weitere Verarbeitung *A. Gurtl 2432 b*.
- Galvanische Batterie *R. C. Anderson 1427 a*; unter Anwendung von Kupferoxalat in Salzsäure *ders. 1226 a*.
- Galvanische Elemente *M. u. P. Azapis 1299 a*.
- Gas, Verreibung aus Flüssigkeiten in continuirlichem Betriebe *J. C. Fellner 1736 b*.
- Gasmesser für chemische Analysen *J. Bonny 387 a*.
- Gerbsäure, Extraktion, Darst. deh. Dialyse *O. Kohtrausch 123 a*.
- Gerbverfahren *S. J. Cox 1226 a*; *W. Nicholson 1298 a*; unter Verwend. von Borax und Glycerin *C. Ziegel 1734 b*; (Schnellgerberei) unter Anwendung von chromsauren Salzen u. Chromoxydsalzen *C. Heinzerling 2319 b*.
- Gewebe, Behandlung mit Bittersalz und Borax zum Wasserdichtmachen *J. Swallow 699 a*.
- Gips, Ersatzmittel *Gebr. von Schenk 383 a*; Härten deh. Zink-, Eisen- od. Kupfersulfat *A. J. Magaud 2433 b*; Entfernung aus Stärkezuckerlösung *Kunheim u. Co. 2436 b*.
- Guttapercha, Behandl. m. Campher *H. Gerner 122 a*; Ersatzmittel aus Birkenrinde *E. Mourtlot fils 698 a*; Abfallregenerirung *H. A. Clark 1226 a*.
- H.**
- Haarfärbemittel *S. W. Riess 385 a*.
- Häute, Conservirung und Wasserdichtung *J. u. C. Ballatschano u. H. Trenk 1734 b*.
- Hartgummiformen, Behandlg. beim Pressen *F. Engel 1735 b*.
- Hefe, Darst. *H. V. Haig 291 a*.
- Heizgas, Erzeugung aus Steinkohlen gesondert von Leuchtgas *A. Hegener 2715 b*.

Holz, Umwandlung in Glucose u. Alkohol *E. S. Dauzivilé* 385a.  
Hydroschweflige saure Metallsalze, Verarbeitg. *C. Winkler* 1732b.

## I.

Indigblau, Darstell. aus *o*-Nitrozimmtsäure, deren Homologen und Substitutionsprodukten, Zweites Zusatzpatent *A. Baeyer* 125a.  
Iridium, Verf. zum Schmelzen und Formen *J. Holland* 2605b.

## K.

Kälteerzeugung, Ammoniakmaschine *A. Rossi* und *L. Berewith* 2607b; Anwendung v. Wasserstrahlgebläse *H. Kropff* 2607b.  
Kainit, Verarbeitung bei continuirlichem Betriebe *G. Borsche* und *J. Brünjes* 551a; Verarbeitung unter Anwend. von Chlorcalcium *H. Büchel* 2076b.  
Kaliumcarbonat, Fabr. unter Anwendung v. Magnesiumcarbonat *C. R. Engel* 2075b.  
Kaliumsulfat, Darst. in Combination mit Chlorkalium *B. Bernhardt* 122a; Darstell. aus Kaliummagnesiumsulfat *H. Precht* 2429b.  
Kaliumsulfuret, Darst. aus Kaliummagnesiumsulfat *ders.* 2429b.  
Kalk, magnesiahaltiger, Verarbeitung auf Magnesia *C. Scheibler* 2076b; Härtung dch. Calcium-, Eisen- oder Kupfersulfat *A. J. Magaud* 2433b.  
Kampfer, Raffiniren *W. A. Atkinson* 2435b.  
Kautschuk, Behandlung m. Campher *H. Gerner* 122a; vulcanisirter, Abfallregenerirung *H. A. Clark* 1226a.  
Kesselstein, Mittel geg. — *B. Spiegel* und *B. Kräuterblüth* 1298a; Mittel geg. — *W. Kayser* 1299a; *P. Alfieri* 1299a.  
Kieselsäure, Darst. aus den Hohenofenschlacken u. Verwendung zum Reinigen von Oelen *O. Sander* 289a.

Klebstoff aus Stärkemehl, Kroide u. Natriumhydroxyd *F. A. Claus* 699a.  
Körper, Trennung fester — v. flüssig. durch Centrifugalkraft *O. H. Krause* 386a.  
Kohlenstoff, krystallisirter, Darst. *C. v. Buch* 289a.  
Kohlentheer, Destill. *G. W. Davey* 857a; Fabrik. *C. Lowe* und *J. Gill* 1019a.  
Kryolith, Anwendung beim Kupferschmelzen *S. Walker* 383a.  
Kühlapparat *T. B. Lightfoot* 1300a.  
Kupfer, Verwendung von Kryolith u. Bleizucker beim Schmelzen von — zur Erlangung dichter und geschmeidiger Güsse *S. Walker* 383a; raffinirtes, aus Kupferleichen im Beseniorapparate unter Anwendung reducirender Agentien *P. Manhes* 2432b.

## L.

Lack, elastischer aus Kalk, Wasser und Kautschuk *H. Marquardt* 699a; Phonolit — *C. Richard* 2080b.  
Lactometer, *G. Barham* 386a.  
Leder, Schwarzfärben *N. G. Sørensen* 554a.  
Legirung, unoxydirbar *P. de Villiers* 856a.  
Leimpräparat und —Apparat *P. Hoesemann* 2436b.  
Leuchtgas, Reinigung und Carburirung *F. G. Kromschröder* 384a; Gewinnung aus Gasolin *P. Richter* u. *W. Triebel* 554a; Carburirung *J. Ireland* 858a; Gewinnung neben Stahlerzeugung *P. Aube* 1018a; Verf. und Apparate zur Reinigung *C. C. u. W. T. Walker* 1018a; Darst. aus Petroleum, Paraffinöl u. s. w. unter Anwendung von Kalk *J. F. Parker* 2078b; Entfernung von Benzol durch Salpetersäure *J. A. Kendall* 2078b; Erzeugung aus Steinkohlen, getrennt von Heizgas *A. Hegener* 2715b.

## M.

- Magnesia, Darst. mit Dolomit *J. B. M. P. Closson* 124a; Darst. aus Dolomit *T. Twynam* 697a; aus Kaliummagnesiumsulfat *H. Frecht* 2429b.
- Magnesit, kalkhaltiger, Verarbeitung auf Magnesia *C. Scheibler* 2076b.
- Maltose, Fabrikation *A. P. Dubrunfaut* 2606b.
- Melassekalk, Darst. *C. Pieper* 385a.
- Melasseschlömpe, Vorgasung unter Anwendung von Torf und Kalk *E. Ernst* 1735b; Verarbeitung durch trockene Destillation, Badische Gesellschaft f. Zuckerfabrikation 2605b; Verarbeit. auf Ammoniak *Haring, Ehrenberg u. Co. u. M. Baswitz* 2605b; Verwandlung in trockenes Pulver durch Kalk *H. Oppermann* 2606b.
- Metall, Verf. u. Vorrichtung zum Zusammenpressen von — in geschmolzenem Zustande *C. W. Siemens* 382a; Gegenstände, Vergolden *G. F. L. Graf du Chastenot d'Esterre* 383a; Schweissverfahren *T. Fleitmann* 856a.
- Metallfarbstift, Darst. für Glasmalerei *H. Drenkemann u. M. Meixner* 292a.
- Milch, Untersuchung auf Fettigkeit *F. Heeren* 2435b.
- Mineralöl, Reinigung *W. Smith* 1226a.
- Mühlstein, künstlicher Darst. *J. Steuer* 291a.
- Mutterlauge, in der Kalifabrikation Verdampfung *L. Wuestenhagen* 1729b.

## N.

- Naphtole, Umwandlung in ihre entsprechenden primären, secundären und tertiären Monamine *Badische Anilin- u. Sodafabrik* 1589a.
- Natriumaluminat, Zersetz. durch schweflige Säure *C. Humphrey* 1222a.
- Natriumdicarbonat, Darst. beim Ammoniaksodaprocess *A. R. Pechiney* 1297a; Calcination beim Ammoniaksodaverfahren *ders.* 1422a; Calciniren

beim Ammoniaksodaprocess *E. Solvay* 2718b.

- Natriumsulfit, Anwendung mit Thonerdenatriumsulfat zum Feuerlöschchen *V. v. Schlippe* 554a.
- Nickel, Behandlung mit Mangan *H. Wiggin u. Co.* 697a.
- Niederschlag, Trennung von Flüssigkeit durch hydraulischen Druck in Filtriroylindern *A. R. Pechiney* 1422a.
- p-Nitrobenzaldehyd, Darst. *A. Baeyer* 2317b.
- Nitrobenzaldehyd, Darstell. von Nitrobenzylchlorid dch. Metalloxyde *H. Schmidt* 2604b.
- Nitroglycerin, gallertartiges *J. M. Levin* 2433b.

## O.

- Öl, Apparat zur Reinigung *R. Combert* 384a; unverseifbar, Anwendung zur Darst. von Zuckerkalk aus Melassekalk *J. W. Klinghammer* 386a; Uebf. in Firnis durch eingeblasene Luft *T. H. Gray* 699a.
- Ofen, Auskleidung mit feuerfesten Materialien *B. Bollinger* 857a.
- Ozon, Darst. *C. Arnold* 2320b.
- Papierfabrikation, Anw. v. Aluminium- u. Zinksulfat *R. A. Fischer* 122a.
- Papierfilter, conisches, Bereitung *F. R. Mallet* 858a.
- Paraffin, Gewinnung a. Rohparaffin ohne Prossen *E. van Hächt* und *J. Schreier* 1591.
- Petroleumessenz, Aufarbeitung restirender — *A. Pongowski* 857a.
- Pflanzenfaser, Uebf. in spinnfähigen Zustand *B. Thümmel* und *F. E. Seidel* 290a.
- Phosphate, Darstellung aus Thonerde-, Eisen- u. Erdalkaliphosphaten *W. J. Williams* 696a; natürl. bas., Nutzbarmachung bei Sodafabrikation m. Ammoniakprocess *E. Solvay* 2713b.
- Phosphorbleibronce, Darst., *N. v. Lavroff* 1732b.

- Phosphorsäure, Darst. aus aufgeschlossenen Kalkphosphaten durch Nassmahlung *H. u. E. Albert* 382 *a*;  
Anwendung zur Fabrikation von Backpulver *E. N. Horsford* 858 *a*;  
Darst. aus Thonerdephosphaten *A. Gutensohn* 2605 *b*.
- Photographie, Emulsionen, Darst. *H. W. Vogel* 385 *a*.
- Polarisationsinstrument, Keilcompensation *F. Schmidt* u. *Hänsch* 1129 *a*.
- Polirfähiger Ueberzug, auf Holz, Metall u. dergl. *J. Mayer* 698 *a*.
- Posidonienschiefer, Verarbeitung, *W. Gminder* 1736 *b*.
- R.**
- Raffinadezucker, flüssiger Darst. *Sachsenrüder* u. *Gottfried* 292 *a*.
- S.**
- Saccharometer, mit galvanischem Metallüberzug gegen Zerspringen *J. C. Primavesi* u. *Sohn* 386 *a*.
- Salpetersäureäther, von Zucker *Bonneville* 2319 *b*.
- Salpetrigsäureäther, von Zucker *Bonneville* 2319 *b*.
- Salz, Herstellung von Kugeln aus — für Sodafabrikation *R. J. F., A. F.* u. *H. L. Hawley* 1298 *a*.
- Sandstein, Härtung mit Kochsalz, Alaun u. Borax u. darauffolgendes Brennen *C. Morfing* 857 *a*.
- Sauerstoff, Darst. aus Luft *A. u. L. Brin* 2316 *b*; Gew. aus Luft *E. B. Reynolds* 2607 *b*.
- Schleiffähiger Ueberzug, a. Holz, Metall u. dergl. *J. Mayer* 698 *a*.
- Schleifstein, künstlicher, Darst. *J. Steuer* 291 *a*.
- Schmiermaterial, pulverisierbar, für Axen, Wollen u. s. w. *K. Drechsler* 1127 *a*.
- Schmiermittel, unter Anwendung von Seife *R. Irvine* 2435 *b*.
- Schmirgelscheiben, Fabrik. *J. Pearson, J. Whitestone* u. *R. Russel* 1427 *a*.
- Schmuckstein, aus Zinkozyd und Chlorzink *T. Müller* 2318 *b*.
- Schönit, Darst. in Combination mit Chlorkalium *B. Bernhardt* 122 *a*.
- Schwefelblei, Ueberziehen von Metallen, Glas, Leder, Papier, Kautschuk u. s. w. *J. E. Reynolds* 697 *a*.
- Schwefelsäure, -Anhydrid, Darst. 122 *a*; Fabrikation *F. Benker* 2076 *b*; Darst. arsenfreier u. selenfreier —, aus Sodarückständen des Leblanc-Verfahrens *H. Bornträger* 2315 *b*.
- Schweissverfahren, für Eisen, Stahl, Kupfer und Legierungen *T. Fleitmann* 856 *a*.
- Seife, Behandlung der Unterlaugen *C. V. Clolus* 2606 *b*; aus thierischen u. Pflanzenfetten unter Anwendg. von Hochdruckdampf *C. A. Burghardt* 2716 *b*.
- Siccativ, für Lacke *E. Tscheuschner* 1591 *a*.
- Silber, Gew. unter Anwendg. von Kupferchlorid- u. Natriumchloridlösung *J. F. N. Macay* 1222 *a*; Gewinnung neben Blei aus gemischten Erzen *T. M. Lyte* 1730 *b*.
- Silicate, der alkalischen Erden, Darst. *E. Parry* u. *T. H. Copley* 1222 *a*.
- Siliciumeisen, Anwendg. für Mineralsäuren enthaltende Gefässe *H. Uelsmann* 382 *a*.
- Soda, Wiedergewinnung aus Abfallflüssigkeiten *A. Chapman* 697 *a*.
- Spiritus, Darst. aus Maismehl dch. Anwendg. von Schwefelsäure *J. M. Gaan* 124 *a*.
- Sprengstoffe, Darst. dch. direkte Nitrirung der rohen Theeröle und Versetzung der Nitroprodukte mit Sauerstoffträgern *Hellhoff* 122 *a*; Pyronitriin *H. Proudhomme* 2319 *b*.
- Stahl, Verfahren und Vorrichtung zum Zusammenpressen von — in ge-

- schmolzenem Zustande *C. W. Siemens* 382*a*; Ueberzug auf Stäben, zum Widerstande geg. Säuren, Alkalien, Chlor u. s. w. *A. Hirsch u. Co.* 1732*b*.
- Stein, künstl., Darst. *W. H. Hoopes* 383*a*; unter Anwendung von Kork, Thon, Kalk, Wasserglas u. Haaren *Grünzweig u. Hartmann* 1735*b*.
- Steinkohle, Dest. *H. Despecher* 290*a*.
- Steinkohlengas, Befreiung v. Theerpartikelchen *C. C. Walker* 124*a*.
- Steinkohlentheer, Benutzung zu Druckerschwärze *J. H. W. v. d. Höhe* u. *F. Bohnstadt* 123*a*; Verwerthung auf Anthracen *C. M. Warren* 553*a*.
- Stickstoff, Darst. aus Luft *H. Ernst* u. *A. Fricke* 1733*b*.
- Strontianzucker, Darst. aus Melassen u. Syrupen *C. Scheibler* 2436*b*.
- Sulfatofen, rotirender, Neuerungen *H. F. Pease*, *W. Jones* u. *J. Walsh* 289*a*; *R. S.* u. *F. S. Newall* 1017*a*.
- T.**
- Tannin, Extraktion *P. Gondolo* 554*a*; 1020*a*.
- Tanninschwarz, Darst. u. Anwdg. zu Stiefelwichse *T. H. Cobley* u. *W. G. Gard* 2080*b*.
- Theeröle, Uebf. in Sprengstoff *Hellhoff* 122*a*.
- Thermometer mit elektrisch. Alarmvorrichtung u. verstellbarem Kontakt *H. Kolbe* 1299*a*; mit prismatischer Glashülle *Bodenheimer u. Co.* 1299*a*.
- Thermoregulator *J. Bendix* u. *G. Lohse* 2608*b*.
- Thierische Abfälle, Wegschaffung übelriechender Dämpfe bei Kochender — *S. Jaroslanski* 1427*a*.
- Thonerdehydrat aus natürl. Thonerdesilicaten *H. Müller* 552*a*.
- Thonerde-Natriumsulfat, Anw. mit Natriumsulfit zum Feuerlöschen *V. v. Schlippe* 554*a*.
- Torfkohle, gekohlte, Darst. z. Reinigung der Flüssigkeiten von Farbstoff und zur Desinfektion der Luft *E. A. Schott* 2318*b*.
- Tricalciumphosphat, Darst. *W. A. Hills* 1018*a*.
- Ultramarin-Waschblau, Darst. *A. Egestorff* 698*a*.
- Unterschweflige saure Metallsalze, Verarbeit. *C. Winkler* 1732*b*.
- V.**
- Vacuumapparat mit besond. Einsatzgefäß für einzudampfende Flüssigkeiten *Wegelin* u. *Hübner* 700*a*.
- W.**
- Walzen, Darst. *J. Steuer* 291*a*.
- Wassergas, Darstell. *H. Despecher* 290*a*; Herstellung *J. G. C. Dehaynin* 1127*a*.
- Wasserglas, trockenes aus flüssigem dch. Alkohol *C. A. Propffe* 697*a*; pulverförmiges. Herst. *F. G. Sponnagel* 1423*a*.
- Wasserreinigung für Speisung v. Dampfkesseln *K. u. T. Möller* 857*a*.
- Wasserstoff, Darst. aus Wasser u. Kohlenwasserstoffen *C. Hessel* 2077*b*.
- Wasserstrahlgebläse, Anwendung b. Kälteerzeugungsmaschine *H. Kropff* 2607*b*.
- Werthpapiere, Behandlung behufs späterer Untersuchung *R. C. Menzies* u. *E. J. Bevan* 1225*a*.
- Z.**
- Zink, Abscheidung aus seinen Lösungen dch. den elektrischen Strom *C. Luckow* 2431*b*.
- Zinkweiss, Darst. *J. B. Freeman* 289*a*; Darst. aus Chlorzink- u. Zinksulfatlösung *Aktien-Gesellschaft für Bergbau u. Zinkhüttenbetrieb* 2604*b*.
- Zucker, Raffiniren des Saftes durch Aluminiumphosphat *A. Gawalowski* 700*a*.
- Zuckersaft, Erhitzung nach Entfärbung dch. schweflige Säure *A. Reinicke* 1735*b*.



---

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 45, 46.

---





## Verzeichniss

der

### Mitglieder der Deutschen chemischen Gesellschaft

am 1. Januar 1882.

#### 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).  
Cannizzaro, Professor S., Istituto chimico della regia Università,  
Rom (erwählt 15./12. 1873).  
Frankland, Prof. Ed., F. R. S., The Yews, Reigate Hill, Reigate,  
England (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).  
Kirchhoff, G., Professor und Geh. Regierungsrath, Berlin W.,  
Kurfürstendamm 4 (erwählt 21./12. 1877).  
Roscoe, Dr. H. E., Prof., F. R. S., Owens College, Manchester (er-  
wählt am 19./12. 1879.)  
Marignac, Professor C. v., Genf (erwählt am 19./12. 1879).  
Abel, Prof. F., F. R. S., Royal Arsenal, Woolwich S. E. (erwählt  
am 17./12. 1881).  
Butlerow, Prof. A., Mitglied der Kaiserl. Akad. der Wissensch. in  
St. Petersburg (erwählt am 17./12. 1881).  
Rue, Dr. Warren de la, F. R. S., 73 Portland Place, London E. C.  
(erwählt am 17./12. 1881).  
Quintino Sella, Präsident der Accademia dei Lincei in Rom (er-  
wählt am 17./12. 1881).

E. M. = Ehrenmitglied; L. M. = Lebenslängliches Mitglied;  
O. M. = Ordentliches Mitglied; A. M. = Ausserordentliches Mitglied.

- Abel, Prof., F. R. S., Royal Arsenal, Woolwich S. E. [E. M.]  
 Abeljanz, Dr. H., Cantonchemiker, Zürich. [O. M.]  
 Adair, Alfred, 2 Route du Landé, St. Denis-Paris. [O. M.]  
 Ador, E., Professor, Genf. [L. M.]  
 Aeby, Dr. Carl, Docent, Bruebachstr., Mülhausen i. E. [O. M.]  
 Agema, Joh., Universitäts-Apotheker, Leiden. [O. M.]  
 Ahrens, Dr. W., Oberlehrer an der Realschule I. Ord., Osterode am Harz. [O. M.]  
 Akestorides, Theogenes, Constantinopel-Scutari, Domirtziler No. 28. [O. M.]  
 Albersheim, Dr. M., Nottuln, Westfalen. [O. M.]  
 Albrecht, Dr. M., Mühlgraben b. Riga. [O. M.]  
 Albright, George S., Mariemont, Birmingham. [A. M.]  
 Alexeyeff, P., Professor a. d. Universität, Kiew (Russland). [O. M.]  
 Alibegoff, Georg, Heidelberg, Hauptstr. 59 III. [A. M.]  
 Allen, W. S., c. o. Swift & Allen, New Badford, Mass., U. S. A. [A. M.]  
 Allihn, Dr. Felix, Ass. a. landwirth. Inst., Lindenau, Leipzig. [O. M.]  
 Alsberg, Dr. M., c. o. Messrs. Sondheim & Alsberg, Maiden Lane 54, New-York. [O. M.]  
 Althaus, Dr. Bernh., Hannover, Archivstr. 1. [O. M.]  
 Ambühl, Dr. G., Staatschemiker, St. Gallen. [O. M.]  
 Ammon, Georg, Assist. an der polyt. Schule, Kanalstr. 38, München. [O. M.]  
 Andreae, Dr. Hans Carl, p. Adr.: Gustav Rhodius, Burgbrohl bei Brohl a. Rh. [O. M.]  
 Andreasch, Rudolf, Joanneum, Graz, Steiermark. [O. M.]  
 Andresen, Dr. Momme, Assist. am Polytechn., Dresden. [O. M.]  
 Andrews, Dr. L. W., c. o. A. A. Andrews, Springfield, Mass. [O. M.]  
 Angell, Dr. Alexander, Obere Mainstr. 51, Offenbach a. M. [O. M.]  
 Ankum, C. H. van, Apotheker, Groningen. [O. M.]  
 Annaheim, Dr. J., Basel, Speerstr. 63. [O. M.]  
 Anrep, Dr. B. v., St. Petersburg, Furstatskairstr. 14, Wohnung 7. [O. M.]  
 Anschütz, Dr. Rich., Chem. Institut, Poppelsdorf bei Bonn. [O. M.]  
 Antweiler, Dr. Peter J., Poppelsdorf b. Bonn, Physiol. Inst. [O. M.]  
 Antz, K., Chem. Laborat. d. Polytechn., München. [O. M.]  
 Aockerblum, Vales, Friesenstr. 10, Aachen. [A. M.]  
 Appenzeller, H., per Adr. Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen. [O. M.]  
 Arendt, Dr. Ludwig, Berlin SW., Königgrätzerstr. 45. [A. M.]

- Arendt, Dr. M. E., Buffalo, N. Y., Amerika. [O.M.]  
 Arendt, Prof. Dr. R., Lessingstr. 2, Leipzig. [O.M.]  
 Armstrong, H. E., London-Institution, Finsbury Circus, London E. C.  
 [L.M.]  
 Arndt, Dr. Ad., Chem. Fabrik, Einergraben bei Barmen. [O.M.]  
 Arnold, C. W., pr. Adr.: Dr. Lindt, Aarau (Schweiz). [O.M.]  
 Aronstein, Dr. L., Lehrer der Chemie u. d. kgl. Militair-Academie  
 zu Breda, Holland. [O.M.]  
 Arx, Dr. J. v., Oensingen, Cant. Solothurn. [O.M.]  
 Arzberger, Ed., pr. Adr. Arzberger, Schöpff & Co., Eisenach. [O.M.]  
 Arzruni, Dr. A., Privat-Docent a. d. Univ., 23 Dessauerstr., SW.  
 Berlin. [O.M.]  
 Aschenbrandt, Dr. H., Wasserleben a. Harz. [O.M.]  
 Ascher, Dr. M., Berlin W., Linkstr. 41. [A.M.]  
 Aschmann, Camille, Rue de Montons 10, Louvain. [O.M.]  
 Atkinson, A. S., Dispensing Establishment, London W., 35 Bakerstr.  
 [A.M.]  
 Atkinson, Dr. E., Prof., Camberley (England). [O.M.]  
 Atkinson, R. W., Prof., Town Hall, Bridge, Newcastle on Tyne.  
 [O.M.]  
 Atterberg, Dr. A., Kalmar, Schweden. [O.M.]  
 Auerbach, Gustav, p. Adr. F. Bayer & Co., Elberfeld. [O.M.]  
 Augustin, H. W. Th., Apotheker, Leipzigerstr. 74, SW. Berlin. [O.M.]  
 Aumann, Dr. C., Hildesheim, Aunenstr. 717 A. [O.M.]  
 Austen, Peter Townsend, New Branswick, New Jersey, U. S. A.,  
 [O.M.]  
 Azevedo, José da Costa, Adr.: F. Couturier, Lyon, 27 Rue Romarin.  
 [A.M.]  
 Babo, Hofrath Dr. Freiherr von, Freiburg i. B. [O.M.]  
 Bach, Dr. O., Königstr. 26, Leipzig. [O.M.]  
 Bachmeyer, Wilhelm, Bamberg. [O.M.]  
 Baetcke, Dr. C., Berlin SO., Prinzenstr. 88. [O.M.]  
 Baeyer, Dr. A., Professor, Arcis-Str. 1, München. [O.M.]  
 Bagh, Dr. Al. von, Gr. Offizierstr. Haus 16, St. Petersburg. [O.M.]  
 Ballo, Dr. M., Lehrer d. Chemie a. d. Ober-Realschule, Pest. [O.M.]  
 Balsohn, M., Rue Mazarine 41, Paris. [O.M.]  
 Baltzer, Dr. C., Diez a. Lahn, Bahnhofstr. 7. [A.M.]  
 Bamberger, Eug., Berlin NW., Dorotheenstr. 78/79. [O.M.]  
 Bandrowski, Professor Dr. Ernst v., Krakau, Staatsgewerbeschule.  
 [O.M.]  
 Bangel, Georg, Chemiker, Magdalenhausen bei Wetzlar. [O.M.]  
 Bannow, Dr. A., Schlesische Str. 29, SO. Berlin. [O.M.]  
 Bantlin, Dr. Aug., Constanz, Chem. Fabrik. [O.M.]  
 Barac, Milutin, Laacasstr. 20, Wien X. [O.M.]

- Barbaglia, Dr. G. A., Professore di Chimica farmaceutica nella Università, Pisa. [O.M.]
- Barbieri, Dr. Joh., Priv.-Doc., Plattenstr. 43, Fluntern-Zürich. [O.M.]
- Barker, Dr. G. F., Prof., Univers. of Pennsylvania, Philadelphia, Pa. [L.M.]
- Barnes, Hy. J., Phoenix Chemical Works, Hackney Wick, London E. [O.M.]
- Barnes jr., R. L., Oakhall Buckhursthill, Essex, England. [O.M.]
- Barrelet, Bernard, Neunkirch b. Wien, Neunkirchner Druckfabrik. [O.M.]
- Barry, Dr., Halle a. S., Wettiner Str. 16. [O.M.]
- Barsilowsky, J., Assist., Chem. Univers.-Laborat., Kiew. [O.M.]
- Barth, Dr. L. von, Professor, Wasagasse 9, Wien IX. [O.M.]
- Barth, Dr. Max, Assistent, landwirthschaftl. Versuchsstation, Carlsruhe, Baden. [O.M.]
- Bartz, Dr. W., Hamersleben bei Wegersleben. [O.M.]
- Basarow, Prof. Dr. A., Nikita b. Yalta i. d. Krim. [O.M.]
- Bäsecke, Dr. H., Martini-Apotheke, Braunschweig. [O.M.]
- Bässmann, Dr. Rud., Schwerin i. M. [O.M.]
- Baswitz, Dr. M., Halle a. S., Zuckerraffinerie 8. [O.M.]
- Bauer, Dr. A., Professor am Polytechnicum, Wien. [O.M.]
- Bauer, Carl, Assist. i. Univ.-Laborat., Würzburg. [O.M.]
- Baumann, Professor Dr. E., Physiol. Inst., Dorotheenstr. 35, NW., Berlin. [O.M.]
- Baumert, Dr. Georg, Privatdocent, Friedrichstr. 25, Halle a. S. [O.M.]
- Baumstark, Prof. Dr. F., Universität, Greifswald. [O.M.]
- Baur, Albert, Adr.: C. Augenstein, Carlsruhe, verl. Akademiestr. 49. [A.M.]
- Baur, Dr. Albert, Chemiker b. J. Schetty, Seidenfärberei, Basel. [O.M.]
- Baur, Dr. Rich., Professor, Blaubeuren bei Ulm i. Württ. [O.M.]
- Bayne, Herbert A., Professor, Kingston, Ontario, Canada. [O.M.]
- Bechi, G. de, Usine Poirrier, St. Denis près Paris. [O.M.]
- Becker, Dr. A., Eupen (Rheinprov.). [O.M.]
- Becker, Dr. Franz, Rosengasse 13 II, Prag. [O.M.]
- Becker, Dr. P., München, Schellingstr. 29 I. [O.M.]
- Becker, Th., Chemiker, Alt-Ranft b. Freienwalde a. O. [O.M.]
- Beckmann, Dr. Ernst Otto, Braunschweig, Polytechn. [O.M.]
- Beckurts, Dr. Heinr., Privatdocent, Braunschweig. [O.M.]
- Bedson, P. Philips, Owens College, Manchester. [O.M.]
- Beer, Dr. A., Berlin C., Jerusalemstr. 18. [O.M.]
- Beese, E., Braunschweig, Steinweg 28. [O.M.]
- Behaghel-Adlerskron, Dr. B. v., Höchst a. M. [O.M.]
- Behr, Dr. A., care of Matthiessen & Wichers, Sugar Refining Co., Jersey City, N. J., U. S. A. [O.M.]

- Behrend, Paul, Königsberg i. Pr., Paradeplatz 4d. [A.M.]  
 Behrend, Rob., Physikal.-chem. Institut d. Univ., Leipzig. [O.M.]  
 Beilstein, Prof. F., Technol. Institut, St. Petersburg. [L.M.]  
 Le Bel, A., prép. de chimie, Paris, 12 rue de l'Odeon. [L.M.]  
 Bell, Dr. Charles J., c. o. Johns Hopkins Univ., Baltimore, Md.,  
 U. S. A. [O.M.]  
 Bell, Dr. Chichester A., 1221 Connecticut Avenue, Washington, D. C.  
 U. S. A. [O.M.]  
 Bellenot, Gustav, Techn.-chem. Lab. d. Polytechn., Zürich. [A.M.]  
 Belli, Dr. L., Taunusplatz 9, Frankfurt a. M. [O.M.]  
 Bělohoubek, Dr. August, Docent a. Carolinum, Prag. [O.M.]  
 Bemmelen, Dr. J. M. van, Universitat, Leiden, Holland. [O.M.]  
 Bender, Dr. Joh. Georg, Heidelberg, p. Adr.: A. Kratz, Westliche  
 Hauptstr. 35. [O.M.]  
 Bender, Dr. Ph., Hünigen i. Els. [O.M.]  
 Bender, Dr. R., Med.-Assess., Coblenz. [O.M.]  
 Bendetson, Ignacy, Mülhausen i. E., Chemie-Schule. [A.M.]  
 Benedikt, Dr. Rudolph, k. k. techn. Hochschule, Wien IV. [O.M.]  
 Benjamin, Marcus, 43 East, 67th Str., New-York. [O.M.]  
 Bennert, Carl, Bonn a. Rh., Meckenheimerstr. 35. [O.M.]  
 Bensemänn, Dr. R., Stettin, König-Str. 3. [O.M.]  
 Bente, Dr. F., Ebstorf bei Uelzen (Hannover). [O.M.]  
 Benz, Georqe, Bahnhofplatz 13, Zürich. [A.M.]  
 Benzing, Dr. E., Karlsruhe i. Baden, Westendstr. 39. [O.M.]  
 Béran, Alfr., Fluntern-Zürich, Plattenstr. 39. [O.M.]  
 Berend, Dr. Ludwig, Kiel, Fleethörnstr. 71. [O.M.]  
 Berend, Dr. M., Fabrikbesitzer, Schönefeld bei Leipzig. [O.M.]  
 Berendes, Dr. Joh., Assistent u. d. landwirthsch. Versuchsstation in  
 Breslau, Matthiasplatz 5. [O.M.]  
 Berger, Dr. F., Assistent, Brünn, K. K. Techn. Hochschule. [O.M.]  
 Berghuys, Dr., Adr.: Herrn C. Billo, Sretensky Boulevard, Coin du  
 Petit Proloffsky Péréoulak, Maison Goubonin 177, Moskau. [A.M.]  
 Berglund, Dr. Emil, Göteborg, Schweden. [O.M.]  
 Bergmann, Ferd., Würzburg, Univers.-Laborat. [O.M.]  
 Beringer, Dr. E., Charlottenburg, Sophienstr. 1a. [O.M.]  
 Berlien, Dr. E., Palmaille 3, Altona. [O.M.]  
 Berlinerblau, Jos., Werderstr. 19, Dresden. [O.M.]  
 Bernard, C. G., Delannay's Road 16, Higher Crumpsall n. Manchester.  
 [O.M.]  
 Bernheimer, Dr. Oscar, R. scuola superiore agraria, Mailand. [O.M.]  
 Bernthsen, Dr. Aug., Priv.-Doc., Heidelberg, Föckstr. 73 II. [O.M.]  
 Bertels, Dr. G. A., 6 Theaterstr., Riga. [O.M.]  
 Bertoni, Dr. Giac., Via Fascolo 10, Pavia. [O.M.]  
 Bertram, Dr. Jul., per Adr. Schimmel & Co., Leipzig. [O.M.]

- Besthorn, Emil, Assistent a. Chem. Laborat. d. Akad. d. Wissensch.,  
München, Rottmann-Str. 7. [O.M.]
- Beutnagel, Dr. H., Schlesiſcheſtr. 13/14, SO. Berlin. [O.M.]
- Beuttel, Dr. G., Apotheker, Rheinbiſchofsheim. [O.M.]
- Beyer, Dr. Al., 166 Boulevard Leopold, Anvers (Belgique). [O.M.]
- Beyer, Bruno, Assistent am chem. Hauptlaboratorium, Tübingen,  
Neue Strasse 18. [O.M.]
- Beyme, Fr., Berlin NW., Georgenstr. 35. [A.M.]
- Bibanow, N.A., Chemiker d. Türkischrothfärberei v. Peter Solowjew.  
Kirschatsch, Gouvern. Wladimir. [O.M.]
- Bidtel, Dr. Jul., Cölln bei Meissen. [O.M.]
- Biedermann, H., Premier-Lieut. a. D., Halle a. S., Harz 39. [O.M.]
- Biedermann, Robert, Mühlhausen i. E., Chemie-Schule. [A.M.]
- Biedermann, Dr. Rud., Kurfürstenstr. 88, Berlin W. [O.M.]
- Bielschowski, O., Berlin N., Oranienburgerstr. 64. [A.M.]
- Bihn, G. F., Director of the Greenwich Chemical Works, Philadelphia,  
140 South Delaware Avenue. [O.M.]
- Billeter, Dr. Otto, Professor, Neuchâtel, Schweiz. [O.M.]
- Billitz, Géza, Chemiker in der Anilinſarbenfabrik von K. Ochler,  
Offenbach a. M. [A.M.]
- Binder, Felix, b. Boeringer-Zurher & Co., Cernay, Ob.-Els. [O.M.]
- Bindschedler, R., Chemiker, Basel. [O.M.]
- Birnbaum, Dr. K., Hofrath Prof., Polytechn. Carlsruhe i. B. [O.M.]
- Birner, Dr. H., Professor, Regenwalde (Pommern). [O.M.]
- Bischoff, Dr. C., Saarbrückerstr. 13 II., N. Berlin. [O.M.]
- Bischoff, Dr. Carl, Villa Bischoff, am Steinberg, Würzburg. [O.M.]
- Blaikie, J. Adrian, 9 Palmerston Road, Edinburg. [L.M.]
- Blake, Dr. James, Calistoga, California, U. S. A. [O.M.]
- Blank, Albert, Elberfeld, Breite Str. 6. [O.M.]
- Blankenhorn, Dr. Ernst, Müllheim im Breisgau. [O.M.]
- Bleibtreu, Dr. H., Adr.: Actiengesellsch. f. Druckerei u. Appretur  
in M. Gladbach. [O.M.]
- Bliesner, Alex., Charkow (Ruſſland), Zuckerraffinerie-Actienges.  
[A.M.]
- Blochmann, Dr. R., Priv.-Doc., Univ.-Lab., Königsberg i. Pr. [O.M.]
- Bloem, Friedr., Düsseldorf, Cavalleriestr. 14. [O.M.]
- Blomstrand, Professor C. W., Lund (Schweden). [O.M.]
- Blumenthal, Dr. M., Zehdenicker Str. 2, N. Berlin. [O.M.]
- Boasson, J. Boas, Chemiker bei Henriet, Romann & Vignoy, 22 Rue  
du Bourbonnais, Lyon. [O.M.]
- Bock, Dr. Joh., Zuckerfabrik, Koberwitz b. Breslau. [O.M.]
- Böcking, Dr. Eduard, Sonnenwall 28, Duisburg. [O.M.]
- Böckmann, Dr. A., Chemiker, pr. Adr.: J. R. Geigg, Basel. [O.M.]
- Bodenbender, Dr. H., Wasserleben a. Harz. [O.M.]

- Bodewig, Dr. C., Schildergasse 96 II, Cöln. [O.M.]  
 Boedeker, Dr. C., Professor, Göttingen. [O.M.]  
 Boeke, Dr. J. D., Alkmaar (Holland). [O.M.]  
 Bogdanoff, A., Pawlow'sche Militärschule, St. Petersburg. [O.M.]  
 Bogomolez, Joh., Chem. Univ.-Labrat., St. Petersburg. [O.M.]  
 Böhm, Dr. Jos., Prof., Reitergasse 17, Josefstadt, Wien. [O.M.]  
 Böhmer, Dr. C., Ass. a. d. landw. Vers.-Stat., Münster i. Westf. [O.M.]  
 Böhringer, Dr. Ad., Chemiker, Winnenden b. Stuttgart, Chem. Fabrik.  
 [O.M.]  
 Böhringer, Carl, Böttigheim, Württemberg. [O.M.]  
 Böhringer, Christian, Fabbrica Lombarda di prodotti chimici, Mi-  
 lano. [A.M.]  
 Bolle, Johann, Leiter der Versuchs-Station, Görz. [O.M.]  
 Bollert, A., Lehrer an der Gewerbeschule, Weissenburger Str. 72 I,  
 Berlin N. [O.M.]  
 Bolton, Dr. H. C., Prof., Trinity College, Hartford, Conn., U. S. A.  
 [L.M.]  
 Boner, Heinr., Chem. Lab. d. Kantonschule, Chur (Schweiz). [O.M.]  
 Bonet, Magin, Professor, 24 Calle Cabeza, Madrid. [O.M.]  
 Bonhorst, Carl v., Assistent, Instituto industrial, Lissabon. [O.M.]  
 Bonné, Dr. Julius, Winkel a. Rh. [O.M.]  
 Borchers, Dr. Willy, Theaterplatz 7 II, Hannover. [O.M.]  
 Bordet, Lucien, 121 Boulevard Hausmann, Paris. [O.M.]  
 Borel, H. H., Adr.: Rynstraat 14, Haag (Holland). [O.M.]  
 Borgmann, Dr. E., Wiesbaden. [O.M.]  
 Bornemann, F., Verden an der Aller. [O.M.]  
 Bornemann, Dr. Wilh., Meerane in Sachsen. [O.M.]  
 Börnstein, Dr. Ernst, Strassburg i. E., Wilhelmegasse 21. [O.M.]  
 Bornträger, Dr. A., Chem. Fabrik am Espenschied, Friedrichsfeld,  
 Baden. [A.M.]  
 Borodin, A., Prof. a. d. med.-chir. Acad., St. Petersburg. [L.M.]  
 Böslér, Magnus, München, Lab. d. Akad. d. Wissensch. [O.M.]  
 Bosscha, Dr. J., Tharsis, Kupfermine, Huelva (Spanien). [O.M.]  
 Bossler, Ludw., Chemiker der Staatseisenbahnges., Simmering bei  
 Wien. [A.M.]  
 Bötsch, Dr. K., Zuckerfabrik Napagedl, Mähren. [O.M.]  
 Böttger, Professor Dr. R., Frankfurt a. M. [O.M.]  
 Böttinger, Dr. Carl, Adr.: Cornelius Heyl, Worms a. Rh., Schul-  
 strasse. [O.M.]  
 Bourcart, Dr. R., p. Adr.: Hrn. Moll, Avenue de la Paix, Nouv.  
 Quartier, Mülhausen i. E. [O.M.]  
 Brandenburg, Dr. Rud., Guanofabrik, Basel. [O.M.]  
 Brandl, Josef, München, Unterer Anger 17. [A.M.]  
 Brandt, Dr. C., Chem. Fabrik, Rheinau bei Mannheim. [O.M.]

- Brass, Hermann, Hohenstadt in Mähren. [O.M.]  
 Brauner, Dr. B., Owens College, Manchester. [O.M.]  
 Brautlicht, J., Wendeburg bei Braunschweig. [O.M.]  
 Bredt, Dr. Julius, Strassburg i. E., Schiffleutgasse 18 I. [O.M.]  
 Bredt, Dr. Paul, pr. Adr. Otto Bredt & Co., Unter-Barmen. [O.M.]  
 Breithaupt, Frédéric, 8 rue Cornanin, Genf. [A.M.]  
 Bremer, Dr. G. W., Lehrer an der höheren Bürgerschule, Rotterdam, Westerhafen. [A.M.]  
 Brenken, Dr. O., Brandenburgerstr. 17, Cöln. [O.M.]  
 Breuer, Dr. Aug., Marburg a. d. Lahn. [O.M.]  
 Brezina, Dr. Arist, Privatdoc., Wien II., Siebensternstr. 25. [O.M.]  
 Brieger, Dr. Ludwig, Berlin NW., Charité. [O.M.]  
 Briest, Otto, Betriebs-Dirigent d. Harzer Werke zu Rübeland. [O.M.]  
 Briggs, Th. Lynton, Star Chemical Works, Brentfort, Middlesex, England. [O.M.]  
 Brouwer, Dr. P., Höhere Bürgerschule, Deventer (Holland). [O.M.]  
 Brown, Dr. A. Crum, Prof., University Edinburgh, 8 Belgrave Crescent. [L.M.]  
 Brown, Frederic, 26 St. Giles Street, Oxford. [L.M.]  
 Brown, W. G., University of Tennessee, Knoxville, East Tennessee, U. S. A. [A.M.]  
 Brown, Horace J., 47 Highstr., Burton on Trent. [O.M.]  
 Brückner, Dr. A., Berlin C., Probststr. 7. [O.M.]  
 Brügelmann, Dr. G., Wiesbaden, Geisberg-Str. 23. [O.M.]  
 Brühl, Prof. Dr. Jul. W., Lemberg (Galizien), Chem. Lab. d. K. K. techn. Hochschule. [O.M.]  
 Bruinsma, Dr. Vitus, Lehrer, Leeuwarden. [O.M.]  
 Brunck, Dr. K., B. Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. R. [O.M.]  
 Brüning, Dr. A., Fabrikbesitzer, Höchst a. M. [L.M.]  
 Brunnemann, Dr. C., Ass., Chem. Univ.-Lab., Greifswald. [O.M.]  
 Brunnengräber, Dr. Christ., Apotheker, Rostock i. M. [O.M.]  
 Brunner, Dr. Heinr., Professor, Avenue Davel No. 3, Lausanne. [O.M.]  
 Brunner, Jos. C. A., Schwabinger Landstr. 13, München. [O.M.]  
 Brunschweiler, J., Höchst a. M., Nassauer Hof. [A.M.]  
 Bruylants, Professor Gustav, Univ.-Laboratorium, Löwen. [O.M.]  
 Buch, Carl, Chemiker, Univers.-Labor., Zürich. [O.M.]  
 Buchanan, J., Chemiker, 10 Murray Place, Edinburgh. [O.M.]  
 Buchenau, Dr. F., Prof., Director d. Realschule, Bremen. [O.M.]  
 Buchka, K., Dr. phil., Göttingen, Geismarchaussée 18. [O.M.]  
 Buchler, Director Herrm., Chininfabrik, Braunschweig. [O.M.]  
 Buchner, Dr. L. A., Prof., Universität, München. [O.M.]  
 Buchner, Dr. Max, Prof. a. d. steyerm. landsch. Oberrealschule zu Graz. [O.M.]



- Bücking, Dr. Rud., Städt. Chemiker, Crefeld, Oberstrasse 32. [O.M.]  
Buckney, E., 12 Brunswick Square, Camberwell, London S. E.  
[O.M.]  
Buff, Dr. H., Fabrikbesitzer, Crefeld. [O.M.]  
Bührig, Dr. H., Wassilji Ostrow, Koschewennaja Linie 36, Zitzfabrik,  
Lytscheg, St. Petersburg. [O.M.]  
Bulk, Dr. C., Lehrer, Gewerbschulstrasse 43, Barmen. [O.M.]  
Bull, H., Basel, Chem. Fabrik Bindschedler & Busch. [A.M.]  
Bullock, John Lloyd, 3 Hanoverstr., London W. [O.M.]  
Bundy, Fredrik, Chemiker, Zuckerfabrik Arlöf bei Malmö. [O.M.]  
Bungerer, Dr. Henry, pr. Adr.: Hrn. Ehardt, Schiltigheim b. Strass-  
burg i. Els. [O.M.]  
Bunsen, R., Geh. Hofrath, Heidelberg. [E.M.]  
Bunte, Dr. H., Docent am Polytechnicum, München. [O.M.]  
Burg, Professor Dr. E. A. van der, Leiden. [O.M.]  
Burg, Dr. O., am Karlsbade 10 I., W. Berlin. [O.M.]  
Buri, Dr. E., Bern, Brunngass-Schütte 27. [O.M.]  
Burkhardt, Professor Dr. G. A., Laufen, Jura (Canton Bern).  
[O.M.]  
Burkhardt, Dr. J. B., Bad. Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. R.  
[O.M.]  
Burney, Dr. Wm., Columbia S. C., U. S. A. [O.M.]  
Burr, E. C., 1516 Broadway, San Francisco (Californien). [O.M.]  
Butlerow, Prof. A., Mitglied d. Kaiserl. Akademie d. Wissensch. in  
St. Petersburg. [E.M.]  
Byk, Dr. H., Pappel-Allee 10, Berlin N. [O.M.]  
Calderon y Arana, L., Prof., Madrid, Calle de Caranza 17, 2º.  
[O.M.]  
Callies, Dr. Franz, Altmoabit 18, Berlin NW. [O.M.]  
Calm, Arthur, Zähringer-Str. 10 IV., Zürich. [O.M.]  
Campuzano, Jorge, cand. chem., Chem. Univ.-Lab., Freiburg i. Br.  
[O.M.]  
Cannizzaro, Professor S., Istituto chimico della regia Università,  
Rom. [E.M.]  
Carl, Friedrich, Assistent, Polytechnicum, München. [O.M.]  
Carnelley, Thomas, Irish College, Sheffield. [L.M.]  
Carnelutti, Dr. G., Istituto Chimico Panisperna, Rom. [O.M.]  
Caro, Dr. Heinr., Mannheim. [O.M.]  
Cartmell, Rowland, Burton on Trent. [O.M.]  
Cassel, Albert, Stjersund, b. Askersund, Schweden. [O.M.]  
Caudri, Dr. J. F. M., Lehrer an der höh. Bürgerschule, Groningen  
(Holland). [O.M.]  
Cech, Dr. C. O., Mjasnitzkaja Str. Juschkoff Gasse, Haus Semenoff,  
Moskau. [O.M.]

- Chambon, Dr. Ed., Badische Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. R. [O.M.]
- Chandler, E. F., School of Mines, corn. 49 Str. and 4<sup>th</sup> ave, New-York. [L.M.]
- Chanlaroff, Moehsin Bey, Strassburg, Lab. v. Prof. Fittig. [A.M.]
- Chester, E. D., A. J. C., c. o. Chile Gold Mining, Chile, Caratal, Guayana, Venezuela. [O.M.]
- Chojnacki, Dr. C., Zawiercie, Station d. Warschau-Wiener Bahn. [O.M.]
- Christiani, Prof. Dr. Arthur, Berlin W., Kurfürstenstr. 43. [O.M.]
- Christomanos, A., Professor Dr., Universität, Athen. [O.M.]
- Christopher, George, London SW., Clapham, 8 Rectory Grove. [O.M.]
- Ciamician, Dr. Giacomo, Istituto Chimico, Via Panisperna, Roma. [O.M.]
- Claassen, Dr. Herrm., St. Michaelisdom, Prov. Holstein. [O.M.]
- Claësson, Dr. Peter, Docent an der Universität, Lund. [O.M.]
- Claisen, Dr. L., Bonn, Meckenheimer Str. 91. [O.M.]
- Claparède, Alexander, Champel 11, près Genève. [A.M.]
- Clark, J. W., Assist. am Royal Indian College in Coopers Hill, Staines near London. [O.M.]
- Clarke, Prof. F. W., University, Cincinnati, Ohio. [O.M.]
- Classen, Dr. A., Professor am Polytechnicum, Aachen. [O.M.]
- Claus, Dr. A., Professor a. d. Universität, Freiburg (Breisgau). [O.M.]
- Clausnizer, Dr. F., Würtemb. Metallwaarenfabrik, Geislingen. [O.M.]
- Cleminshaw, E., Belvedere, London S. E. [O.M.]
- Clemm, Dr. Ad., Fabrikdirector, adr. C. G. Zimmer in Mannheim. [O.M.]
- Clemm, Dr. August, Ludwigshafen a. R., Director der Bad. Anilin- und Soda-Fabrik. [O.M.]
- Clemm, Dr. Carl, Fabrikdirector, Ludwigshafen a. R. [O.M.]
- Clemm, Dr. Conr., Irrenheilanstalt Thonberg b. Leipzig. [O.M.]
- Clercq, D. de, Haarlem, Holland. [O.M.]
- Clermont, Ph. de, Chemiker, Boulevard St. Michel 8, Paris. [O.M.]
- Cleve, Dr. P. F., Professor an der Universität Upsala. [O.M.]
- Clowes, Prof. Dr. Frank, D. Sc. Lond. University College, Nottingham, England. [L.M.]
- Cobenzl, Alb., Wien, Handelsakademie I., Akademiestr. 12. [A.M.]
- Cohn, Dr. Lassar, Hamburg, Eimsbüttler Chaussee 40. [O.M.]
- Colby, Ch. E., School of Mines, Columbia College, New-York. [O.M.]
- Collin, August, Basel. [A.M.]
- Conen, Dr. J., Hengelo, Geldern, Holland. [O.M.]
- Conrad, Dr. M., Prof., Königl. Forstlehranstalt, Aschaffenburg. [O.M.]
- Conrad, Dr. William, Elberfeld, Obergrünwalder-Str. 19. [O.M.]
- Constam, Emil J., Chem. Lab., Polytechnicum, Zürich. [O.M.]

- Coppet, Dr. L. C. de, Villa Irène, Aux Baumettes, Nice, Alpes maritimes, France. [L.M.]
- Cornaby, Wm. A., Bristol, Clifton College. [O.M.]
- Cosack, Dr. Joseph, Landwirthsch. Versuchsstation, Münster i. W. [O.M.]
- Cossa, Dr. Alph., Prof., 32 Via Ospedale, Torino (Italia). [O.M.]
- Counciler, Dr. Constantin, Eberswalde, Schicklerstr. 25. [O.M.]
- Cournault, A., à Malzeville près Nancy, Meurthe et Moselle (Frankr.). [O.M.]
- Couvée, Dr. J. J., Middelburg in Holland. [O.M.]
- Cramer, Dr. Emil, Fabrikbesitzer, Mockau bei Leipzig. [O.M.]
- Crismer, Leon, Poppelsdorf b. Bonn, Jägerhof, Wielstr. 1. [O.M.]
- Crossley, John H., British Alkali Works in Widnes, Lancashire (England.) [O.M.]
- Cuno, Ehler, Adr.: Stassfurter Chem. Fabrik vorm. Forster & Grüneberg, Stassfurt. [O.M.]
- Cunze, Dr. D., Director, Waghäusel (Baden). [O.M.]
- Curtius, T., Leipzig, Liebigstr. 29, Univ.-Laborat. [A.M.]
- Curtmann, Dr. Ch. O., Prof. d. Chem., St. Louis, Mo., 3718 North Ninth Street. [A.M.]
- Cyriax, Julius, 16 Colemanstr., London E. C. [O.M.]
- Czimatis, Ludwig, Aachen, Welkenratherstr. 17. [A.M.]
- Czudnowitz, Dr. Cas., Insterburg. [O.M.]
- Dabney, Ch. W., Chapel Hill, Virginia, U. S. A. [O.M.]
- Dahl, Dr. E., adr. Dahl & Co., Barmen. [O.M.]
- Dambergis, Dr. A. K., Athen. [O.M.]
- Damm, Dr. Gust., Stuttgart, Casernenstr. 30. [O.M.]
- Dannenbaum, Dr. H., Tacony chemical Works, Bridesbury, Philadelphia Pa., U. S. A. [O.M.]
- Darby, Stephen, 140 Leadenhallstr., London E. C. [O.M.]
- Darmstädter, Dr. L., Charlottenburg, Salzufer 8. [O.M.]
- Daube, Dr. W., Doc., Hann. Münden, Kgl. Forst-Akademie. [O.M.]
- Dawson, Dan., Milnesbridge, Huddersfield, England. [O.M.]
- Debus, Dr. H., Royal Naval College, Greenwich, London S. E. [O.M.]
- Dechend, Dr. F. von, Georgenstr. 35, NW. Berlin. [O.M.]
- Deering, W. H., Royal Arsenal, Chem. Depart., Woolwich. [O.M.]
- Degener, Dr. P., Berlin N., Invaliden-Str. 42. [O.M.]
- Dehmel, Dr. Boleslav, Zawodzie bei Kattowitz, Reg.-Bez. Oppeln. [O.M.]
- Dehn, Dr. Fr., Schöningen (Braunschweig). [O.M.]
- Dehne, Max, Grünewalderstr. 8 II., Freiburg i. Br. [A.M.]
- Dehnst, Dr. Jul., Crefeld, Südwall 73. [O.M.]
- Deichert, A., Univ.-Lab., Erlangen. [A.M.]
- Dekkers, P. J., 's Gravenhage, Veenkade 1<sup>a</sup>. [O.M.]

- Delbrück, Dr. Max, Invalidenstr. 42, N. Berlin. [O.M.]  
 Delitsch, Gottfr., 30 Raeburn Place, Edinburgh. [O.M.]  
 Demarcay, E., 150 Boulevard Haussmann, Paris. [O.M.]  
 Demel, Prof. V., Troppau (Oester.-Schlesien). [O.M.]  
 Demole, Dr. E., Chimiste, Genf, 16 rue des Granges. [O.M.]  
 Dennstedt, Dr. M., Lieutenant a.D., Tzschecheln b. Linderode (Nieder-  
 Lausitz). [O.M.]  
 Denzel, Dr. Jul., Schw. Gmünd, Doll'sche Apotheke. [O.M.]  
 Dessau, Bernh., Berlin C., Sophienstr. 13. [A.M.]  
 Dettmer, Dr. H. B., Assist. am landw. Institut, Poppelsdorf b. Bonn,  
 Friedrichstr. 6. [O.M.]  
 Deumelandt, Dr. G., Stettin, Kronprinzen-Str. 1. [O.M.]  
 Deutsch, Dr. Alfred, Neustadt, Oberschlesien. [O.M.]  
 Dias, E. S., Compenhia Lisbonense de Illuminação à Gaz in Lisboa.  
 Rua de Boã Vista. [O.M.]  
 Dickson, Alfr., Aniline Colour Works, Read Holliday and Sons,  
 Huddersfield. [A.M.]  
 Dieckhoff, Dr. Emil, Assist. am Polytechnicum, Karlsruhe i. Baden.  
 [O.M.]  
 Diehl, Dr. C., adr. K. Oehler, Offenbach. [O.M.]  
 Diehl, Dr. Theod., pr. Adr. Farbwerke, Höchst a. M. [O.M.]  
 Diepenbroick, Dr. W. Frhr. v., Zuckerfabrik Ossendorf bei Ehrenfeld  
 bei Cöln a. R. [O.M.]  
 Dieterich, Eug., Fabrikbesitzer, Helfenberg b. Dresden. [O.M.]  
 Dietrich, Georg, Bad. Anilin- u. Sodafabr., Ludwigshafen a. R. [O.M.]  
 Dittler, Dr. G. Aug., Höchst a. M. [O.M.]  
 Dittmann, G., Berlin SW., Friedrich-Str. 19. [O.M.]  
 Dittmar, W., Professor, Andersonian University, Glasgow. [O.M.]  
 Divers, Dr. E., Prof. of Chemistry, Engineering College, Tokio.  
 [A.M.]  
 Dobbin, Dr. Leonard, Chemical Laborat. of the Univers., Edinburgh,  
 Scotland. [O.M.]  
 Doebner, Dr. O., Priv.-Doc. a. d. Universität, Georgenstr. 34., NW.  
 Berlin. [O.M.]  
 Döhring, Dr. Ad., Prof. a. d. Univ. Cordoba (Argentinien). [A.M.]  
 (Adr.: Deuerlich's Buchhandlung in Göttingen.)  
 Domeier, Albert, 3 Botolph Lane, London EC. [O.M.]  
 Donath, Eduard, K. K. Adjunct am chem. Labor. der Bergakademie  
 Leoben. [A.M.]  
 Donath, Dr. Julius, Priv.-Doc., Baja in Ungarn, Comitát Bács. [O.M.]  
 Doremus, Dr. Ch. A., 127 East, 27<sup>th</sup> Street, New-York. [O.M.]  
 Dornemann, G. W., 190 Rue nationale, Lille. [O.M.]  
 Dorp, Dr. W. A. van, 170 Heerengracht, Amsterdam. [O.M.]  
 Dörrenberg, Dr. O., Schweizerhalle b. Basel. [O.M.]

- Doyer, Dr. J. W., Amersfoort, Holland. [O.M.]  
 Drebes, Dr. Franz, Eldena b. Greifswald. [O.M.]  
 Drechsel, Prof. Dr. E., Leipzig, Fürstenstr. 7 III. [O.M.]  
 Drehschmidt, H., Chemiker der städt. Gaswerke, Müllerstr. 184a., N. Berlin. [O.M.]  
 Drewsen, V. B., Beutze Brug, Christiania. [O.M.]  
 Driedger, Adolf, per Adr. Dr. C. Leverkus & Söhne, Leverkusen bei Cöln. [O.M.]  
 Dubois, Ed., Prof. a. d. Universität, Genf. [O.M.]  
 Dubois, Ch., Laborat. de l'école de médecine, Paris. [O.M.]  
 Dudley, William L., 19 East, 3<sup>d</sup> Street, Covington, Kentucky. [O.M.]  
 Düesberg, Victor, Assist., Bochum, Westfäl. Berggewerkschaft. [O.M.]  
 Duisberg, Carl, stud. chem., Jena, Quergasse 403. [A.M.]  
 Dulk, Dr. L., Berlin SW., Oranienstr. 85/86. [O.M.]  
 Dumas, J., Membre de l'Institut, Paris. [E.M.]  
 Dumcke, O., Assist. a. chem. Univ.-Lab., Königsberg i. Pr., Vorderrossgarten 39. [O.M.]  
 Dumreicher, Dr. Oscar, Frhr. von, Zürich, Zürich-Fluntern, Zürichbergstr. 12. [O.M.]  
 Duncklenberg, R., adr. J. C. Duncklenberg, Elberfeld. [O.M.]  
 Dunn, J. J., College of Physical Science, Newcastle-on-Tyne. [A.M.]  
 Dunstan, Wyndham R., 17 Bloomsbury Square, London WC. [O.M.]  
 Dürre, Dr. M., Fabrikbesitzer, Sudenburg-Magdeburg. [O.M.]  
 Duve, Dr. A., Adler-Apotheke, Metz. [O.M.]  
 Duvilliers, Prof. M., Algier, Ecole supérieure. [O.M.]  
 Dyckerhoff, Dr. K., Cementsfabrik in Biebrich a. Rh. [O.M.]  
 Ebell, Dr. P., Hannover, Andreastr. 26 II. [O.M.]  
 Eberhard, Arwed, Dorpat, Botanische Str. 28. [A.M.]  
 Eberhardt, Dr. C., Ostallee 142b, Crefeld. [O.M.]  
 Ebert, Boleslaw, Berlin NW., Hegelplatz 2. [A.M.]  
 Ebert, Gustav, Strassburg i. E., Chem. Institut. [O.M.]  
 Ebert, Herm., stud. chem., Leipzig, kl. Fleischergasse 14. [O.M.]  
 Ebert, Dr. P., Zuckerfabrik, Belleben b. Halle a. S. [O.M.]  
 Ebert, Dr. Robert, Coswig in Sachsen. [O.M.]  
 Eberwein, A., pr. Adr.: L. Momm, Forest près Bruxelles. [O.M.]  
 Ebrard, Dr. Rud., Genève, Ecole de chimie. [O.M.]  
 Ebstein, Professor W., Göttingen. [O.M.]  
 Edlich, Rich., Chemiker b. J. E. Devrient, Zwickau. [O.M.]  
 Egli, Walter, pr. Adr. K. Oehler, Offenbach a. M. [O.M.]  
 Ehrensberger, Emil, Sayner Hütte b. Coblenz. [A.M.]  
 Ehrhard, Dr. W., Frankfurt a. M., Röderbergweg 154. [O.M.]  
 Ehrlich, Dr. L., Glauchau in Sachsen. [O.M.]  
 Eickemeyer, Dr. Carl, p. Adr.: Anilinfarbenfabrik v. Carl Jäger, Stockum b. Düsseldorf. [O.M.]

- Einhorn, Dr. Alfr., Tübingen, Neue Str. 18. [O.M.]  
 Eisenberg, James, Berlin NW., Georgenstr. 36. [O.M.]  
 Eisenlohr, H., Apotheker, Schopfheim b. Wiesenthale. [O.M.]  
 Eitner, Wilh., Director der Versuchs-Station für Leder-Industrie,  
 Gumpendorferstr. 89, Wien VI. [O.M.]  
 Ekman, G., p. Adr.: Carnegie & Co., Gothenburg. [O.M.]  
 Ekstrand, Dr. Å. G., Docent an der Universität, Upsala. [O.M.]  
 Elb, Max, Fabrikbesitzer, Dresden. [O.M.]  
 Elbers, Dr. Ch., Firma Gebr. Elbers, Hagen in Westf. [O.M.]  
 Elbs, Dr. K., Freiburg i. B., Univ.-Lab. [O.M.]  
 Elion, H., Leyden, Nieme Ryn 19. [A.M.]  
 Elsaesser, Dr. Emil, Assist. im chem. Lab., Tübingen. [A.M.]  
 Elsbach, Leo, Berlin NW., Johannisstr. 22. [A.M.]  
 Eltzbacher, Fr., Berlin W., Kanonierstr. 23. [A.M.]  
 Embden, Dr. F. C. E. van, Apotheker, Utrecht. [O.M.]  
 Emde, Dr. B., Apotheker, Opladen, Reg.-Bez. Düsseldorf. [O.M.]  
 Emmerich, Dr. Rud., Assist., Windmühlstr. 48 II, Leipzig. [O.M.]  
 Emmerling, Dr. A., p. A. Magius, Hafenstr. 2, Kiel. [O.M.]  
 Emmerling, Dr. Oscar, Breslau, Paradiesstr. 1. [O.M.]  
 Emmert, August, Univ.-Labor., Würzburg. [O.M.]  
 Eudemann, Dr. Herrm., 33 Nassau Str., New-York. [O.M.]  
 Engelbrecht, Dr. A., Chemiker, Hamburg, Hammerbrookstr. 9. [O.M.]  
 Engelhorn, Dr. Friedr., Mannheim, A I 3. [O.M.]  
 Engler, Dr. C., Prof. a. Polyt., 119 Kriegsstr., Karlsruhe. [O.M.]  
 Engström, Dr. N., Alnarp, Akarp (Schweden). [O.M.]  
 Erbslöh, C. Hugo, Düsseldorf. [O.M.]  
 Erdmann, Dr. C. G., Beeideter Gerichts- u. Handelschemiker, Altona.  
 [O.M.]  
 • Erdmann, Dr. C. O., Professor, Lichterfelde bei Berlin. [O.M.]  
 Erdmann, Dr. Ernst, Strassburg i. E., Steingasse 3. [O.M.]  
 Erdmann, Dr. J., Flottbeckestr. 94, Ottensen. [O.M.]  
 Erhardt, F., Magister der Pharmacie, Prag, Univ.-Lab. [A.M.]  
 Erlenmeyer, Dr. E., Professor, Polytechnicum, München. [O.M.]  
 Erréra, Dr. Léon, 6 Rue Royale, Brüssel. [O.M.]  
 Esenbeck, Ed., Kgl. Reallehrer, Kitzingen. [O.M.]  
 Espenschied, Dr. R., St. Gour a. Rh. [O.M.]  
 Etard, Dr. A., 49 Boulevard Voltaire, Paris. [O.M.]  
 Etti, C., Beatrixgasse 16, Wien III. [O.M.]  
 Eugling, Dr. W., Dirigent der agric.-chem. Versuchs-Station des  
 Land. Vorarlberg, Tisis bei Feldkirch. [O.M.]  
 Eugster, E., Blackley chemical works, Blackley n. Manchester. [A.M.]  
 Evans, John C., Royal College of Chemistry, South Kensington  
 Museum, London SW. [O.M.]  
 Eykman, J. F., Shyakujo Mekuroboshi Ichome, Tokio, Japan. [O.M.]

- Fabian, Dr. C., Duisburg. [O.M.]  
 Fabiny, Professor, Dr. Rud., Klausenburg in Ungarn. [O.M.]  
 Falck, Dr. F. A., Professor, Kiel. [O.M.]  
 Fasolt, H., Rheinstr. 28, Freiburg i. B. [A.M.]  
 Faudel, Dr. M., Fürst. Lichtenstein'sche Cellulose-Fabrik, Stuppach bei Gloggnitz, Nied.-Oest. [O.M.]  
 Faust, Dr. Aug., Göttingen. [O.M.]  
 Feder, Dr. Ludw., Physiolog. Inst., München, Maximilian-Str. 34 II. [O.M.]  
 Fehling, Prof. Dr. H. von, Geh. Hofrath, Stuttgart. [O.M.]  
 Fehrmann, Albert, Betriebschemiker, Riehl b. Cöln. [A.M.]  
 Feldmann, Dr. A., Bremen. [O.M.]  
 Felmayer, Victor, Ketenhofer Druckfabrik, Schwechat b. Wien. [O.M.]  
 Ferguson, John, Prof., University, Glasgow. [L.M.]  
 Ferko, Paul, Adr.: Mad. Gros, Plainpalais Chimin Vignier II, Genf. [A.M.]  
 Fernbach, Aug., 54 Rue Labruyère, Paris. [A.M.]  
 Feuerlein, Dr. Carl, Gohlis-Leipzig, Lindenstr. [O.M.]  
 Fieberg, Dr. E., Berlin N., Pl. v. d. Neuen Thore 5. [O.M.]  
 Fikentscher, Dr. Frdr., Assist. a. chem. Laborat. d. Polytechnicums, Darmstadt. [O.M.]  
 Fileti, Prof. Dr. Michele, Universita Catania (Sicilia). [O.M.]  
 Filippuzzi, Professor F., Universität, Padua. [O.M.]  
 Finckh, Dr. C., Apotheker, Biberach (Württemberg). [O.M.]  
 Finkener, Dr. R., Prof. a. d. Bergakad., Flottwellstr. 14, W. Berlin. [O.M.]  
 Fischer, Bernhard, Poppelsdorf b. Bonn, Friedrichstr. 6. [A.M.]  
 Fischer, Prof. Dr. Emil, Chem. Lab. d. Akademie, München. [O.M.]  
 Fischer, Dr. Eugen, Farbwerke in Höchst a. M. [O.M.]  
 Fischer, Dr. F., Gustav Adolphstr. 23, Hannover. [O.M.]  
 Fischer, Fr., Farbwerke, Höchst a. M. [O.M.]  
 Fischer, Dr. G., Fabrikbesitzer, Höchst a. M. [O.M.]  
 Fischer, Georg, Chemiker, Dresden-Neustadt, Schmelztiegelfabrik Bessel. [O.M.]  
 Fischer, Heinrich, Chemiker, Wien IV, Weyringergasse 24. [O.M.]  
 Fischer, Max, Oberlehrer am K. Lyceum, Strassburg i. E. [O.M.]  
 Fischer, Dr. O., Privatdocent, Arcisstr. 1, München. [O.M.]  
 Fischesser, Alfr., Schoenu-Wiesenthal (Baden). [O.M.]  
 Fischli, Dr. H., Schwanden, Ct. Glarus (Schweiz). [O.M.]  
 Fisher, W. W., 2 Park Crescent, Oxford. [O.M.]  
 Fittica, Dr. F., Privatdocent, Marburg i. H. [O.M.]  
 Fittig, Dr. R., Prof., Universität Strassburg i. E. [O.M.]  
 Fitz, Dr. Alb., Strassburg i. Els., Züricher Str. 25. [O.M.]  
 Flawitzky, F., Docent d. Chemie a. d. Univ., Kasan. [O.M.]

- Fleck, Hugo, Teplitz, Böhmen. [O.M.]  
 Fleischer, Dr. A., Privat-Docent, Erlangen. [O.M.]  
 Fleitmann, Dr. Theodor, Iserlohn. [O.M.]  
 Flemming, Dr. Hugo, Kalk bei Deutz. [O.M.]  
 Fletcher, Jos., Dublin, 13 Usher's Island. [O.M.]  
 Flight, Dr. W., British Museum, Cromwell Road, London SW. [O.M.]  
 Flückiger, Dr. F. A., Professor, Universität Strassburg, Els. [O.M.]  
 Fontaines, O. de, Paris, 34 Rue de la Montagne St. Geneviève.  
 [O.M.]  
 Foote, Herbert C., Cleveland, Ohio, 37 Arlington Court. [A.M.]  
 Forel, Alexis, Paris, Quai Voltaire 1. [A.M.]  
 Forrer, Karl, Arcis-Str. 1, München. [O.M.]  
 Forst, Dr. C., Fabbrica Lombarda di Prodotti chimici, Mailand. [O.M.]  
 Forster, Dr. Arthur, Plauen i. Voigtl., Reichsstr. 28. [O.M.]  
 Forster, Dr. Fr., Apotheker, Frick, Ct. Aargau. [O.M.]  
 Forster, Dr. J., Prof., Amsterdam, Nicolaus, Witsenkade No. 8.  
 [O.M.]  
 Förster, Dr. Carl, Assist., Dresden, Altst., Zeughausplatz 3. [O.M.]  
 Förster, P., Chemiker, Zuckerfabrik Schwittersdorf b. Beesenstedt.  
 [A.M.]  
 Franchimont, Dr. A. P. N., Prof. a. d. Univ., Leiden, Niederlande,  
 Rapenburg 4. [O.M.]  
 Franck, Dr. A., Leibnitzstr. 80, Charlottenburg bei Berlin. [O.M.]  
 Franck, Dr. E., Chemiker, Elberfeld, p. Adr.: Hrn. Bayer & Co. [O.M.]  
 Frank, Dr. G., Fabrikbesitzer, Küppersteg bei Cöln. [O.M.]  
 Frankland, Prof. Ed., F. R. S., The Yews, Reigate Hill, Reigate  
 (England). [E.M.]  
 Frankland, Dr. Percy F., Royal College of Chemistry, South Ken-  
 sington Museum, London SW. [O.M.]  
 Fraude, Dr. Georg, Mannheim, Chem. Fabrik Lindenhoff. [O.M.]  
 Freese, Dr. C., Gewerbeschule, Brieg, Reg.-Bez. Breslau. [O.M.]  
 Frerichs, Dr. Fr., c. o. G. Mallinckrodt & Co., St. Louis, U.S.A. [O.M.]  
 Frerichs, Dr. med. F. T., Geh. Medicinalrath, Bismarckstr. 4, NW.  
 Berlin. [O.M.]  
 Fresenius, Dr. H., Chemisches Laboratorium, Wiesbaden. [O.M.]  
 Fresenius, Dr. R., Hofrath, Wiesbaden. [E.M.]  
 Fresenius, Dr. Wilh., Chem. Laborat., Wiesbaden. [O.M.]  
 Freund, Dr. A., Prof., Lemberg, St. Georgsplatz [O.M.]  
 Frey, Dr. J. H., Firma: Frey & Sening, Marienstr. 14<sup>b</sup>, Leipzig. [O.M.]  
 Freydl, Julian, Harrachgasse 14, Graz, Steiermark. [O.M.]  
 Freytag, Dr. Bruno, Erkner b. Berlin. [O.M.]  
 Friederici, Dr. Theod., Querstr. 2, Görlitz. [O.M.]  
 Friedländer, Dr. Heinrich, Kronen-Apotheke, Friedrichstr. 160, W.  
 Berlin. [O.M.]



- Friedländer, Dr. Louis, Apothekenbes., Berlin C., Stralauer Str. 47. [O.M.]
- Friedländer, Dr. Paul, München, Arcisstr. 1. [O.M.]
- Friedländer, Prof. Dr. S., Breslau, Matthiasstr. 94. [O.M.]
- Friedrich, Joh., Königl. Reallehrer, Neumarkt (Oberpfalz). [O.M.]
- Friedrich, Dr. R., Assistent am chem. Institut, Würzburg. [O.M.]
- Friese, Dr. Georg, Heidelberg, Laborat. des Herrn Dr. Bernthsen, Brunnengasse. [A.M.]
- Fris, Goesta, pr. Adr. Hylm & Co., Stockholm. [O.M.]
- Frische, Paul Frdr., Tübingen, Hotel zum Kaiser. [O.M.]
- Friswell, Richard J., 10 Clapton Square, London E. [O.M.]
- Fritzsche jr., Herm. (Firma Schimmel & Co.), Leipzig. [O.M.]
- Fritzsche, Dr. Theodor von, Fabrikbesitzer, Frankfurt a./M. [L.M.]
- Fröhling, R., Fabrikbesitzer, Prinzen-Allee 87., N. Berlin. [O.M.]
- Fronmüller, Dr. C., pr. Adr. Farbwerke, Höchst a. M. [O.M.]
- Froté, Préparateur de Chimie à la Sorbonne, Paris. [O.M.]
- Fuchs, Alfr., Assistent am Chem. Lab. d. Univ., Warschau. [O.M.]
- Fuchs, Aug., Fabrikbesitzer, Oderbruch b. Crefeld. [O.M.]
- Fuchs, Dr. C. W. C., Professor, Meran (Tyrol). [O.M.]
- Fuchs, Dr. Friedr., Basel, Klingenthalstr. 74. [O.M.]
- Fueter, Paul, Apotheker in Burgdorf (Cant. Bern). [A.M.]
- Full, Camill, Lehrer a. d. Kreisrealschule, Würzburg. [O.M.]
- Fürth, Alfred, Wien, Carls-gasse 9. [A.M.]
- Fürth, Hugo, Wien I., Kaerntnerstr. 17. [O.M.]
- Gabba, Dr. Luigi, Prof. d. Chemie, Mailand, Piazza Cavour 4. [O.M.]
- Gabriel, Dr. S., Oranienburgerstr. 56, II., N. Berlin. [O.M.]
- Gaehlgens, Dr. Carl, Prof., Giessen, Neue Anlage C. 26. [O.M.]
- Gaess, Dr. Franz, p. Adr.: Dahl & Co., Barmen. [O.M.]
- Gall, Heinr., Maison Poirrier, St. Denis-Paris. [A.M.]
- Gallik, Geza von, Apotheker, Sator Allya Ujehly (Ungarn). [O.M.]
- Gans, Dr. L., Frankfurt a. M. [O.M.]
- Gantter, Dr. Fr., Stuttgart, Neckarstr. 44 III. [O.M.]
- Gardner, John, 3 Hanover Street, London W. [O.M.]
- Garzarolli von Thurnlackh, Carl, Assist. a. Chem. Inst., Graz, Steiermark. [O.M.]
- Gastell, Otto, Paradier No. 7, Genève. [O.M.]
- Gauhe, Dr. Fr., adr. Hoesterey & Gauhe in Eitorf a. d. Sieg. [O.M.]
- Gebhard, Dr. F., Dessauer Actien-Zucker-Raffinerie, Dessau. [O.M.]
- Gegerfelt, H. von, Gothenburg in Schweden. [O.M.]
- Geilinger, Joh. C., Chemiker, adr. Gebr. Geilinger, Winterthur, Schweiz. [O.M.]
- Geisler, Dr. Carl, Breslau, Tauenzienstr. 63 I., [O.M.]
- Geissler, Dr. H., Nachfolger Franz Müller, Bonn. [O.M.]
- Genth, F. A. jr., Philadelphia, Univ. of Pennsylvania. [L.M.]

- Genz, Dr. B., Köpnickstr. 142 II., SO. Berlin. [O.M.]
- Geoghegan, Edward G., c. o. W. P. Geoghegan, St. James's Gate, Dublin. [O.M.]
- Georgievics, Georg v., Mülhausen i. E., Chemie-Schule. [A.M.]
- Georgievits, Paul, Budapest, Eszterbüzy-Gasse 24. [O.M.]
- Gerber, Dr. N., The American Swiss Milk Product Co., Mahwah, Bergen County, New Jersey, U. S. A. [O.M.]
- Gerhardt, Carl, Hütteningenieur, Kupferhütte, Duisburg-Hochfeld. [O.M.]
- Gerichten, Dr. E. von, Erlangen, Chem. Univ.-Lab. [O.M.]
- Gerke, Dr. K., Uerdingen a. Rhein. [O.M.]
- Gerlach, Albert, Neues chem. Laboratorium, Tübingen. [O.M.]
- Gerland, Dr. B. W., Accrington, England. [O.M.]
- Gerlich, Dr. Gust., Schöningen. [O.M.]
- German, Ludw., München, Augustenstr. 8 I. [O.M.]
- Geromont, Fr., Chemiker, Winkel am Rhein. [O.M.]
- Gerr, Julius, Freiburg i. B., Merianstr. 35 III. [O.M.]
- Gerresheim, H., Assistent an der Technischen Hochschule, Aachen. [O.M.]
- Geuther, Dr. Anton, Professor, Universität Jena. [O.M.]
- Geyer, Dr. A., Michaelkirchplatz 23, Berlin SO. [O.M.]
- Giacoso, Dr. med. Pietro, Turin, Via San Donato 57. [O.M.]
- Gibbs, Wolcott, Professor, Cambridge, Mass., U. S. A. [O.M.]
- Gilbert, Dr. H., Deichstr. 17, Hamburg. [O.M.]
- Gilm, Dr. Hugo von, Ober-Realschul-Professor, Wiener-Neustadt. [O.M.]
- Gilmer, Dr. L., Director im Verein chem. Fabriken, Mannheim, Z. P. 1, No. 16. [O.M.]
- Gintl, Dr. Wilh., Prof. am deutschen Polytechnicum, Prag. [O.M.]
- Girard, Ch., Labor. chim. de la Préf. Police, Paris. [L.M.]
- Girtanner, C. Ferd., Färberei Greifensee, Canton Zürich. [O.M.]
- Glaser, Dr. C., Anilinfabrik, Ludwigshafen a. R. [O.M.]
- Glasner, Dr. R., Troppau, Oesterreich. Schlesien. [O.M.]
- Glatzel, Dr. Eman., Königl. Gewerbeschule, Breslau. [O.M.]
- Gleichmann, L., Aachen, Templergraben 16. [O.M.]
- Gluge, Otto, chez Solvay & Co., Varangéville — Dombasle près Nancy. [O.M.]
- Gnehm, Dr. Rob., Professor, Adr.: Bindschedler & Busch, Basel. [O.M.]
- Gocht, C., Chemiker, Ebersbach bei Löbau. [O.M.]
- Goebel, Dr. Hugo, Garzweiler, Reg.-Bez. Düsseldorf. [O.M.]
- Goëss, Bruno, Chemiker, Soldin, Regbz. Frankfurt a. O. [O.M.]
- Gohren, Dr. v., Prof., Director d. landw. Lehranstalt Mödling bei Wien. [O.M.]

- Goldberg, Dr. Alwin, Leipzig, Reichsstr. 20/21 IV. [O.M.]  
 Goldenberg, Dr. H., Winkel a. Rh. [O.M.]  
 Goldschmidt, Dr. A., Elberfeld, Königstr. 359. [A.M.]  
 Goldschmidt, Carl, Stud., p. Adr.: Dr. O. Kersten, Plan-Ufer 93, S. Berlin. [O.M.]  
 Goldschmidt, Dr. Guido, Wien IX, Wasagasse 9. [O.M.]  
 Goldschmidt, Dr. Heinr., Zürich, Chem. Lab. des Polytechnicums. [O.M.]  
 Goldschmidt, Dr. M., Gitschinerstr. 91., SW. Berlin. [O.M.]  
 Goldschmidt, Dr. S. A., New-York, 59 Liberty Str. [O.M.]  
 Goldschmidt, Dr. Victor, Elberfeld, Königstr. B. 59. [O.M.]  
 Golkowsky, Sylvin, Wladawa, Polen, Prov. Siedleck, [A.M.]  
 Gooch, F. A., Dr. phil., University, Cambridge, Mass., U. S. A. [O.M.]  
 Göpner, C., Director der rhein. Dynamitfabrik, Opladen, Rheinprov. [O.M.]  
 Goppelsröder, Dr. F., Prof., Mülhausen i. Els. [O.M.]  
 Gossmann, Jul., Charlottenstr. 77, Berlin SW. [O.M.]  
 Göttig, Dr. Christian, Lichterfelde b. Berlin. [O.M.]  
 Gottstein, Leo, Strassburg i. E., Kalbsgasse 13. [A.M.]  
 Gradmann, Dr. Arnold, bei Herren Gebrüder Treuler, Ennenda (Glarus) Schweiz. [O.M.]  
 Graebe, Dr. C., Prof., École de chimie, Genf. [O.M.]  
 Graeff, Dr. Franz, Chem. Universitäts-Laboratorium, Freiburg i. Br. [O.M.]  
 Graham, Charles, D. Sc. University College, London W. C. [L. M.]  
 Graham, Christ. C., 29 Wilberforce Street, Anlaby Road, Hull. [O. M.]  
 Gramp, Friedr., Assistent an der Industrieschule, Nürnberg. [O.M.]  
 Grätzel, Adolph, Fabrikbesitzer, Gostreestr., Hannover. [O. M.]  
 Greenaway, Alf. John, Assistent of the Royal College of Chemistry, 11 Pemberton Gardens; Upper Holloway London. [O.M.]  
 Greene, Dr. Wm. H., Central High School, Philadelphia, Pa. [O.M.]  
 Greenish, J. Edward, 20 New Street, Dorset Square, London. [O. M.]  
 Gregory, J. F. Mc., Amherst in Mass., U. S. A. [A.M.]  
 Greiff, Dr. Ph., Frankfurt a. M., Röderbergweg 154. [O.M.]  
 Grenfell, John G., 1 Cecil Road, Clifton College Bristol. [O.M.]  
 Grete, Dr. E. A., Vorstand d. agricult.-chem. Controllstation, Polytechnicum, Zürich. [O.M.]  
 Grethen, Dr. W., Assist. u. d. landw. Vers.-Stat., Hildesheim. [O. M.]  
 Griess, John P., F. R. S., Burton on Trent. [O.M.]  
 Grimm, Dr. F., Gunzenhausen, Bayern. [O.M.]  
 Grimmer, Henry, Chemiker, p. Adr.: Herren Baartz & Zoon, Bierbouwerij de Oranjeboom in Rotterdam. [O.M.]  
 Grodzk, M., Schlesischestr. 13/14, SO. Berlin. [O.M.]

- Gros, Alfr., stud. chem., Bruchsal i. Baden. [O.M.]  
 Groshans, J. A., 371 Hoogstraat, Rotterdam. [O.M.]  
 Grossmann, Fräulein Malvina, St. Petersburg, Chem. Univ.-Laborat.  
 [O.M.]  
 Grote, Dr. Carl, Apotheker, Braunschweig. [O.M.]  
 Grote, Dr. L., Hannover, Hildesheimerstr. 61. [A.M.]  
 Groth, Dr. P., Professor, Universität Strassburg (Elsass). [O.M.]  
 Groves, Ch. E., Upper Kennington Lane 80; London S. E. [L.M.]  
 Grube, Dr. L., Osnabrück, Herderstr. 25 I. [O.M.]  
 Grubenmann, U., Prof., Cantonschule, Frauenfeld, Canton Thurgau  
 (Schweiz). [O.M.]  
 Gruber, Dr. Max, München, Landwehrstr. 32<sup>c</sup> II. [O.M.]  
 Grund, Georg, Phys.-chem. Inst. d. Hrn. Prof. Wiedemann, Leipzig.  
 [O.M.]  
 Gruenzweig, Dr. Carl, Ludwigshafen a. Rh. [O.M.]  
 Grüneberg, Dr. H., Cöln a. Rh, Holzmarkt 25a. [O.M.]  
 Grünling, Dr. Friedr., mineral. Institut, Strassburg i. E. [O.M.]  
 Guareschi, Prof. J., 18 via di Po, Turin. [A.M.]  
 Guckelberger, Dr., Giessenhagen bei Grossalmerode. [O.M.]  
 Gukassianz, Paul, Baku, Kaukasien, Russland. [O.M.]  
 Gundelach, Carl, Asnières près Paris, 37 Rue de Paris. [O.M.]  
 Gundelach, Emil, 14 rue du Bac d'Asnière, Clichy, Seine (France).  
 [O.M.]  
 Günther, R., cand. chem., Merianstr. 8, Freiburg i. B. [A.M.]  
 Gürke, Dr. O., p. Adr.: Farbwerke, Höchst a. M. [O.M.]  
 Güssefeld, Dr. O., Hamburg, Alter Jungfernstieg 2. [O.M.]  
 Guthzeit, Dr. Max, Forsilehranstalt, Aschaffenburg. [O.M.]  
 Gutknecht, Dr. H., p. Adr.: Bad. Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. [O.M.]  
 Güttler, Dr. Carl, von der Tannstr. 8 III., München. [O.M.]  
 Gyiketta, J., p. Adr.: Farbenfabrik v. Feuerlein, Stuttgart-Feuerbach.  
 [O.M.]  
 Haarhaus, Dr. A., adr. G. B. Rossbach, Barmen. [O.M.]  
 Haarhaus, Dr. W., Stearinfabrik, Elberfeld. [O.M.]  
 Haarmann, Dr. W., Holzminden a. d. Weser. [O.M.]  
 Haas, Rob., Chemiker, Karlsruhe, Techn. Laboratorium. [O.M.]  
 Haas, Th., Prof., Badische Anilin- u. Sodafabrik, Stuttgart. [O.M.]  
 Habel, Dr. Louis, Adr.: E. Th. v. Peessnegger, Hamburg. [O.M.]  
 Habermann, Dr. J., Professor d. techn. Hochschule, Brünn (Mähren).  
 [O.M.]  
 Haen, Dr. E. de, Fabrikbesitzer, List vor Hannover. [O.M.]  
 Haensel, Gust., Firma Heinr. Haensel, Fabrik äther. Oele, Pirna a. E.  
 [O.M.]  
 Haffter, H., Apotheker, Weinfeld, Schweiz. [O.M.]

- Hagemann, John, Cincinnati, Ohio, 106 Bankstreet. [O.M.]  
 Hagen, Dr. A., Berlin SW., Tempelhofer Ufer 3<sup>a</sup>. [A.M.]  
 Hagen, Dr. I. S., Christiania, Münkedamsvejen 80. [O.M.]  
 Hagenbuch, Dr. H., Offenbach, Obermainstr. 71. [O.M.]  
 Hahn, Dr. Eduard, Assist. a. chem. Labor. d. technol. Inst., St. Petersburg. [O.M.]  
 Haines, Reuben, Wayne St, Germantown, Penns. [A.M.]  
 Haitinger, Ludwig, Wien IX, Wasagasse 9. [A.M.]  
 Hale, Albert C., Colden, Colorado, Staate School of Mines. [O.M.]  
 Halford, B. Fred., B. Sc., London W., 26 Cleveland Gardens, Hyde Park. [A.M.]  
 Hall, Prof. Dr. Lyman B., Haverford College, Montgomery County, Penns. [O.M.]  
 Haller, Prof. Alb., Chef des trav. pratiques, Nancy, École sup. de pharm. [L.M.]  
 Hallock, Dr. Ed. J., 165 High-street, Boston, Mass., U. S. A. [O.M.]  
 Hamberger, Dr. Paul, Apothekenbes., Ohlau i. Schl. [O.M.]  
 Hamburger, Dr. Sgfr., London N.W., 16 Fellows Road, Haverstock Hill. [O.M.]  
 Hammarsten, Dr. Olof, Prof. d. med. Chemie a. d. Univers., Upsala. [O.M.]  
 Hammerbacher, Dr. Fr., Nürnberg, Waitzenstr. 11. [O.M.]  
 Hammerschlag, Dr. W., pr. Adr.: Farbwerke, Höchst a. M. [O.M.]  
 Hammerschmidt, Franz, Leipzig, Carolinenstr. 20<sup>b</sup>. [A.M.]  
 Hanhart, Dr. Ulrich, p. Adr.: Bindschedler & Busch, Basel. [O.M.]  
 Hänlein, Friedr., Apotheke „zum Stern“, Fürth b. Nürnberg. [O.M.]  
 Hanriot, Maur., Prof. agrégé, Paris, 5 Rue St. Benoit. [A.M.]  
 Hantzsch, Dr. Arthr. Rud., Phys.-chem. Labor., Leipzig, Universitätsstr. 16. [O.M.]  
 Harcourt, A. Vernon, Prof. F. R. S., Christchurch College, Oxford. [L.M.]  
 Harding, Aug., Assistent am chem. Laboratorium der University of Berkeley, California, U. S. A. [O.M.]  
 Harding, Aug., Freiberg, Sachsen, Erbische Str. 609. [O.M.]  
 Harmsen, Dr. W., p. Adr.: Hrn. Dr. Krause, Cöthen. [O.M.]  
 Harnack, Prof., Dr. Erich, Halle a. S., Charlottenstr. 2 II. [O.M.]  
 Harpe, Charles de la, Industrieschule, Mülhausen i. Els. [O.M.]  
 Harrow, Dr. George H., The Laboratory, Mssrs. Allsopp & Sons, Burton on Trent (England). [O.M.]  
 Hart, Edw., Lafayette College, Easton Pennsylvania U. S. A. [O.M.]  
 Hartmann, Dr. Oscar, Heidenheim, Württemberg. [O.M.]  
 Hartwig, Dr. Ernst, Eisenhüttenwerk Thale a. Harz. [O.M.]  
 Hartwig, Dr. F. C., pr. Adr.: Hofmann & Schötensack, Ludwigshafen a. Rh. [O.M.]

- Hasenclever, R., General-Director d. Rhenania, Stollberg b. Aachen. [O.M.]
- Hasse, Dr. Georg, Saarau in Schlesien. [O.M.]
- Hasselt, Dr. A. van, Lehrera. d. höh. Bürgerschule in Assen (Holland). [O.M.]
- Hassenkamp, Dr. Hugo, Elberfeld, Vogelsaue 6. [O.M.]
- Hatton, Frank, Royal College of Chemistry, London SW. [O.M.]
- Hauchecorne, W., Bergrath, Invalidenstr. 42/47, N. Berlin. [L.M.]
- Hauff, Julius, Feuerbach b. Stuttgart. [A.M.]
- Hausamann, Dr. Oscar, Liesnig bei Wien, b. F. A. Sarg. [O.M.]
- Hauser, Carl, Adr.: E. Merlanchox, Chemin de Gerland 76, Lyon. [A.M.]
- Hauser, Dr. Th., per Adr. Farbwerke, Höchst a. M. [O.M.]
- Hausaknecht, Dr. O., Oberlehrer a. d. Kgl. Gewerbeschule, Gleiwitz. [O.M.]
- Häussermann, Dr. Carl, Adr.: Chem. Fabr. »Griesheim« b. Frankfurt a. M. [O.M.]
- Hausmann, Wilh., cand. chem., München, Arcistr. 1. [O.M.]
- Haussner, Dr. Georg, Graz, Düngerfabrik. [O.M.]
- Hechinger, Joseph, Mülhausen i. E., Chemie-Schule. [A.M.]
- Hecht, Dr. O., Prof. am Real-Gymnasium, Würzburg. [O.M.]
- Heckmann, Jakob, Univ.-Laborat., Würzburg. [A.M.]
- Hehner, Alb., Bad. Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. R. [O.M.]
- Hehner, Otto, F. C. S., 11 Billiter Square, EC. London. [O.M.]
- Heiden, Prof. Dr. E., Director d. chem. Vers.-Station, Pommritz. [O.M.]
- Heidenhein, Dr. Rud., Prof. a. d. Univers., Ohlauer Stadtgraben 16, Breslau. [O.M.]
- Heidenreich, Emil, Chemiker, Eitorf b. Cöln. [O.M.]
- Heine, Dr. Carl, Kruschwitz, Prov. Posen. [O.M.]
- Heiner, Dr. Georg, Kaiserslautern (Rheinpfalz). [O.M.]
- Heinrich, Dr. R., Professor, Rostock i. M. [O.M.]
- Heintze, Dr. J., Betriebs-Inspector der Kgl. Porzellan-Manufactur, Meissen. [O.M.]
- Helbing, Dr. Carl, München, Theatiner Str. 34. [O.M.]
- Hell, Dr. C., Prof., Paulinenstr. 49 II., Stuttgart. [O.M.]
- Heller, Dr. Alwin, Weissenburgerstr. 6, N. Berlin. [O.M.]
- Hellon, Dr. R., 2 Route du Landi, St. Denis (Seine). [L.M.]
- Helms, Dr. A., Fruchttallee 8, Hamburg. [O.M.]
- Hemilian, Dr. Valerius, Prof. a. chem. Lab. d. Univ., Warschau. [O.M.]
- Hempel, Dr. Carl, Regierungsstr. 1, Magdeburg. [O.M.]
- Hempel, Dr. Walther, Ammonstr. 4. 1 Tr., Dresden. [O.M.]
- Henius, Dr. M., c. o. Wahl brothers, Chicago, Franklin Str. 49. [O.M.]
- Henkel, Dr. L., Kralup bei Prag. [O.M.]
- Henking, Dr. Ernst, adr. Farbwerke, Höchst a. M. [O.M.]

- Henneberg, Friedrich, Chemiker, Porzellanfabrik, Gotha. [O.M.]  
 Henneberg, Dr. W., Professor, Göttingen. [O.M.]  
 Henninger, Arth., Prof. agrégé à la Faculté de médecine à Paris.  
 [L.M.]  
 Henriques, Dr. Robert, München, Theresienstr. 56 I. [O.M.]  
 Henry, Professor L., Löwen (Belgien). [O.M.]  
 Hensgen, Dr. Carl, Univers.-Labor., Leiden, Oude Vest 19. [O.M.]  
 Hensolt, Dr. Ludw., Popelau b. Rybnik, Reg.-Bez. Oppeln. [O.M.]  
 Hepp, Dr. E., Offenbach, bei K. Oehler. [O.M.]  
 Herbst, E., Assistent a. Grossh. chem.-techn. Prüfungsversuchsamt,  
 Karlsruhe in Baden. [O.M.]  
 Hercher, Dr. R., Darmstadt, Wienerstr. 50. [A.M.]  
 Hergt, Dr. Otto, 7 Steinhäuserstr., Bremen. [O.M.]  
 Hermanns, Otto, care of Chas. Cooper & Co., 194 Worth Street,  
 New York, N. Y. [A.M.]  
 Hermes, Prof. Ferd., Blyenbeck b. Afferden (via Venlo). (Holland.)  
 [O.M.]  
 Herold, Dr. Fr., Zweibrücken, Rheinbayern. [O.M.]  
 Herrmann, Alb., Chem. Lab. d. techn. Hochschule, München. [A.M.]  
 Herrmann, C., Einhorn-Apotheke, Emden. [O.M.]  
 Herrmann, Dr. Felix, Maxstr. 4, Würzburg. [O.M.]  
 Hercher, Dr. R., p. Adr.: K. Oehler, Offenbach a. M. [O.M.]  
 Herter, Dr. Erwin, Berlin N., Johannisstr. 3. [O.M.]  
 Hertlein, Ferdinand von, Bes. d. Adlerapotheke in Würzburg. [O.M.]  
 Herzberg, Martin, Berlin NO., Neue Königstr. 87. [A.M.]  
 Herzfeld, Dr. Herm., Berlin N., Oranienburgerstr. 64. [O.M.]  
 Herzig, Dr. Joseph, Wien IX., Wasagasse 9. [O.M.]  
 Herzog, Dr. Ewald, Barmen, Wupperfeld. [O.M.]  
 Herzog, Dr. G., Director d. O. Cement-Fabrik, Dr. Walters Haus,  
 Wilhelmsthal bei Oppeln. [O.M.]  
 Hesemann, Dr. F., Berlin SO., Actiengesellsch. f. Anilinfabrication,  
 v. d. Schles. Thore. [A.M.]  
 Hess, Dr. Ad., Oil Works, Armley Road, Leeds, England. [O.M.]  
 Hess, Dr. Christ., Eisenach, Johannisplatz. [O.M.]  
 Hess, Otto, Chem. Lab. d. techn. Hochschule, München. [A.M.]  
 Hesse, Dr. O., Fabrikdirector, Feuerbach bei Stuttgart. [O.M.]  
 Hessert, Jul., Lehrer an der Realschule in Neuburg a. D. [O.M.]  
 Heuer, E., Fabrikbesitzer, Cotta bei Dresden. [O.M.]  
 Heumann, Prof. Dr. Carl, Hottingen, Freie Strasse, Zürich. [O.M.]  
 Heut, Dr. Gottlieb, Lehrer a. d. Realschule, Freising, Oberbayern. [O.M.]  
 Heyden, Dr. Friedr. v., Fabrikbesitzer, Leipzigerstr., Villa 6, Dresden.  
 [O.M.]  
 Heydenreich, Emil, Chemiker, Eitorf bei Cöln. [O.M.]  
 Heyl, G. F., Fabrikbesitzer, Charlottenburg bei Berlin. [O.M.]

- Heyroth, Dr. Ant., Berlin SW., Grossbeeren-Str. 93, II. [O.M.]
- Hidegh, Prof. Dr. K., Lyceum, Arad, Ungarn. [O.M.]
- Higgin, James, Gaythorn, little Peterstreet, Manchester. [O.M.]
- Hildebrand, C., Apotheker, Breitestr. 1, Hannover. [O.M.]
- Hilger, Dr. A., Professor, Erlangen. [O.M.]
- Hilkenkamp, Dr. Ludw., Fabrikbesitzer, Osnabrück. [O.M.]
- Hill, Prof. Hy. B., University, Cambridge, Mass. U. S. A. [O.M.]
- Hillebrand, Dr. W. F., P. O. Box 2836, Denver, Colorado, U. S. A. [O.M.]
- Hills, Walter, 338 Oxford Str., London W. [O.M.]
- Himmelmann, Dr. P., Elberfeld, Schwanenstr. 26. [A.M.]
- Hinrichson, Rud., Chemiker in der Ferrein'schen Chem. Fabrik, Moscau. [O.M.]
- Hinteregger, Fr., Graz (Steiermark). [O.M.]
- Hintz, Dr. E. J., Wiesbaden, Kapellenstr. 24. [O.M.]
- Hintzmann, Dr. E., Oberlehrer, Remscheid, Reg.-Bez. Düsseldorf. [O.M.]
- Hirsch, Dr. Rob., München, Karlsstr. 21. [O.M.]
- Hittdorf, W., Professor, Münster i. W. [O.M.]
- Hjelt, Dr. Ed., Univ.-Labor., Helsingfors. [A.M.]
- Hobrecker, F., Hamm i. Westf. [O.M.]
- Hochreutiner, G., Limoges (Haute-Vienne) France. [O.M.]
- Hochstetter, H., Strassburg i. E., Chem. Institut. [A.M.]
- Hodges, J. F. W., Queens College, Belfast. [O.M.]
- Hodgkinson, Prof. Dr. V. R., Chem. Laborat., South Kensington Museum, London. [O.M.]
- Hoedt, Dr. G., Oberlehrer, Crefeld. [O.M.]
- Hoermann, Dr. G., Assist. a. chem. Lab. d. Kgl. Thierarzneischule, Berlin NW., Louisenstr. 56. [O.M.]
- Hoermann, Dr. J., Hofapotheker, Berlin C., Am Lustgarten 1a. [O.M.]
- Hoermann, Dr. J. von, Blaufarbenwerk, Marienberg b. Bensheim. [O.M.]
- Hoermann, Dr. O., Am Lustgarten 1a., Berlin C. [O.M.]
- Hoff, Dr. J. H. van t', Amstel 61, Amsterdam. [O.M.]
- Hoffmann, Dr. A., adr. J. A. Benckiser, Ludwigshafen a. Rh. [O.M.]
- Hoffmann, Dr. Carl, (Hofmann'sche Stearinfabrik) Algersdorf b. Graz. [O.M.]
- Hoffmann, Leo, stud. chem., München, Arcisstr. 1, Chem. Lab. [O.M.]
- Hoffmann, Dr. M., Anilinfarbenfabrik, Mainkur b. Frankfurt a. M. [O.M.]
- Hoffmann, Dr. O., Halle a. S., Moritzzwinger 8. [O.M.]
- Hoffmann, Dr. Philipp, Maatschappy voor chem. Industrie, Amsterdam, Achterweg. [A.M.]



- Hoffmann, Dr. W., Bevern bei Barmstedt in Holstein. [O.M.]  
 Hoffmeister, Dr. W., Insterburg. [O.M.]  
 Hofmann, Albert, Chemiker a. d. Vieille Montagne, Preuss. Moersnet  
 b. Aachen. [O.M.]  
 Hofmann, Prof. Dr. A. W., Geh. Reg.-Rath, Dorotheenstrasse 10,  
 NW. Berlin. [L.M.]  
 Hofmann, Dr. K. B., Prof., Gfraz. [O.M.]  
 Hofmann, Dr. P. W., Firma Hofmann & Schötensack, Ludwigshafen a. R.  
 [O.M.]  
 Hoffmann, Dr. R., Fabrikdirector, Marienberg b. Bensheim. [O.M.]  
 Hofmeister, Dr. Franz, Assistent am med.-chem. Laboratorium,  
 Karlsasse 48, Prag. [O.M.]  
 Hollidan, Robert, Aniline Colour Works, Read Holliday and Sons,  
 Huddersfield. [A.M.]  
 Holman, George M., Carbonateville, Neu-Mexiko. [O.M.]  
 Holtmeyer, Dr. A., Melle bei Osnabrück. [O.M.]  
 Holtz, J. F., Director d. chem. Fabrik (v. E. Schering), Fennstr. 11/12,  
 N. Berlin. [O.M.]  
 Höltzer, Dr. Alb., Göttingen, Agricultur-chem. Lab. [O.M.]  
 Hönig, Max, Adjunct der k. k. technischen Hochschule, Brünn.  
 [O.M.]  
 Hoogewerff, Dr. S., Lehrer a. d. höh. Bürgerschule in Rotterdam.  
 [O.M.]  
 Hooker, B. H. H., 17 Silber-Strasse, Clausthal a. H. [O.M.]  
 Hoppe-Seyler, Professor, Strassburg i. Els. [O.M.]  
 Hoppock, Albert E., Hastings on Hudson. [A.M.]  
 Horadam, Jos., Director der Ultramarinfabrik, Düsseldorf, Gerres-  
 heimer Str. [O.M.]  
 Horbaczewski, Joh., Lab. f. med. Chemie, Allgem. Krankenhaus,  
 Wien. [O.M.]  
 Hornung, Dr. F., Leipzig, Carolinenstr. 23 II. [O.M.]  
 Horstmann, Dr. August, Professor, Heidelberg. [O.M.]  
 Hösch, Friedrich A., Fabrikant, Barmen. [O.M.]  
 Hoster, Dr. Franz, Zürich. [O.M.]  
 Howe, Dr. A. B., New Haven Ct., Sheffield Laboratory. [O.M.]  
 Howe, J. Lewis, Göttingen, Ritterplan 3. [A.M.]  
 Huber, Otto, Apotheker, Rue Cherif Pacha, Alexandrien (Egypten).  
 [O.M.]  
 Hübener, Dr. Th., Flensburg. [O.M.]  
 Hübner, Dr. B., Commerzienrath, Fabrikbesitzer, Salomonstr. 21<sup>c</sup>,  
 Leipzig. [O.M.]  
 Hübner, Dr. H., Prof., Göttingen. [O.M.]  
 Hüfner, Dr. G., Prof., Schloss-Laboratorium, Tübingen. [O.M.]  
 Hufschmidt, Fritz, Sonnborn bei Vohwinkel. [O.M.]

- Huggenberg, Dr. Carl, Staats-Laborat., Strohhoff, Zürich. [O.M.]  
 Hülsberg, G., Apotheker, Firma Just & Hülsberg, Stralsund. [O.M.]  
 Hughes, Thomas, The Laboratory, West Wharf, Cardiff, Wales.  
 [O.M.]  
 Hulwa, Dr. Franz, Paradiesgasse, Breslau. [O.M.]  
 Humbert, Aug., Chemiker bei Arzberger, Schöpff & Co., Eisenach.  
 [O.M.]  
 Humpidge, Prof. Dr. T. S., University College of Wales, Aberyst-  
 with (Wales). [O.M.]  
 Hunaeus, Dr. P., Humboldtstr. 25 II, Hannover. [O.M.]  
 Hundhausen, Dr. Joh., Stärkefabrik, Hamm i. Westf. [O.M.]  
 Hunnius, Dr. Herm., Hildesheim, Scheelenstr. 297. [A.M.]  
 Huppert, Dr. H., Prof. d. med. Chemie, Salzgasse 8, Prag. [O.M.]  
 Hüssener, Dr. H., Oberlehrer, Frobenstr. 13 III., Berlin. [O.M.]  
 Hussy, Hans, Chemiker, Luino, Lago maggiore. [O.M.]  
 Icely, Alexander, Assistent am Univers.-Laborat., Basel. [O.M.]  
 Ihle, Dr. Rud., Polytechnicum, Darmstadt. [O.M.]  
 Ihlée, Dr. Ernst, Director der Zuckerfabrik, Trachenberg, Reg.-Bez.  
 Breslau. [O.M.]  
 Ilinski, M., Berlin C., Klosterstr. 36, Anorg. Labor. [A.M.]  
 Istel, Ernst, Chem. Univ.-Labor., Freiburg. [A.M.]  
 Jackson, Prof. Charles L., 17 Follenstr., Cambridge, Mass., U. S. A.  
 [O.M.]  
 Jackson, Oscar R., Concord, Mass., U. S. A. [O.M.]  
 Jacobsen, Dr. E., Müllerstr. 171, N. Berlin. [O.M.]  
 Jacobsen, Dr. G., Bad. Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh.  
 [O.M.]  
 Jacobsen, Dr. Oscar, Prof., Rostock. [O.M.]  
 Jacobson, Paul, stud. chem., Berlin W., Mathäikirch-Str. 6. [O.M.]  
 Jaeger, Carl, Zscheila b. Cölln a. Elbe. [O.M.]  
 Jaeger, Dr. C., p. Adr.: K. Oehler in Offenbach a. M. [O.M.]  
 Jaeger, Dr. E., pr. Adr. Carl Jäger, Barmen. [O.M.]  
 Jaeger, E. R., Firma: Carl Jäger, Barmen. [O.M.]  
 Jaeger, Dr. J. H., Leipzig, Rosenthalgasse 6 II. [O.M.]  
 Jaffé, Dr. B., Königgrätzer Str. 26, SW. Berlin. [O.M.]  
 Jaffé, Dr. Max, Prof., Theaterstr. 1, Königsberg i. Pr. [O.M.]  
 Jaffé, Dr. M., Berlin C., Klosterstr. 36, Kgl. techn. Hochschule. [O.M.]  
 Jahn, Dr. H., Wien I., Tuchlauben 7. [O.M.]  
 Jahns, E., Apotheker, Göttingen. [O.M.]  
 Jais, Jos., Heufeld (Bayern). [O.M.]  
 James, J. W., Aylmer House, Bristol Road, Weston-super-Mare,  
 England. [O.M.]  
 Jancke, J., Königl. Charité, NW. Berlin. [O.M.]  
 Janeček, Prof. Dr. Gust., Agram, Novaves No. 1. [O.M.]

- Janke, Dr. L., Catharinenstr. 12, Bremen. [O.M.]
- Jannasch, Dr. Paul, Kurzestr. 17, Göttingen. [O.M.]
- Janovsky, Dr. J. V., Prof. a. d. K. K. Staatsgewerbeschule, Reichenberg in Böhmen. [O.M.]
- Japp, Dr. Francis R., Royal College of Chemistry, South Kensington, London SW. [O.M.]
- Jarmay, Dr. Julius, Seminargasse 2, Budapest. [O.M.]
- Jawein, Ludw., St. Petersburg, Chem. Lab. d. technol. Inst. [O.M.]
- Jayne, Harry W., Sandplatz 3, Strassburg i. Els. [L.M.]
- Jeftanowitsch, Dr. W., Newskische chem. Fabrik v. E. A. Wargunin, St. Petersburg, Schlüsselburger Chaussée. [O.M.]
- Jehn, Dr. C., Geseke (Westphalen). [O.M.]
- Jenny, Ad., Chemiker, Egnenda, Glarus, Schweiz. [O.M.]
- Jenssen, Dr. Fr., Bremerstr. 5, Hamburg. [O.M.]
- Jeserich, Dr. Paul, Berlin C., Klosterstr. 49. [O.M.]
- Jewett, Prof. F. F., Oberlin, Ohio, U. S. A. [O.M.]
- Jobelmann, E., Apotheker, Berne (Oldenburg). [O.M.]
- Jobst, Geh. Hofrath Dr. Jul. v., Stuttgart. [L.M.]
- Johnson, D. D., Meadville, Pennsylvania, U. S. A. [A.M.]
- Jolin, Dr. Severin, Rörstrandgatan 32, Stockholm. [O.M.]
- Jones, Henry Chapman, Assistent, Chem. Laborat., Royal College of Chemistry, London SW., Highbury 166, Blackstock Road. [O.M.]
- Jørgensen, Dr. S. M., Polytechnicum, Kopenhagen. [O.M.]
- Jourdan, Dr. Friedrich, Mainz, Speisemarkt 11. [O.M.]
- Judson, W. E., Savingsbank-Building on the Park, Cleveland O., U. S. A. [O.M.]
- Jung, Apotheker, Kirchhain (Reg.-Bez. Cassel). [A.M.]
- Junker, Dr. Paul, Gymnasiallehrer in Rendsburg. [O.M.]
- Jürgensen, Dr. Rolof, Mescheriner Zuckerfabrik, Tantow i. Pommern. [O.M.]
- Just, Feodor, Rochlitz i. S. [A.M.]
- Jutz, Georg, Chem. Lab. d. techn. Hochschule, München. [O.M.]
- Juvalta, Dr. N., p. Adr.: Bindschedler & Busch, Basel. [O.M.]
- Kablukoff, Iwan, Petersburg, Univ.-Labor. [A.M.]
- Kachel, Dr. E., p. Adr. Bad. Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. [O.M.]
- Kachler, Dr. J., Chem. Univ.-Lab., Wasagasse 9, Wien IX. [O.M.]
- Kahlbaum, A. W., Commerzienrath, Berlin, Schlesischestr. 13/14. [O.M.]
- Kahlbaum, Georg W. A., stud. chem., Lab. im Bernouillianum, Basel. [O.M.]
- Kalckhoff, F., Georgenstr. 35, Berlin NW. [A.M.]
- Kallab, F. V., Colorist der Firma K. Oehler, Offenbach a. M. [O.M.]
- Kalle, Dr. W., Fabrikbesitzer, Biberich bei Wiesbaden. [O.M.]

- Kalmann, W., Lehrer an der K. K. Staatsgewerbeschule in Bielitz (Oester. Schlesien). [O.M.]
- Kamenski, Dr. Iwan, Moskau, Warwarka Str., Haus Mitschiner. [L.M.]
- Kümmerer, Dr. H., Professor an der Industrieschule zu Nürnberg. [O.M.]
- Kappeler, C., p. Adr.: Bindschedler & Busch, Basel. [O.M.]
- Karvovsky, Adam, Chem. Laborat., Volitza, Volhynien, Cadnow (Russland). [O.M.]
- Kasantzeff, Gabriel v., Ekaterinenburg, Alexanderprospect, Haus Kasantzeff. [O.M.]
- Kast, Dr. Herm., Strassburg i. E., Chem. Labor. d. Kaiserl. Polizeidirection. [O.M.]
- Kayser, C. W., Fabrikbesitzer, Martiniquenfelde bei Moabit. [O.M.]
- Kaysser, Dr. Adolf, Saalfeld a. S. [O.M.]
- Kefersteine, C., Kaufmann, Lindenstr. 3, SW. Berlin. [O.M.]
- Kehlstadt, Albert Ph. D., 11 Great Merseystreet, Liverpool. [O.M.]
- Keil, Dr. A., 44 Plagwitzerstr., Leipzig. [O.M.]
- Kekulé, Dr. A., Geh. Rath, Prof. a. d. Univ. Bonn. [O.M.]
- Kelbe, Dr. W., Privatdocent am Polytechnikum, Karlsruhe, Beiertheimer Allee 4. [O.M.]
- Keller, Eduard, Zürichbergstr. 14, Fluntern, Zürich. [O.M.]
- Keller, Harry F., Philadelphia, U. S. A., No. 257 North 6<sup>th</sup> Street. [A.M.]
- Kellermann, Dr. Chr., Lehrer d. Chemie a. d. Realschule zu Wunsiedel (Fichtelgeb.). [O.M.]
- Kellner, Dr. W., Chem. Department, Royal Arsenal, Woolwich (England). [O.M.]
- Kempe, B., St. Petersburg, Russ.-Amerik. Gummimanufactur. [A.M.]
- Kemperdick, Dr. Joh., Freiburg i. B., Gerberau 46. [O.M.]
- Kempf, Dr. Th., Berlin N., Fennstr. 11/12. [O.M.]
- Kerl, Dr. B., Prof. a. d. Bergakademie, Kurfürstenstr. 43, W. Berlin. [O.M.]
- Kern, Dr. Alfred, p. Adr.: Bindschedler & Busch, Basel, Schweiz. [O.M.]
- Kessler, Dr. F., Wiesbaden, Parkstr. 31. [O.M.]
- Keussler, Ed. v., Magister, Riga, Altstadt 10. [O.M.]
- Kienlen, Paul, Chimiste aux Etablissements Malétra, Petit-Quévilly près Rouen (Seine infér.). [O.M.]
- Kiliani, Dr. H., Kgl. Industrieschule, München. [O.M.]
- Kiepenheuer, Dr. Ludw., Köln, Albertusstr. 34. [A.M.]
- Kilpatrick, William S., 4 Annfield Place, Glasgow. [A.M.]
- Kimich, Dr. C., Gutsbesitzer, Deidesheim i. Rheinpfalz. [O.M.]
- Kinch, Edw., Prof. of Agricultural Chemistry, Agricultural College in Kumaba, Tokio. [L.M.]

- Kind, Dr. Adolph, Fabbrica candele steariche, Mira (Venezia). [L.M.]  
 Kinkel, F., Assist., München, Theresienstr. 126 II. [O.M.]  
 Kinnicutt, L. P., Cambridge, University, Mass., U. S. A. [O.M.]  
 Kirchhoff, G., Prof. u. Geh. Regierungsrath, Berlin W., Kurfürstendamm 4. [E.M.]  
 Kirchner, Henry, Dockenhuden b. Blankenese b. Hamburg, Villa Helene. [O.M.]  
 Kirchner, Dr. Rich., Würzburg, Domstr. 26. [O.M.]  
 Kissling, Dr. Rich., Humboldtstr. 130, Bremen. [O.M.]  
 Kjeldahl, J., Vorsteher d. Carlsberg-Laborat., Copenhagen. [O.M.]  
 Klaye, Dr. Albert, Adr.: J. R. Geigy, Hammerstr. 23, Basel. [O.M.]  
 Kleemann, Samuel, Chem. Labor. d. Techn. Hochschule, München. [A.M.]  
 Klein, Dr. F., Fabrikbesitzer, Ober-Ingelheim bei Mainz. [O.M.]  
 Klein, Ludw., Hamburg, St. Annen 16. [O.M.]  
 Klein, Dr. Otto, Kiel, Fleethörn 38. [O.M.]  
 Kleinschmidt, Dr. Fritz, Anilinfabrik, Rummelsburg bei Berlin. [O.M.]  
 Klein von Wisenberg, Wilh., Baron, Praterstr. 42, Wien. [O.M.]  
 Klemm, Karl, Univers.-Laborat., Würzburg. [A.M.]  
 Klepl, Arth., Chem. Labor., Liebigstr., Leipzig. [O.M.]  
 Kletzinsky, Vincenz, Prof. Dr., Waltergasse 7, Wien IV. [O.M.]  
 Klien, Dr. G., Dirigent d. landw. Versuchsstation, Königsberg i. Pr. [O.M.]  
 Klimenko, E., Docent an der Universität, Odessa. [O.M.]  
 Klingel, Julius, Chem. Lab. d. techn. Hochschule, München. [A.M.]  
 Klinger, Dr. H., Assistent am Chem. Institut, Bonn. [O.M.]  
 Klinkhardt, A., Leipzig, Liebigstr. 29, Univ.-Lab. [A.M.]  
 Klippel, Dr. C., Mainz, Römischer Kaiser. [A.M.]  
 Klobukowsky, Dr. W. E., Director d. Schwefelgrube, Czarkowy in Polen, via Kielce, N. M. Korczyn. [O.M.]  
 Kloss, Dr. E., Oberlehrer, Auguststr. 15, Bernburg. [O.M.]  
 Klusemann, O., Chemiker, Stuppach b. Gloggnitz (Nieder-Oesterr.) [O.M.]  
 Knapp, Fr., Professor, Braunschweig. [O.M.]  
 Knapp, Dr. H. von, Adr.: Hrn. L. E. Rósa, Budapest. [O.M.]  
 Knecht, Dr. W., chez Msr. Monnet et Cie., La Plaine près Genève. [O.M.]  
 Kneis, Dr. Ed., Bertholdstr. 43, Freiburg i. Baden. [O.M.]  
 Knop, Professor W., Leipzig. [O.M.]  
 Knopf, Dr. H., Freden, Provinz Hannover. [O.M.]  
 Knorr, A., 1344 R. Street, N.W. Washington, D. C., U. S. A. [A.M.]  
 Knorr, Ludw., Kauffingerstr. 12, München. [A.M.]  
 Knorre, Alfred, Hamburg, Georgsplatz 4. [O.M.]

- Kaublauch, Dr., Ehrenfeld bei Cöln, Venloerstr. 29 I. [O.M.]  
 Kobek, Hans, Berlin NW., Markthallen D. [O.M.]  
 Koch, Dr. Ad., Dresden-Neust., Nordstr. 1. [O.M.]  
 Koch, Dr. J. J., pr. Adr. K. Oehler, Offenbach. [O.M.]  
 Koch, Dr. Richard, Wehlitz b. Schkeuditz (Prov. Sachsen). [O.M.]  
 Kochendörffer, B., Leipzig, Zucknitzerstr. 12. [O.M.]  
 Kochs, W., Dr. med., Bonn, Kaiserstr. 23. [A.M.]  
 Kodolányi, Victor, Giulakeszi bei Tapolca, Ungarn. [O.M.]  
 Koechlin, Jos., Chimiste, p. Adr.: A. Poirrier, St. Denis-Paris. [O.M.]  
 Koehler, Carl, b. Haarmann u. Reimer, Holzminden. [O.M.]  
 Koehler, Hugo, Orgau. Labor. d. Polytechn., Dresden. [A.M.]  
 Koellicker, A., cand. chem., Würzburg, Hofstr. 5. [O.M.]  
 Koenig, Dr., pr. Adr.: Farbwerke Höchst a. M. [O.M.]  
 Koenigs, Dr. W., Chem. Lab. d. Akad., München. [O.M.]  
 Koenigsberger, Alfred, Apotheker, Lützower Ufer 2., W. Berlin.  
 [O.M.]  
 Koerner, Dr. Georg, Mannheim, Neckar-Vorstadt, Z. P. 1. 32. [O.M.]  
 Kögler, Emil, Assist. Chem. Lab. d. techn. Hochschule, Prag. [O.M.]  
 Köhler, Heinrich, Chem. Fabrik, Oranienburg bei Berlin. [O.M.]  
 Köhler, Dr. Hippolyt, Chem. Fabr. Dittler & Co., Höchst a. M. [O.M.]  
 Köhler, Dr. Fr., Anilinfarbenfabrik, Ludwigshafen a. Rh. [O.M.]  
 Köhler, P., Gewerbeschullehrer, Königsberg i. Pr., Hinter-Ross-  
 garten 62<sup>c</sup>. [O.M.]  
 Kohlrausch, Dr. F., Professor, Würzburg. [O.M.]  
 Kolár, Wenzel, Assist. a. Böhm. Polytechnicum, Prag. [O.M.]  
 Komnenos, Telemachos, Jägerhof, Poppelsdorf b. Bonn. [A.M.]  
 König, Dr. Fr., Dir. d. Kgl. Versuchs-Station, Asti, Piemont. [O.M.]  
 König, Hans, Chem. Laboratorium, Würzburg. [O.M.]  
 König, Dr. J., Dir. d. agricultur-chem. Vers.-Stat., Münster. [O.M.]  
 Konigel-Weisberg, J., Techn. Chemiker, Czerny-Ostrow, Gouv.  
 Podolien, Zuckerfabrik. [O.M.]  
 Königs, Director Dr. E., Handels-Chemiker, Crefeld. [O.M.]  
 Koninck, Dr. L. de, Professor, Universität, Lüttich. [O.M.]  
 Konitz, Joseph, Chem. Labor., Warschau. [A.M.]  
 Konowalo, Dr. Demetrius, Wassily Ostrow, 5. Linie, St. Petersburg.  
 [O.M.]  
 Kónya, Dr. S., Jassy (Moldau). [O.M.]  
 Könyöki, Dr. A., Pressburg, Séchényigasse 5. [O.M.]  
 Kopfer, Dr. Ferd., Mannheim. [O.M.]  
 Kopp, Dr. Ad., Chemiker, Schlossplatz 12, Höchst a. M. [O.M.]  
 Kopp, Dr. H., Hofrath, Prof. a. d. Univ. Heidelberg. [E. M.]  
 Koppe, Dr. Paul, Berlin, Linkstr. 33/34 III. links. [O.M.]  
 Koppeschaar, Dr. W. F., Director der höheren Bürgerschule in  
 Haag. [O.M.]

- Körner, Dr. G., Crefeld, Südstrasse 23. [O.M.]  
 Körner, Professor Dr. W., Mailand. [O.M.]  
 Korschelt, O., Prof., Chemiker der geologischen Aufnahme, Tokio.  
 [L.M.]  
 Kossel, Dr. Alb., Ass. a. phys.-chem. Lab., Strassburg i. E. [O.M.]  
 Köster, Wilh. jr., Mannheim L. 1. 2. [A.M.]  
 Köthe, Gust., Mühlhausen, Thüringen. [O.M.]  
 Kraaz, Rich., Berlin NW., Georgenstr. 35. [A.M.]  
 Krafft, Carl, cand. ph., Chem. Univ.-Labor., Christiania. [O.M.]  
 Krafft, Dr. Friedr., Professor, Basel. [O.M.]  
 Krafft, Dr. O., Chemiker, Sophienau b. Eisfeld (Thüringen). [O.M.]  
 Kraft, O., Fabrikdirector, Wassili Ostrow, Koschewennaya-Linie No. 35,  
 Cattanfabrik Jacob Luetschg, St. Petersburg. [O.M.]  
 Krakau, Alex., Chem. Univ.-Laborat., St. Petersburg. [O.M.]  
 Krämer, Dr. G., Schlesiischestr. 15/16, SO. Berlin. [O.M.]  
 Kramers, Dr. J. G., Rotterdam, Wyustraat 17. [O.M.]  
 Kramps, Dr. J. M. A., Lehrer a. d. höheren Bürgerschule, Meppel  
 (Holland). [O.M.]  
 Krauch, Dr. C., I. Ass. d. agricult.-chem. Versuchsstation, Münster.  
 [O.M.]  
 Krause, Dr. A., Berlin SO., Michaelkirchplatz 19. [A.M.]  
 Krause, Dr. G., Cöthen. [O.M.]  
 Krause, O. H., care of Matthiessen & Wichers, Sugar Refining Co.,  
 Jersey City, N. Jersey, U. S. A. [O.M.]  
 Krausser, G., Chemiker, Bündingen (Oberhessen). [O.M.]  
 Kraut, Dr. K., Professor, Welfenschloss, Hannover. [O.M.]  
 Kreiss, Hans, Zürich, Oberstrass. [A.M.]  
 Kreiss, A., Ing. chim., Schiltigheim bei Strassburg. [O.M.]  
 Krell, G., Bruchhausen bei Hüsten i. W. [O.M.]  
 Kremer, Dr. A., Nippes bei Cöln. [O.M.]  
 Kretschy, Dr. Michael, Waisenhausgasse 8, Wien IX. [O.M.]  
 Kreuzler, Dr. U., Poppelsdorf bei Bonn. [O.M.]  
 Krieger, Dr. Jos., Berlin N., Chausseestr. 10 II. [O.M.]  
 Krinos, Dr. G. A., Athen (Griechenland). [O.M.]  
 Krocke, Professor Dr., Breslau, Alexanderstr. 12. [O.M.]  
 Krukenberg, Dr. Friedrich, Heidelberg. [O.M.]  
 Krüger, Dr. Friedr., Fürstenberg a. O. [O.M.]  
 Krüger, Dr. Otto, Gossau, Canton St. Gallen. [O.M.]  
 Krüger, Otto, Chemiker, Barmen-Wupperfeld, Berlinerstr. 24. [A.M.]  
 Kruis, Karl, Privatdocent a. böhm. Polytechnic., Prag. [O.M.]  
 Krutwig, Dr. Jean, Liège, Rue des Augustins 6. [A.M.]  
 Kryloff, Alex., Warschau, Bonifaterska-Str. 7, Thür No. 21. [O.M.]  
 Kubel, Dr. W., Apotheker, Holzminden. [O.M.]  
 Kuchler, L., pr. Adr. H. Tillmanns Chem. Fabrik, Crefeld. [O.M.]

- Kuhara, Dr. Mitsuru. c. o. Department of Science University of Tokio, Tokio, Japan. [O.M.]
- Kuhlberg, Dr. A., Alte Gasfabrik, Obwodnij Kanal, Petersburg. [O.M.]
- Kuhlmann, F., Fabrikdirector, Lille. [O.M.]
- Kühn, Dr. Alfred, Linden-Hannover, Chem. Fabr. Meyer & Riemann. [O.M.]
- Kühne, W., Hofrath u. Professor, Univers. Heidelberg. [O.M.]
- Kulmiz, Dr. P. von, Saarau (Schlesien). [O.M.]
- Kümmell, F., Apotheker, Hedderheim b. Frankfurt a. M. [O.M.]
- Kumpf, Georg, Wilhelmstr. 9, Tübingen. [A.M.]
- Kunheim, Dr. H., Fabrikbesitzer, Lindenstr. 23., SW. Berlin. [O.M.]
- Kunkel, Dr. Jos. Adam, Priv.-Docent, Univ.-Lab., Würzburg. [O.M.]
- Kupferberg, Dr. Hugo, Theerfarbenfabrik v. Kalle & Co., Biebrich a. Rh. [O.M.]
- Kurbatow, Apollo, Assist. a. technol. Inst. in St. Petersburg. [L.M.]
- Kurtz, Prof. Dr. K. M., Gymnasium, Ellwangen. [O.M.]
- Küsel, Wilhelm, Chemiker d. Patent-Kali-Fabrik, Stassfurt. [O.M.]
- Kussmaul, Karl, bei Bindschedler & Busch, Basel. [O.M.]
- Kuzel, Johann, Chemiker bei Bindschedler & Busch, Basel. [A.M.]
- Kyber, Arthur, Montreux, Suisse, Pension Beau-Lieu. [O.M.]
- Kyll, Th., Chemiker, Paulstr. 21, Cöln a. Rh. [O.M.]
- Laar, Dr. Conrad, Chem. Inst., Bonn. [O.M.]
- Labhardt, Emil, Farbwerke, Höchst a. M. [O.M.]
- Labiche, Paul, Chemie-Schule, Mülhausen i. E. [A.M.]
- Lucoste, Dr. W., Ass. a. chem. Lab. d. Polytechn., Aachen. [O.M.]
- Lade, Dr. A., Apotheker, Wiesbaden. [O.M.]
- Ladenburg, Dr. A., Professor, Universität, Kiel. [O.M.]
- Lagermark, Prof. Dr. H., Universität, Charkow. [O.M.]
- Lahrman, Dr. H., Kleinhüningen b. Basel. [O.M.]
- Laiplin, Dr. Richard, Bad. Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. [O.M.]
- Laire, G. de, 92 Rue St. Charles Grenelle, Paris. [O.M.]
- Landauer, J., Schützenstr. 36, Braunschweig. [O.M.]
- Landgrebe, Dr. Oscar, Düsseldorf, Lorettostr. 18. [O.M.]
- Landmann, B., Karlsruhe, Schützenstr. 60. [O.M.]
- Landolt, Dr. A., Chem. Fabrik, Zofingen, Schweiz. [O.M.]
- Landolt, Geh. Rath Professor H., Berlin NW., Kronprinzen-Ufer 3. [O.M.]
- Landsberg, Dr. Ludwig, Arcisstr. 1, München. [O.M.]
- Landsberg, Max, stud. chem., Königsberg i. Pr., Univ.-Lab. [O.M.]
- Landschhoff, Dr. Ludwig, Frankfurt a. M., Bockenheimer Landstr. 177. [O.M.]
- Lange, Dr. A., Berlin SW., Belle Alliancestr. 60. [A.M.]



- Lange, Heinr., Freiburg i. Br., Hebelstr. 27. [O.M.]  
 Lange, Dr. Heinrich, Berlin W., Potsdamerstr. 86<sup>b</sup>. [O.M.]  
 Lange, Dr. Martin, Breslau, Sadowastr. 48. [A.M.]  
 Lange, Dr. W., Hamburg, Hohe Bleichen 38. [O.M.]  
 Langer, Carl, Budapest, Sandergasse 26. [O.M.]  
 Langer, Professor Theod., Mödling bei Wien. [O.M.]  
 Laquai, Georg, b. Sulzberger & Co., Molfetto (Italia). [O.M.]  
 Laubenheimer, Professor Dr. A., Giessen. [O.M.]  
 Laubheimer, Jul., Chem. Fabr. v. M. Salomonson, Capelle a. d. Yssel bei Rotterdam. [O.M.]  
 Lauterbach, Paul, Ecole de chimie, Genève. [O.M.]  
 Lautsch, Dr., Oberlehrer, Insterburg. [O.M.]  
 Lawrance, H. A., 9 Compton Terrace, Islington, London N. [O.M.]  
 Lawrie, Dr. A. D., 19 Exchange Place, Boston, U. S. A. [O.M.]  
 Led, Arthur S., Trinity College, Cambridge (England). [O.M.]  
 Lecco, Dr. Marco T., Belgrad (Serbien) z. goldnen Engel. [O.M.]  
 Leeds, A. R., Professor of Chemistry, Stevens Institute, Hoboken, New-Jersey, U. S. A. [O.M.]  
 Lehmann, Arthur, Berlin W., Kronenstr. 73, III. [O.M.]  
 Lehmann, Joh., Medicinal-Assessor, Rendsburg. [O.M.]  
 Lehmann, Ludw., Chem. Laborat. d. Acad. d. Wissensch., München, Arcisstr. 1. [O.M.]  
 Lehne, Dr. Adolf, B. Anilin- u. Sodafabrik, Stuttgart. [O.M.]  
 Lehrfeld, Dr. Th., Darmstadt, Dieburgerstr. 6. [O.M.]  
 Leipen, R., Univ.-Lab., Prag. [A.M.]  
 Lellmann, Dr. E., Rothestr. 21, Göttingen. [O.M.]  
 Lennep, Dr. J. Roeters van, Thorbeckegracht, Zwolle (Holland). [O.M.]  
 Lenssen, E., Chemiker, Rheydt. [O.M.]  
 Lenz, Dr. Wilh., Corps-Stabs-Apotheker, Friedenstr. 2, Münster i. W. [O.M.]  
 Leo, Dr. Hans, Bonn, Fährgasse 1. [O.M.]  
 Leonhard, L., Chem., Dynamit-Actiengesellschaft, Schlebusch b. Cöln. [O.M.]  
 Leonhardt, A., Mühlheim in Hessen. [O.M.]  
 Leonhardt, E., Reallehrer, Berlin SO., Ritterstr. 58 IV. [O.M.]  
 Leonhardt, Georg, Präparator, München, Arcisstr. 1. [O.M.]  
 Lepel, Dr. Franz von, Rittergutsbesitzer auf Wieck bei Gützkow (Neuvorpommern). [O.M.]  
 Leppert, W., Assist. a. Chem. Univ.-Lab., Warschau, Electoralnastr. 35. [O.M.]  
 Lepsius, Dr. Bernh., Frankfurt a. M., Grüneburgweg 28. [O.M.]  
 Lerch, Dr. Jos., Professor, Prag-Smichov. [O.M.]  
 Lermontoff, Frä. Julia, Dr. phil., Chem. Univ.-Lab., Moskau. [O.M.]

- Leschhorn, Jakob, Adr.: Hrn. Th. Oppler & Co., Doos b. Nürnberg.  
[A.M.]
- Lesser, L. v., Berlin NW., Georgenstr. 35. [A.M.]
- Lethem, John, 5 Bonnington Terrace, Edinburg (Schottland). [O.M.]
- Letts, Prof. E. A., Chemical Laboratory, Owens College, Belfast.  
[L.M.]
- Leube, Dr. G., Apotheker, Ulm. [O.M.]
- Leuken jr., C., Apotheker, Süchteln. [O.M.]
- Leuckhart, Dr. Rudolf, Chem. Labor., München, Arcis-Str. 1. [O.M.]
- Leumann, Ch. J., Société générale des phosphates de Cáceres,  
Estremadure, Espagne. [A.M.]
- Leverkus jr., Dr. C., Alizarinfabrik, Leverkusen bei Cöln. [O.M.]
- Leverkus, O., Manchester, Faulknerstr. 61. [O.M.]
- Levy, Moritz, Berlin W., Behrenstr. 33. [O.M.]
- Levy, Dr. S., Strassburg i. E., Pergamentergasse 12. [O.M.]
- Lewkowitsch, Dr. J., Berlin SW., Friedrichstr. 180 III. [O.M.]
- Lewy, Dr. Leo, Fechenheim, Kreis Hanau. [O.M.]
- Leymann, Dr. Hermann, Oldenburg, Auguststr. 30. [O.M.]
- Liburnau, Norbert, Ritter Lorenz von, Wien III, Beatrixgasse 25.  
[O.M.]
- Lichtenstein, Ludolf, Actienzuckerfabrik, Oschersleben. [O.M.]
- Lidoff, A., p. Adr.: A. Baranow, Türkischrothfärberei, St. Baranowo  
a. d. Moskau-Jaroslauer Eisenbahn. [O.M.]
- Lieben, Dr. A., Prof. a. d. Univers., Wien IX. Wasagasse 9. [L.M.]
- Liebermann, Dr. C., Prof. a. d. Gew.-Akad. u. a. d. Universität,  
Berlin W., Matthäikirchstr. 29. [O.M.]
- Liebermann, Dr. Leo, Prof., Museumsring 8, Budapest. [O.M.]
- Liebermeister, Dr. E., Fabrikbesitzer, Unna (Westphalen). [O.M.]
- Liebig, M., Betriebs-Ingenieur, Letmathe bei Iserlohn. [O.M.]
- Liebmann, Dr. Adolf, 29 Dover Street, Higher Crumpsall n. Man-  
chester. [O.M.]
- Liebreich, Dr. O., Professor a. d. Universität, Berlin W., Margarethen-  
strasse 2. [O.M.]
- Liechti, Prof. Louis, Marchettigasse 3, Wien VI. [O.M.]
- Liepmann, Dr. Henry, 140 Leadenhall Street, London EC. [O.M.]
- Liesenberg, C., Chemiker i. d. Zuckerfabrik, Sedziszow (Galizien).  
[O.M.]
- Lieven, Dr. Oscar, Cement-Fabrik, Kunda bei Wesenberg, Esthland.  
[O.M.]
- Lifschütz, J., Berlin N., Ackerstr. 22 II. [A.M.]
- Limpach, Dr. Leonhard, pr. Adr.: Farbwerke, Höchst a. M. [O.M.]
- Limpricht, Dr. H., Professor, Universität, Greifswald. [O.M.]
- Lindbom, Dr. Carl, Lector, Malmö. [O.M.]
- Lindemann, Dr. Ludw., Chem. Fabrik List vor Hannover. [O.M.]

- Lindemann, Dr. Otto, Okerhüttenwerke zu Oker. [O.M.]  
 Lindenborn, Dr. Ad., Specialdirector im Verein chem. Fabriken zu  
 Mannheim. [O.M.]  
 Lindhorst, Dr. Rich., Nürnberg, Lorentzer Platz 17. [O.M.]  
 Lindt, Dr. Otto, Aarau (Schweiz). [O.M.]  
 Lincke, Paul, Kiesberg 15, Elberfeld. [O.M.]  
 Link, Dr. Gust., Görlitz, Grüner Graben 22. [O.M.]  
 Linnemann, Dr. E., Professor a. d. Univ., Prag, Salmgasse 4. [O.M.]  
 Lint, J. de, Leiden, Choorsteg No. 14. [O.M.]  
 Lintner, Carl, München, Elisenstr. 6. [O.M.]  
 Lipp, And., Assistent, Chem. Labor. d. Polytechn., München. [O.M.]  
 Lippert, Dr. Georg, Vorst. d. Ultramarinfab., Schweinfurt-Oberndorf.  
 [O.M.]  
 Lippmann, Dr. Ed., Prof., Wien IV, Wieden, Carls-gasse 9. [O.M.]  
 Lippmann, Dr. Edmund O. v., Director der Zucker-Raffinerie von  
 Franz Brockhoff in Duisburg. [O.M.]  
 Lipps, Carl, Strassburg i. E., Chem. Institut. [A.M.]  
 Lissenko, Konon, Prof. a. Berginstitut, St. Petersburg. [O.M.]  
 List, Dr. E., Königl. Kreis-Gewerbschule, Würzburg. [O.M.]  
 List, Dr. K., Lehrer a. d. Provinzial-Gewerbe-Schule, Hagen. [O.M.]  
 Lnatowicz, Bronislaus, Assist. a. Univ.-Labor., Warschau. [O.M.]  
 Lobry de Bruyn, C. A., Leiden, Houtstraat 5. [O.M.]  
 Locher, Dr. Johann, Zürich, Limmatquai 56. [O.M.]  
 Loe, A., Göttingen, Untere Masch No. 20, Agricultur-chem. Labor.  
 [A.M.]  
 Loé, Wilh., Labor. d. techn. Hochschule, München. [A.M.]  
 Loewenthal, R., Berlin N., Friedrichstr. 116. [A.M.]  
 Lohmann, Paul, Apotheker, Berlin W., Steglitzerstr. 51. [O.M.]  
 Lohse, Dr. E., Berlin SW., Möckernstr. 69. [O.M.]  
 Loos, Dr. D. de, Direct. d. höh. Bürgerschule, Leiden. [O.M.]  
 Lorenz, Dr. Carl, Rostock, Augustenstr. 8. [O.M.]  
 Losanitch, Sima M., Prof. a. d. fürstl. Hochschule, Belgrad. [O.M.]  
 Lösekann, Gerhard, Cellerstr. 109, Hannover. [O.M.]  
 Lossen, Dr. W., Professor, Königsberg i. Pr. [O.M.]  
 Lössner, Dr. L., Apotheker, Leipzig. [O.M.]  
 Louis, D. A., Research Laboratory, Royal College of Chemistry,  
 South Kensington, SW. London. [O.M.]  
 Love, Ed. G., Assistent, School of Mines, Columbia College, New-  
 York. [O.M.]  
 Löw, Dr. Oscar, Carlstr. 29, München. [O.M.]  
 Löwenhardt, Dr. Emil, Halle a. S., Kirchthor 15. [O.M.]  
 Luboldt, Dr. R., per Adr. Gehe & Co., Dresden. [O.M.]  
 Lucich, Géza, Prof. a. d. Kgl. Oberrealschule zu Pres-burg (Ungarn).  
 [O.M.]

- Lucius, Dr. E., Höchst a. M. [L.M.]  
 Luck, Dr. E., Höchst a. M. [O.M.]  
 Lucke, W., Chemiker, Mühlheim a. Rh. [O.M.]  
 Lüdeking, Charles, 311 Elm Street, St. Louis, U.S.A. [O.M.]  
 Ludwig, Dr. E., Professor, Laboratorium f. angewandte med. Chemie,  
 K. K. allgem. Krankenhaus, Wien. [O.M.]  
 Ludwig, Robert, Berlin W., Jägerstr. 8 III 1. [O.M.]  
 Lunge, Dr. Georg, Professor am Polytechnicum, Zürich. [O.M.]  
 Lupp, Theod., Chem. Univ.-Labor. in Freiburg i. Br. [O.M.]  
 Lurati, Ernst, Berlinerstr. 144, Charlottenburg. [A.M.]  
 Lurié, Gregor, Chemiker d. Bleiwerke in Lintorf (Kreis Düsseldorf).  
 [A.M.]  
 Lüscher, Gottl., Chem., Anilinfarbenfabr. K. Oehler, Offenbach a. M.  
 [O.M.]  
 Lussy, Dr. Robert, pr. Adr. Koechlin, Baumgarten & Co., Lörrach  
 in Baden. [O.M.]  
 Lütgens, Franz, Weende bei Göttingen. [O.M.]  
 Luthy, Otto, Philadelphia, 220 Churchstreet. [O.M.]  
 Lwow, M. Assist., Univers.-Laborat., St. Petersburg. [O.M.]  
 Mabery, C. F., Assistent, Chem. Lab. Harvard Univers. Cambridge  
 Mass., U. S. A. [O.M.]  
 Mac Farlane, James, Minas de Riotinto, Prov. de Huelva, Spanien.  
 [O.M.]  
 Mac Gowan, Geo., 22 East Claremont Str., Edinburg. [O.M.]  
 Machenhauer, Fr., Assist. of Owens College, Manchester. [O.M.]  
 Mackenzie, Dr. George S., Craig Lee near Dundee (Scotland). [O.M.]  
 Mac Leod, Prof. Herbert, Royal Indian College, Coopers Hill near  
 Staines (England). [O.M.]  
 Muerker, Prof. Dr., Halle a. S. [O.M.]  
 Mager, Ernst, Winnenden bei Stuttgart. [O.M.]  
 Magnaghi, Pietro, Chem. Univers.-Laborat., Genf. [O.M.]  
 Mühlmann, Dr., Emden. [O.M.]  
 Mahn, Emanuel, Karlsruhe, Bismarckstr. 67. [O.M.]  
 Mahn, Edm., Chem. Fabrik Pommerensdorf bei Stettin. [O.M.]  
 Mainzer, Carl, Riesbach, Ct. Zürich, Hallenstr. 30. [O.M.]  
 Maisch, John M., Prof., Philadelphia Pa., 145 North 10<sup>th</sup> Str. [O.M.]  
 Mallet, Prof. J. W., Univ. of Virginia, Albemarle Co., Virginia, U.S.A.  
 [A.M.]  
 Mallmann, Dr. F., Chem. Labor. Zimmer 31, Wien IX, Währingerstr.  
 [O.M.]  
 Maly, Dr. Rich., Professor, Joaneum, Graz, Steiermark. [O.M.]  
 Mandt, Max, Dr. phil., Bad. Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. R.  
 [O.M.]  
 Mann, Carl, Mannsfeld bei Cöln a. Rh. [O.M.]

- Mann, Dr. Friedr., Offenbach bei K. Oehler. [O.M.]  
Mann, Wilh., École de chimie, Genève. [O.M.]  
Marasse, Dr. S., Schönebergerstr. 16., W. Berlin. [O.M.]  
Marck, Dr. W. von der, Hamm. [O.M.]  
Marignac, Professor C. von, Genf. [E.M.]  
Markel, C., Heidelberg, Ploekstr. 85. [A.M.]  
Markendorf, Lothar, Organisches Laborat. d. Polytechn., Dresden, Altstadt. [O.M.]  
Markownikoff, W., Universitäts-Laboratorium, Moskau. [O.M.]  
Marquardt, Dr. L., Handelschemiker, Hohe Bleichen 10, Hamburg. [O.M.]  
Marriot, Henry, Chemical Works, Huddersfield. [A.M.]  
Marsden, R. Sydney, Tapton Grove, Sheffield, England. [O.M.]  
Marsh, Ch. W., New Jersey, Princetown College. [O.M.]  
Marshall, Dr. John, University of Pennsylvania, Philadelphia. [O.M.]  
Martin, Dr. Ernst, Akademie Hohenheim b. Stuttgart. [O.M.]  
Martin, Gustav, Aachen, Techn. Hochschule. [A.M.]  
Martin, Dr. Paul, Zuckerfabrik Wulferstedt b. Neuwegersleben. [O.M.]  
Martinoff, Dr. A., Russland, Standt Zolotschess, Gouvernement Charkoff. [O.M.]  
Martius, Dr. C. A., Fabrikbesitzer, Vossstr. 28, W. Berlin. [O.M.]  
Marx, Dr. C., Professor am Polytechnicum, Stuttgart. [O.M.]  
Marx, Julius, in J. Brönners Fabrik, Frankfurt a. M. [O.M.]  
Marzell, J., 3 Botolph Lane, London EC. [O.M.]  
Masson, D. Orme, 6 Mints Street, Edinburg, Schottland. [A.M.]  
Mauthner, Dr. Julius, Kl. Metzgergasse 1 I., Strassburg i. E. [O.M.]  
Masing, H., St. Petersburg, Fabrik Hueck, Wiborger Seite. [A.M.]  
Max, A., 31 Rue des Petites Ecuries, Paris. [O.M.]  
Maxwell, Thom., c. o. James Young jr., Campbell Street, Govan near Glasgow. [L.M.]  
May, Dr. Franz, Eschenheimer Landstr. 28-30, Frankfurt a. M. [O.M.]  
May, Dr. Oscar, Zuckerfabrik Gröningen b. Halberstadt. [O.M.]  
Mayer, Dr. Ad., Professor a. d. Rijkslandsbouwschool, Wageningen (Holland). [O.M.]  
Mayer, Carl A., adr. Durand & Huguenin, Basel. [L.M.]  
Mayer, Leop., Chemiker, Dreilaufergasse 6, Wien VII. [O.M.]  
Mayrhofer, Jos., Oberrealschule, Leoben (Steiermark). [O.M.]  
Medicus, Dr. Ludwig, Privatdocent, Chem. Laboratorium, Würzburg. [O.M.]  
Meer, Dr. Edm. ter, Uerdingen a. R. [O.M.]  
Meier, Franz, Univers.-Laborat., La Plaine b. Genf. [O.M.]  
Meilly, Dr. Fr., Bergmann-Str. 30, SW. Berlin. [O.M.]  
Meisinger, Emil, Ehrenfeld b. Köln a. Rh., Karlstr. 5. [O.M.]

- Meissner, Anton, Olmütz (Mähren). [O.M.]  
 Meister, O., Chemiker, Thalweil bei Zürich. [O.M.]  
 Meldola, Raphael, 21 Johnstr., Bedford Row, London WC. [L.M.]  
 Melikoff, P., München, Luisenstr. 43<sup>a</sup>. [O.M.]  
 Melms, Dr. F., Chemische Fabrik, v. d. Stralauer Thor 19, O. Berlin.  
 [O.M.]  
 Mendelejeff, Prof. D., Universität, St. Petersburg. [L.M.]  
 Mendelsohn, Dr. Benno, Posen, Realschule. [O.M.]  
 Mendius, Dr. Otto, Ziegelhausen bei Heidelberg. [O.M.]  
 Mennel, E., Leipzig, Liebigstr. 29, Univ.-Labor. [A.M.]  
 Mensching, Dr. C., Frankfurter Anilinfarbenfabrik, Mainkur b. Frank-  
 furt a. M. [O.M.]  
 Menschutkin, Prof. N., Universität, St. Petersburg. [O.M.]  
 Merck, Wilh., per Adr. E. Merck, Darmstadt. [O.M.]  
 Merkin, Moses, Stuttgart, Militärstr. 10 bei Deihle. [A.M.]  
 Merling, G., Univ.-Labor., Marburg i. H. [A.M.]  
 Merrill, Dr. N., Frederic, Care of Messrs. Preston & Merrill, 95 Milk Str.  
 Boston, U. S. A. [O.M.]  
 Mertens, Dr. K. H., Samarang, Java (Adr.: S. v. Duisburgh, Leiden).  
 [O.M.]  
 Mertens, P. von, Chemiker, Trzynietz bei Teschen. [O.M.]  
 Merz, Dr. V., Professor, Stadthaus Platz 17, Zürich. [O.M.]  
 Mesnil, A. du, Merianstr. 47, Freiburg. [A.M.]  
 Messel, Dr. Rud., 36 Mark Lane, London E. [L.M.]  
 Messerschmidt, Dr. A., Uhlenhorst, Hamburg. [O.M.]  
 Metzger, Siegm., Univ.-Labor., Würzburg. [A.M.]  
 Metzger, Ed., Chemiker, Josephthal-Cosmanos, Böhmen. [A.M.]  
 Metzges, Georg, Assistent, Schonungen b. Schweinfurt. [O.M.]  
 Meulen, Dr. B. van der, Dir. d. höh. Bürgerschule, Winschoten  
 (Holland). [O.M.]  
 Meusel, Dr. E., Liegnitz, Piastenstr. 3. [L.M.]  
 Meyer, Arthur, Assist. a. pharmac. Instit. d. Univ., Krutenau 26,  
 Strassburg i. Els. [O.M.]  
 Meyer, Dr. Carl, B. Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. [O.M.]  
 Meyer, Dr. Karl, München, Rottmannstr. 18 I. [O.M.]  
 Meyer, Dr. E., Director, Köpenick bei Berlin. [O.M.]  
 Meyer, Emil, Mülsen b. Zwickau i. Sachsen. [O.M.]  
 Meyer, Ferd., Welfenschloss, Hannover. [A.M.]  
 Meyer, Dr. Georg, Vilsen, Prov., Hannover. [O.M.]  
 Meyer, Dr. Gust., Reisstärke-Fabrik, Salzuflen, Hamscamp. [O.M.]  
 Meyer, Dr. Hans, Assist. a. pharmac. Inst., Strassburg i. Els. [O.M.]  
 Meyer, H. A. J., Lehrer a. d. höheren Bürgerschule in Tiel (Holland).  
 [O.M.]  
 Meyer, Herm., Lehrer a. d. Gewerbschule, Zweibrücken. [O.M.]

- Meyer, Dr. Lothar, Prof., Chem. Lab. d. Univ., Tübingen. [O.M.]  
 Meyer, Dr. P., Regentenstr. 5, W. Berlin. [O.M.]  
 Meyer, Dr. Richard, Professor, Chem. Laborat. d. Cantonschule, Chur, Schweiz. [O.M.]  
 Meyer, Rud., Berlin NW., Georgen-Str. 34-36. [O.M.]  
 Meyer, Dr. Th., Assist. a. d. Techn. Hochschule, Hannover. [A.M.]  
 Meyer, Dr. V., Prof. a. Polyt., Sonnenbühl, Fluntern, Zürich. [O.M.]  
 Meyer, W., stud. rer. nat., Königsberg i. Pr., Chem. Univ.-Laborat. [O.M.]  
 Meyeringh, Dr. W., Arnheim, Holland. [O.M.]  
 Michael, Arthur, Puft's College, College Hill, Mass., U. S. A. [O.M.]  
 Michaelis, Dr. A., Professor, Aachen. [O.M.]  
 Michaelis, Dr. Hugo, Potsdamerstr. 134a, W. Berlin. [O.M.]  
 Michaud, E., Genève, Laborat. de l'Université. [O.M.]  
 Michel, Dr. Fr., Mainz, Gartenfeldstr. 1. [O.M.]  
 Michler, Dr. W., Professor, Polytechn., Zürich. [O.M.]  
 Mielek, Dr. Bertram, Hohenfelder Apotheke, bei der Kuhmühle 2, Hamburg. [O.M.]  
 Miescher, Dr. F., Professor, Leimenstr. 4, Basel. [O.M.]  
 Miller, Alexander K., Würzburg, Sander Glacis 16. [O.M.]  
 Miller, Dr. Heur. von, Hruschau b. Ostrau (Mähren). [O.M.]  
 Miller, John, 154 Glenparkstreet, Glasgow. [O.M.]  
 Miller, Oswald, Assist. a. Chem. Univ.-Lab., Moskau. [O.M.]  
 Miller, Dr. Wilh. v., Privatdoc., München, Nymphenburger Str. 66. [O.M.]  
 Mitscherlich, Dr. A., Prof. a. d. Forstakademie, Hannov.-Münden. [O.M.]  
 Mittenzwey, Dr. Otto, Berlin N., Invalidenstr. 42, Lab. d. Vereins der Spiritusfabrikanten. [O.M.]  
 Mixer, Wm. G., New Haven, Conn., U. S. A. [O.M.]  
 Moe, Dr. Fr., Slagelse in Dänemark. [O.M.]  
 Moeller, Dr. Herm., Emilienstr. 22, Leipzig. [O.M.]  
 Möckel, Rich., Univ.-Laborat., Würzburg. [O.M.]  
 Möhlau, Dr. Rich., Org. Laborat. d. Polytechn. zu Dresden. [O.M.]  
 Mohr, Chs. A., Prof. of Chemistry, Medical College, Alabama, U.S.A. [O.M.]  
 Moldenhauer, Dr. A., Louisenstr. 10, Darmstadt. [O.M.]  
 Moldenhauer, C., Schneidwallgasse 10, Frankfurt a. M. [O.M.]  
 Mollins, Dr. J. de, Rue de Trocadero, Croix près Lille. [O.M.]  
 Monblit, Dr. Boris, Woitonezy, Lewoschowo-Woitowetzer Zuckerfabrik, Chmelnick (Podoler Gouvernement). [O.M.]  
 Mond, Ludw., Winington Hall, Northwich, Chester, England. [O.M.]  
 Monnet, Paul, Fabricant de couleurs d'aniline, La Plaine près Genève. [A.M.]  
 Moore, Dr. Gideon E., New York, 69 Liberty-Street. [O.M.]

- Moritz, Dr. E. R., F. R. S., London, Florence House, 3 Highbury  
Quadrant N. [A.M.]
- Moritz, Dr. J., Geisenheim a. Rh. [O.M.]
- Morgan, Thomas M., 12 St. Marks Road, St. Helier, Jersey (Eng-  
land). [L.M.]
- Morley, H. Forster, 8 Upper Park Road, Haverstock Hill, London NW.  
[L.M.]
- Morley, Dr. Edw. W., Prof. of Chemistry, Medical College, Cleve-  
land. [A.M.]
- Morris, George H., Mason's College, Birmingham. [O.M.]
- Morris, Dr. James, Uddingston near Glasgow, Scotland. [O.M.]
- Morrison, Rob. M., Chem. Laboratory of the University, Edinburgh.  
[O.M.]
- Morse, Dr. Harmon N., John Hopkins University, Baltimore, Md.  
[O.M.]
- Morse, F. W., Assistent in Agricultural Chemistry, University of  
California, Berkeley. [A.M.]
- Morton, Prof. Henry, President of the Stevens Institute of Techno-  
logy, Hoboken, New Jersey, U. S. A. [O.M.]
- Möslinger, Carl, Mülhausen (Elsass). [O.M.]
- Mosebach, C. H., Leipzig, Chem. Instit. [A.M.]
- Mott, Dr. H. A., New-York, 90 Wallstreet. [O.M.]
- Mrozowski, J., Magister, Warschau, Franziskanskastr. 14. [O.M.]
- Muck, Dr. F., Chemiker, Bochum. [O.M.]
- Muencke, Dr. R., Luisenstr. 58, Berlin NW. [O.M.]
- Muir, M. M., Pattison, Caius College, Cambridge, England. [O.M.]
- Mulert, R., Chemiker, Steglitzerstr. 61 I., W. Berlin. [O.M.]
- Müller, Albert, stud. chem., Universität Strassburg i. E. [O.M.]
- Müller, Dr. A., Professor, Elisabethufer 27, SO. Berlin. [O.M.]
- Müller, Dr. Albrecht, Cellulose-Fabrik Hertelsaue b. Buchthal i. d.  
Neumark. [O.M.]
- Müller, Arthur, Kl. Fleischergasse 23/24 II, Leipzig. [O.M.]
- Müller, Dr. D., Königin-Augustastr. 8, W. Berlin. [O.M.]
- Müller, Erwin, Bergamo, Italien. [A.M.]
- Müller, Dr. Friedr., Badische Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen.  
[O.M.]
- Müller, Dr. Friedr. C. G., Oberlehrer, Brandenburg a. H., Hauptstr. 34.  
[O.M.]
- Müller, G., Chem. Fabrik, Wiennenden bei Stuttgart. [O.M.]
- Müller, H., Chemiker, p. Adr.: J. R. Geigy, Basel. [O.M.]
- Müller, Dr. H., Apotheker, Hersfeld. [O.M.]
- Müller, F. Hans, Berlin S., Sebastian-Str. 23 III. [O.M.]
- Müller, Dr. Hugo, F. R. S., 110 Bunhill Row, London EC. [L.M.]
- Müller, Jos., Aschaffenburg, Friedrichstr. [O.M.]



- Müller, Dr. Karl L., Hessstr. 17 II., München. [O.M.]  
 Müller, Dr. Max, Braunschweig, Petrihor [O.M.]  
 Müller, W. H. Max, Mohrenstr. 61, Berlin W. [O.M.]  
 Müller, Oscar, Strassburg i. E., Chem. Inst. [A.M.]  
 Müller, Dr. med. R., an der Kreuzkirche 2 II., Dresden. [O.M.]  
 Münder, Halle a. S., Königsplatz 6. [O.M.]  
 Munier, Dr. J., Amsterdam, Stadhuis, Kamer 52. [O.M.]  
 Munk, Dr. H., Professor, Kronprinzenufer 2, NW. Berlin. [O.M.]  
 Munroe, Prof. Charles E., U. S. Naval Academy, Annapolis, Maryland, V. St. [A.M.]  
 Münzing, Albert, Fabrikbesitzer, Heilbronn. [O.M.]  
 Muralt, Ernst v., Univ.-Lab., Genf. [A.M.]  
 Musculus, L., Freiburg i. B., Hebelstr. 17. [O.M.]  
 Mutschler, Dr. L., Samaden, Engadin. [O.M.]  
 Myers, Prof. John A., Lexington, Kentucky, U. S. A. [O.M.]  
 Mylius, A., Chemiker bei J. R. Geigy, Basel. [O.M.]  
 Mylius, Dr. E., Freiberg in Sachsen. [O.M.]  
 Mylius, Franz, Berlin NW., Georgenstr. 35. [O.M.]  
 Näf, Paul, Rüslikon bei Zürich. [A.M.]  
 Nafzger, Friedr., Chemiker, Kanzleistr. 27, Stuttgart. [A.M.]  
 Nagai, Dr. Nagajosi, Berlin N., Artilleriestr. 8. [O.M.]  
 Nägeli, Dr. Walter, Mittersending, München. [O.M.]  
 Napier, A. S., p. Adr.: Mayer & Müller, Berlin W., Französische Strasse 38/39. [L.M.]  
 Nasini, Dr. R., Rom, Istituto Chimico, Via Panisperna. [A.M.]  
 Nasse, Prof. Dr. O., Rostock i. M. [O.M.]  
 Natanson, Dr. Stanislaw, Adr.: S. Natanson & S., Warschau. [O.M.]  
 Natterer, Konrad, Gr. Ankergasse 12, Wien II. [A.M.]  
 Nauen, Dr. Otto, Mannheim, L. 2 No. 9. [O.M.]  
 Naumann, Dr. A., Professor, Universität Giessen. [O.M.]  
 Nencki, Dr. M., Professor a. d. Universität Bern. [O.M.]  
 Nendtwich, Dr. C. M., Professor, Budapest I, Taborntera 6. [O.M.]  
 Nerile, R. H. C., Wellingore Hall, Grantham, Lincolnshire, England. [L.M.]  
 Nettl, Dr. Anton S., Chemnitz i. S. [O.M.]  
 Nettiford, Fred., High Street, Brimley Kent (England). [O.M.]  
 Neubert, Oscar, Assistent a. d. landwirthschaftl. Versuchs-Station, Mückern b. Leipzig. [O.M.]  
 Neuhaus, Alex., Elberfeld, Breitestr. 12. [O.M.]  
 Nevole, Dr. Milan, Waisengasse 8-10, Prag. [C.M.]  
 Newbury, Spencer B., Columbia College, New York. [A.M.]  
 Nichols, Professor Wm. R., Massachusetts Institute of Technology, Boston, Mass., V. St. [A.M.]

- Nicol, W. W. J., M. A., F. R. S. E., Edinburgh, 15 Blacket Place.  
[A.M.]
- Niederist, Gust., Assist., Chem. Univers.-Laboratorium, Wien IX.  
[O.M.]
- Niederstadt, Dr. B., beeidigt. Handels-Chemiker, Alte Wandrahm 44,  
Hamburg. [O.M.]
- Nienhaus, Casimir, Löwen-Apotheke, Greifengasse 18, Klein-Basel  
(Schweiz). [O.M.]
- Niese, E. H., p. Adr.: Matthiessen & Wiechers, Jersey City, N. J., U. S. A.  
[O.M.]
- Nietzky, Dr. R., bei Kalle & Co., Biebrich a. Rh. [O.M.]
- Nietzsche, Dr. Albr., Plauen i. V. [O.M.]
- Nilson, Dr. L. F., Professor, Upsala. [O.M.]
- Nitzsch, Hans, Wolmirstedt b. Magdeburg. [O.M.]
- Nolthenius, Dr. J. R., Amsterdam, Heerengracht b. d. Lelligracht.  
[O.M.]
- Nöltling, Director Dr. Emil, Chemie-Schule, Mülhausen i. E. [O.M.]
- North, W., B. A., London II C., 34 Bernard Street. [A.M.]
- Norton, Lewis M., Amosk. Mills. Manchester, New Hampshire U. S. A.  
[O.M.]
- Norton, Dr. Sidney A., Prof., Agric. and Mechan. College, Columbus,  
Ohio. [O.M.]
- Norton, Dr. T. H., 2 Route du Laudai, St. Denis. [L. M.]
- Nourisson, Charles, Genf, Rue de Malagnon. [A.M.]
- Nourney, Otto, Chem. Fabrik, Barmen-Rittershausen. [O.M.]
- Noyes, W. A., Johns Hopkins University, Baltimore, U. S. A. [A.M.]
- Nuys, Dr. Thom. C. van, Professor, State University, Bloomington,  
Monroe Co., Indiana. [O.M.]
- Obach, Dr. Eugen, Telegraph Works of Siemens Bro's, Woolwich.  
[O.M.]
- Oberconz, H., Fabrik Döllnitz, Ammendorf, Halle a. S. [O.M.]
- Odling, Walter, 140 Highstreet, Burton on Trent. [O.M.]
- Oehler, Eduard, Firma K. Oehler, Offenbach a. M. [O.M.]
- Oeconomides, Spiridon, Chem. Labor., München. [A.M.]
- Oeser, Dr. Adolph, Chem. Fabrik, Rheinau b. Schwetzingen. [O.M.]
- Oglioloro, Agostino, Prof., Univ. Messina. [O.M.]
- Obligart, W., Fabrikant, Kehl a. Rh. [O.M.]
- Olshausen, Dr. O., Berlin W., Kurfürsten-Damm 7. [O.M.]
- Omholt, Adam, Organ. Labor., Dresden. [A.M.]
- Oppenheim, Dr. Franz, Berlin W., Lennéstr. 2. [O.M.]
- Oppler, Dr. Th., Doos bei Nürnberg. [O.M.]
- Opwyrda, R. J., Lehrer a. d. höh. Bürgerschule in Nymwegen. [O.M.]
- Orth, Dr. Alb., Professor, Wilhelmstr. 43, W. Berlin. [O.M.]
- Oser, Dr. Joh., Professor, Techn. Hochschule, Wien. [O.M.]

- Ossikowszky, Dr. Josef, Prof. a. d. Univ., Klausenburg (Ungarn). [O.M.]  
 Ost, Dr. Herm., Universitäts-Laboratorium, Leipzig. [O.M.]  
 Osten, Dr. Alfred, chem. Fabrik, Bukau, Magdeburg. [O.M.]  
 Ostermaier, Herrm., München, Promenadeplatz 12 II. [O.M.]  
 Ostermann, C., Fabrikdirector, Breitegasse 41, Prag. [O.M.]  
 Ostermayer, Dr. E., Lörrach i. Baden. [O.M.]  
 O'Sullivan, Cornelius Patrik, Burton on Trent, 140. Highstreet, [O.M.]  
 d'Otreppe de Bouvette, Zaron, Liège, Rue des larmes 5. [A.M.]  
 Ott, Ad., Assistent, Weißenstephan bei Freising. [O.M.]  
 Ott, Ph., Strassburg i. E., Regenbogengasse 23 II. [A.M.]  
 Ottmann, S., Reallehrer, Rothenburg a. T. (Bayern). [O.M.]  
 Otto, Dr. R., Professor u. Medicinalrath, Braunschweig. [O.M.]  
 Otto, Dr. W., i. Firma Metzner & Otto, Lindenau bei Leipzig. [O.M.]  
 Oudemans, Dr. A. C., Prof. u. Polytechn., Delft, Holland. [O.M.]  
 Overbeck, Dr. O., Dortmund. [O.M.]  
 Paul, Carl, Berlin NW., Mittelstr. 29. [A.M.]  
 Pabst, J. A., Paris, 9 rue de Pointoise. [L.M.]  
 Page, F. J. M., B. Sc., Physiol. Labor., University College, London.  
 [O.M.]  
 Pagenstecher, Dr. Alexander, Anilinfarbenfabrik, Mainkur b. Frank-  
 furt a. M. [O.M.]  
 Palfz, A. Fr., Chemiker, Adr.: Jul. Rütgers, Augern b. Wien. [O.M.]  
 Palm, Dr. Fr., Riga, Schulenstr. 30, Petersburger Vorstadt. [O.M.]  
 Palmer, A. Chas., Johns Hopkins Univ., Baltimore, U. S. A. [O.M.]  
 Pannes, P. Michael, Cöln, Weyerstr. 44a. [O.M.]  
 Panum, Dr., Professor, Bredgade 62, Kopenhagen. [O.M.]  
 Papilsky, Dr. S., Fleischextract-Fabrik, Jersyce-Posen. [O.M.]  
 Parrisius, Dr. Alfred, Berlin SW., Zimmerstr. 92/93. [O.M.]  
 Passavant, Dr. S. C., c. o. Mrss. Louis Sloss & Co., San Francisco,  
 California. [O.M.]  
 Pastrovich, Peter, Assist., Graben-Str. 34, Graz (Steierm.). [O.M.]  
 Paul, Dr. L., Assistent, Blumenstr. 9, Elberfeld. [O.M.]  
 Pattinson, Dr. H. S., 75 Side, Newcastle-upon-Tyne. [A.M.]  
 Paucksch, Hans, Berlin C., Auguststr. 1. [A.M.]  
 Paul, Dr. L., Blumenstr. 9, Elberfeld. [O.M.]  
 Paul, Dr. Richard, Friedrich-Wilhelmstr. 10 I., Berlin W. [O.M.]  
 Pauly, Dr. C., Apotheker, Harzburg. [O.M.]  
 Pauly, Dr. Max, Fabrikdirigent d. Zuckerfabrik, Mühlberg a. E. [O.M.]  
 Pavloff, Demetrius, Chem. Lab. d. Univers., St. Petersburg. [O.M.]  
 Pawlewski, Bronislaw, Lemberg, polyt. Hochschule. [O.M.]  
 Pawlowsky, Dr. M. v., Lehrer d. höh. Realschule, Bjalostok, Gouv.  
 Grodno. [O.M.]  
 Pavolleck, Dr. Benno, Elberfeld, Stockmannsmühle 16. [A.M.]  
 Paykull, Dr. R. S., Jordborningsbolaget, Stockholm. [O.M.]

- Pazschke, Dr. F. O., in Firma Schlimpert & Co., Leipzig. [O.M.]  
 Pebal, Dr. Leop. v., Prof., Halbärthgasse 5, Graz, Steiermark. [O.M.]  
 Pechmann, Dr. H. Freiherr von, München, Arcisstr. 1. [O.M.]  
 Pedersen, Osc., Chemiker, Hafslunds chem. Trämassefabrik, Hafslund per Sarpsborg, Norwegen. [O.M.]  
 Pedler, A. L., Prof., Presidency College, Calcutta E. I. [L. M.]  
 Peitzsch, Dr. B., Barmen, Poststrasse. [O.M.]  
 Perger, H., Ritter von, Professor, Reichenberg in Böhmen. [O.M.]  
 Perkin, A. G., 9 Great Georgsstreet, Glasgow. [L.M.]  
 Perkin, W. H., Fabrikbesitzer, Harrow, (England). [L.M.]  
 Perkin, W. H. jr., Würzburg, Sanderstr. 27. [L.M.]  
 Perrenoud, Dr. Paul, Staats-Apotheke, Bern. [O.M.]  
 Pestalozzi, Max, Seefeld-Zürich, Seefeldstr. 166. [O.M.]  
 Peters, Adolf, p. Adr.: Hrn. Theodor Peters, Chemnitz. [O.M.]  
 Peters, Th., Fabrikbesitzer, Chemnitz. [O.M.]  
 Petersen, F. jr., Schweizerhalle b. Basel. [A.M.]  
 Petersen, Dr. Th., Frankfurt a. M. [O.M.]  
 Petri, Direct. Dr. Camille, Buchweiler i. E. [O.M.]  
 Petri, Oberlehrer Dr. F., Berlin SO., Dresdenerstr. 16. [O.M.]  
 Petri, Wilh., Bonn, Bonner Thalweg. [O.M.]  
 Pettersson, Dr. Otto, Docent a. d. Universität, Upsala. [O.M.]  
 Pfaff, Dr. Siegfried, Berlin W., Kronenstr. 12. [O.M.]  
 Pfeiffer, R., Stuttgart, Asphalt- u. Theerfabrik. [O.M.]  
 Pfordten, Otto, Freiherr v. d., München, Schützenstr. 1<sup>a</sup>. [A.M.]  
 Pfuhl, Dr. Fritz, Gymnasiallehrer, Posen, Mühlenstr. 6. [O.M.]  
 Philip, Arnold, Royal College of Chemistry, London SW. [O.M.]  
 Philipp, Dr. Jul., Berlin NO., Landsbergerstr. 18a. [O.M.]  
 Piccard, Professor J., Univ.-Labor., Basel. [O.M.]  
 Pichler, Dr. Adolph, Hannover, Escherstr. 4, Hof II. [O.M.]  
 Piek, Dr. S., Director of Messrs. Brunner, Mond & Co. Manufactory, Sandbach near Northwich. [O.M.]  
 Pietet, Aimé, Labor. de chim. de l'école de Médecine, Paris. [O.M.]  
 Pieschel, Dr. F., Zuckerfabrik, Roitzsch bei Halle a. S. [O.M.]  
 Piest, Carl, Berlin C., Auguststr. 31. [A.M.]  
 Pihl, Olaf, Skovveien 1, Christiania. [A.M.]  
 Pike, Dr. W. H., Chemical Laborat., University, Toronto, Canada. [L.M.]  
 Pini, Dr. J., Hedersleben (Vienenburg-Halle). [O.M.]  
 Pinner, Dr. A., Prof. an der Universität und an der Thierarzneischule, Berlin NW., Philippstr. 13. [O.M.]  
 Pirath, Peter, Freiburg i. Baden, Katharinenstr. 11. [O.M.]  
 Pitman, S. Minot, College Hill near Boston, Mass., U. S. A. [O.M.]  
 Plagemann, A., cand. phil., Marburg i. H., Chem. Institut. [O.M.]  
 Planta, Dr. A. v., Reichenau b. Chur (Schweiz). [O.M.]

- Plate, Dr. D., p. Adr.: G. J. Calve, Hofbuchhdlg., Prag. [O.M.]  
 Plimpton, Dr. R. T., London SW., 23 Lansdowne Road, Clapham Road. [O.M.]  
 Plöchl, Josef, München, Arcisstr. 1. [O.M.]  
 Plugge, Dr. P. C., Prof. d. Chemie u. Toxicologie a. d. Universität, Groningen (Holland). [O.M.]  
 Pöhl, Alex., Docent, St. Petersburg, Wasili Ostrow, 7. Linie No. 18. [A.M.]  
 Poleck, Professor, Breslau. [O.M.]  
 Polenske, Dr. Ed., care of Ms. Kesson & Robbins, 91 Fultonstr., New-York. [O.M.]  
 Polis, Dr. Alfred, Aachen, Adalbertsteinweg 22. [O.M.]  
 Polstorff, Dr. C., Privatdocent, Göttingen. [O.M.]  
 Pomey, Etienne, Paris, Boulevard St. Marcei 58. [O.M.]  
 Ponamoroff, Iwan, Assistent am chem. Laborat., Odessa. [O.M.]  
 Ponndorf, Dr. L., Friedrichstadt i. Holstein. [O.M.]  
 Pool, Frank V., Chemist to the Celluloid Manufactory Co., Newark, New-Yersey, 295 Ferry Street. [O.M.]  
 Popoff, Prof. A., Chem. Laborat. der Universität, Warschau. [O.M.]  
 Porthem, Emil, Ritter von, Smichow b. Prag. [O.M.]  
 Portius, Dr. C., Zuckerfabrik v. Wrede & Sohn, Oschersleben, Reg.-Bez. Magdeburg. [O.M.]  
 Posen, Dr. Eduard, Berlin NW., Mittelstr. 60. [O.M.]  
 Post, Prof. Dr. Jul., Universitäts-Laboratorium, Göttingen. [O.M.]  
 Potilitzyn, A., Professor am landw. Institut, Nowa Alexandria bei Warschau. [A.M.]  
 Poznanski, Ch., chez M. J. Malignon, Quai Pierre Tattio 2, Genève. [O.M.]  
 Praetorius, Emil, Adr.: Schenbe & Brehme, Zeitz. [A.M.]  
 Praetorius, Dr. Heinrich, Breslau, Hundsfelder Chaussée. [O.M.]  
 Praetorius-Seidler, Dr. Gustav, Chem. Fabrik v. H. Rönkendorff, Bad Nauheim b. Frankfurt a. M. [O.M.]  
 Precht, Dr. Heinr., Chemiker beim Kali- und Steinsalz-Bergwerk Neu-Stassfurt bei Stassfurt. [O.M.]  
 Preibisch, Dr. Reinhard, Reichennau bei Zittau. [O.M.]  
 Prella, Dr. Albert, Dirigent der Zuckerfabrik, Laucha a. U. [O.M.]  
 Preusse, Dr. C., Stabsarzt, Berlin NW., Philippstr. 5. [O.M.]  
 Prevost, Dr. E. W., 1 Cecily Hill, Cirencester (Gloucester, England), Agricultural College. [O.M.]  
 Preyer, Dr. W., Prof., Univ. Jena. [L.M.]  
 Pribram, Dr. Richard, Professor, Chem. Laboratorium d. Universität, Czernowitz a. P. [O.M.]  
 Pringsheim, Professor N., Berlin W., Bendlerstr. 31. [O.M.]  
 Prinz, Dr. O., Leipzig-Lindenau, Leipzigerstr. 1. [A.M.]

- Prinzhorn, A., Chemiker, Continental Caoutchouk- u. Guttapercha-Co., Hannover. [O.M.]
- Priwoznik, Dr. E., Heumarkt 1, Wien III. [O.M.]
- Procházka, Dr. Georg A., 162 Second Avenue, New-York. [O.M.]
- Pröpper, Max, Phys.-chem. Institut d. Hrn. Hofrath Wiedemann, Leipzig. [O.M.]
- Proskauer, Dr. Bernh., Berlin W., Schlegelstr. 9. [O.M.]
- Przibylla, Carl, Stein in Krain (Oesterreich). [O.M.]
- Przybytek, Dr. Stanislaus, Chem. Univ.-Lab., Petersburg. [A.M.]
- Purdie, Dr. Thomas, Ardenlee, Lanark (Schottland). [O.M.]
- Pusch, Dr. Theodor, Apotheker u. Medicinalassessor, Dessau. [O.M.]
- Raub, Dr. Alfred, Frankfurt a. M., Markt 36. [O.M.]
- Rack, Dr. G., Sudenburg-Magdeburg, Neuer Weg 1. [O.M.]
- Rad, Dr. A. von, Maximilianstr. 36 B., Augsburg. [O.M.]
- Radenhausen, Dr. P., Hoboken, N. J., U. S. A., Stevens Institute of Technology. [O.M.]
- Radziszewski, Dr. Br., Prof., Univ.-Labor., Lemberg (Galizien). [O.M.]
- Raeber, Burhard, Spitalapotheke in Genf. [A.M.]
- Rafalsky, Adolf, Poststat. Margenskuja, Bahmutscher Bezirk, Gouv. Ekaterinoslaw. [A.M.]
- Raimann, E., Professor an der Landes-Ober-Realschule, Kremsier, Mähren. [O.M.]
- Ramann, E., Eberswalde, Forstakademie. [O.M.]
- Rammelsberg, Dr. C., Prof., Berlin SW, Schönebergerstr. 10. [O.M.]
- Ramsay, Dr. Will., Prof., 11 Ashton Terrace, Downhill, Glasgow. [L.M.]
- Rasenaek, Dr. P., Apotheker, Berlin N., Johannisstr. 22 III. [O.M.]
- Rathke, Dr. B., Prof., Curhaus, Davos-Platz, Graubünden. [O.M.]
- Rau, Dr. Henry M., 70. West 45<sup>th</sup> Street, New-York City, U. S. A. [A.M.]
- Rauch, Dr. Otto, bei E. Zündel in Moskau. [O.M.]
- Raumer, Dr. Ernst v., Poppelsdorf b. Bonn, Landw. Versuchs-Station. [O.M.]
- Rautenberg, Dr. Paul, Hannover, Reitwallstr. 9. [O.M.]
- Rave, Hugo jr., Münster i. Westf., Gasstr. 7. [O.M.]
- Raymann, Bohuslav, Privatdocent a. k. k. böhm. Polyt., Prag. [O.M.]
- Rechenberg, Dr. C. v., Assist., Landw. physiol. Institut, Leipzig-Lindenau. [O.M.]
- Regelsberger, Ferd., Univ.-Laborat., Würzburg. [O.M.]
- Rehberg, Heinrich, Heidelberg, Alte Bergheimerstr. 3. [A.M.]
- Rehs, G., Assist. a. Univ.-Laborat., Königsberg i. Pr., Rippenstr. 4. [O.M.]
- Reibenschuh, Dr. Ant. Fr., Prof. a. d. Ober-Realschule, Graz. [O.M.]

M  
n.  
ü  
l  
es  
ya  
r.  
J  
A  
I  
S  
D.  
lc  
v  
r.  
h  
I

- Reibstein, T., Univ.-Laborat., Leipzig, Liebigstr. 29. [A.M.]  
 Reichardt, Dr. E., Professor, Jena. [O.M.]  
 Reichardt, Dr. Emerich, Chemiker d. Druckfabrik Schwechat b. Wien.  
 [O.M.]  
 Reichardt, Dr. H., Dessau. [O.M.]  
 Reichel, Dr. Cyrill, Prof., Prag, Krongasse 24. [O.M.]  
 Reichenheim, Dr. G., Fabrikbesitzer, Berlin C., Burgstr. 16. [O.M.]  
 Reichert, G., Fabrikbesitzer, Berlin SW., Hagelsbergerstr. 6. [O.M.]  
 Reimann, Dr. M., Berlin O., Holzmarktstr., Ecke Andreasstr. [O.M.]  
 Reimer, Dr. Carl L., Berlin SW., Hafenplatz 2. [O.M.]  
 Reimer, Dr. K., Berlin, Magdeburgerstr. 23. [O.M.]  
 Reineke, Prof. Dr. J., Göttingen. [A.M.]  
 Reinders, G., Lehrer a. d. Rijkslandbouwschool, Wageningen. [A.M.]  
 Reingruber, Dr. Fried., Elberfeld, Farbenfabrik. [O.M.]  
 Reinhard, Dr. G., Leipzig, Raustädter Steinweg 18. [O.M.]  
 Reinitzer, Benj., Assist., Deutsche Techn. Hochschule, Prag. [O.M.]  
 Reis, Dr. M. A. v., Rhenania, Stolberg b. Aachen. [O.M.]  
 Reisenegger, H., Chem. Labor., Arcisstr. 1, München. [A.M.]  
 Reissig, Dr. Th., Badische Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh.  
 [O.M.]  
 Rellstab, Dr., Kiel, K. Marineschule, Knooper Weg 26. [O.M.]  
 Remelé, Dr. A., Prof., Eberswalde. [O.M.]  
 Remmers, Dr. Ludw., Oelsburg bei Peine. [O.M.]  
 Remsen, Dr. Ira, Prof., Johns Hopkins University, Baltimore, Md.  
 [O.M.]  
 Renesse, Dr. J. J. van, Soerabaya (Java), Holl.-O.-Indien. [O.M.]  
 Rennard, Eduard, Mag.-pharm., St. Petersburg, Apotheker Insel,  
 Apotheker-Magazin. [A.M.]  
 Rennie, Edw. H., Seafordlodge, 48 Maida Vale, NW. London. [O.M.]  
 Renouf, Edw., Chem. Lab., Arcisstr. 1, München. [A.M.]  
 Resch, Jos., Färbereibesitzer, Ilz, Steiermark. [O.M.]  
 Retschy, Dr. G., Lehrte. [O.M.]  
 Retschy, Dr. Herm., adr. Stackmann & Retschy, Lehrte. [O.M.]  
 Rettberg, A., Apotheker, Gr. Schleen bei Friedland bei Göttingen.  
 [O.M.]  
 Rettig, Fritz, 25 Place de la Réunion, Mülhausen i. E. [A.M.]  
 Reuter, Dr. Aug., Assist., Chem. Univ.-Labor., Rostock i. M. [O.M.]  
 Reverdin, Fr., chez Mrs. Monnet & Co., La Plaine près Genève. [O.M.]  
 Reyhler, Dr. Albert, St. Gilles (Brüssel), Chaussée de Charleroi 105.  
 [O.M.]  
 Reyman, Dr. Siegbert, Apotheker, Bärenstein b. Annaberg (Sachsen).  
 [O.M.]  
 Rhien, Ferd., Prof. a. d. Industrieschule, Kaiserslautern. [O.M.]  
 Rhodius, G., Fabrikbesitzer, Burgbrohl a. R. [O.M.]

- Rhoussopoulos, Dr. Otto, Lykabetos-Str. 17, Athen, Griechenland.  
[O.M.]
- Richardson, Clifford, Laboratory Departement of Agriculture,  
Washington, D.C., U. S. A. [O.M.]
- Richter, Carl, Universität, Genf. [O.M.]
- Richter, R., Chemiker, Magazinstr. 6, Charlottenburg bei Berlin. [O.M.]
- Richter, Richard, Laborat. d. Prof. Kolbe, Leipzig, Waisenhaus 29.  
[O.M.]
- Richter, V. v., Prof. Dr., Breslau, Schweidnitzer Stadtgraben 27.  
[O.M.]
- Ricketts, Dr. Pierre de P., Prof., Corn. 50<sup>th</sup> Street, 4<sup>th</sup> Avenue, New  
York. [O.M.]
- Rickmann, Dr. R., Ottensen b. Hamburg, Flottbeckerstr. 74. [O.M.]
- Riebeck, Dr. Emil, Halle a. S. [O.M.]
- Riedel, Joseph, Mülhausen i. E., Chemie-Schule. [A.M.]
- Riedel, Carl, Chem. Lab. d. Akad. d. Wissensch., München, Arcisstr. 1.  
[O.M.]
- Riedt, Carl, Chem. Lab. d. Techn. Hochschule, München. [A.M.]
- Riemann, Paul, Chem. Univ.-Labor., Freiburg. [A.M.]
- Riemerschmiedt, Karl, München, Maximilianstr. 37. [A.M.]
- Riese, Dr. F., Frankfurt a. M., Kettenhofweg 23. [O.M.]
- Riess, Dr. Joh., Heidelberg, Augustinergasse 13. [O.M.]
- Rietschel, Georg, Chemiker b. Braune & Beuchel, Aschersleben.  
[O.M.]
- Rilliet, Albert, Genf, 9 Rue du Stand. [L.M.]
- Rinne, Dr. A., Lehrte. [O.M.]
- Rös, Ch., Univ.-Laborat., Genf. [O.M.]
- Rising, Dr. W. B., Professor, University of Calif., Berkeley, Alameda  
Co., Calif., U. S. A. [O.M.]
- Risler, E., p. Adr.: Hrn. Risler & Co., Freiburg i. Br. [O.M.]
- Risler, J., Paris, Rue de Dunkerque 24. [O.M.]
- Risselada, Dr. O. J., Lehrer in Almelo, Holland. [O.M.]
- Ritthausen, Dr. H., Professor, Tragheim, Kirchenstr. 77, Königs-  
berg i. Pr. [O.M.]
- Robbins, Dr. C. A., 91 Fultonstr., New-York. [O.M.]
- Robinson, Franklin C., Prof., Bowdoin College, Brunswick, Maine,  
U. S. A. [A.M.]
- Robinson, G. Carr, Hull, Royal Institution. [O.M.]
- Robinson, J., 13 Devon Square, Newton Abbot, England. [O.M.]
- Roderburg, Dr. Fritz, Löwen (Belgien), 119 Rue Marie Therèse.  
[O.M.]
- Roeder, Fr., Strassburg i. E., Chem. Institut. [A.M.]
- Roemer, Dr. Herm., Privatdocent a. d. techn. Hochschule, Berlin W.,  
Derfflingerstr. 19<sup>a</sup>. [O.M.]



- Roemer, Dr. Peter, Chem. Fabrik v. P. Roemer & Co., Elberfeld. [O.M.]
- Roesch, Dr. Ludwig, Theatinerstr. 39, München. [O.M.]
- Roessler, Dr. Carl, Darmstadt, Frankfurterstr. 44. [O.M.]
- Rogge, Fr., Chemiker, Anilinfarbenfabrik Mainkur bei Frankfurt a. M. [O.M.]
- Rohberg, W. R., Ingenieur bei Gebr. Sapaschnikoff, Astrachan. [O.M.]
- Rohde, Dr. W., Eldena i. Pomm. [O.M.]
- Rohling, Ferd. jr., Münster i. Westf., Wollbecker Str. 80. [O.M.]
- Rohn, Dr. Wilh., Griesheim b. Frankfurt a. M. [O.M.]
- Rohrbeck, Dr. Herm., Königgrätzerstr. 112, SW. Berlin. [O.M.]
- Romburgh, P. van, Kaiserstr. 28, Leiden. [O.M.]
- Römer, Adolf, Chem. Lab. d. techn. Hochschule, München. [A.M.]
- Romeny, Dr. J., Mauritsstraat, Breda. [O.M.]
- Rooseboom, H. W. B., Lab. d. Univ., Leiden. [O.M.]
- Roques, Ad., stud. chem., Freiburg i. Br., Rheinstr. 38. [O.M.]
- Roscoe, Dr. H. E., Prof., F. R. S., Owens College, Manchester. [E.M.]
- Röschlau, Rich., Chem. Fabrik, Orenburg a. Ural. [O.M.]
- Rose, Dr. F., Prof., Feggasse 3, Strassburg (Elsass). [O.M.]
- Rose, Dr. H., per Adr.: Farbwerke Höchst a. M. [O.M.]
- Rosenfeld, Prof. Dr. Max, Teschen (Oesterr. Schlesien). [O.M.]
- Rosenthal, Dr. G., London SW., Star Chemical Works, Wandsworth Bridge-Road, Fulham. [O.M.]
- Rosenthal, Dr. J., Professor, Erlangen. [O.M.]
- Roser, Dr. Ludw., b. Carl Zimmer, Mannheim. [O.M.]
- Roser, Wilh., stud. chem., Marburg (Hessen-Nassau). [O.M.]
- Rosicki, Dr. J., chem. Works from J. Levinstein & Co., Blackley, Manchester. [O.M.]
- Rospendowski, Ludomir, Ecole de Chimie, Mülhausen i. E. [A.M.]
- Ross, W. A., Lieutenant Colonel, Acton House, Acton, London. [O.M.]
- Rössler, H., Schneidwallgasse 10, Frankfurt a. M. [O.M.]
- Rössler, Dr. William, Farbwerke Höchst a. M. [O.M.]
- Rost, Dr. Adalbert, Lehrer d. Chemie a. d. höh. K. Gewerbeschule, Königsthor 1, Cassel. [O.M.]
- Roster, Prof. Dr. Giorgio, 2 via Colonna, Firenze. [O.M.]
- Rothe, E., Chemiker, bei Th. Peters in Chemnitz. [O.M.]
- Rowland, William L., 222 South 19<sup>th</sup> Str., Philadelphia, Pa., U.S.A. [O.M.]
- Royle, Thomas, The Cedars, West Ham Park, London E. [O.M.]
- Rübel, F., Elberfeld, Oststr. 66. [O.M.]
- Rücker, Dr. August, Nieder-Gemünden (Hessen). [O.M.]
- Rüdiger, Dr. A., Apotheker, Homburg v. d. Höhe. [O.M.]
- Rüdorff, Dr. F., Professor, Berlin S., Ritterstr. 87 II. [O.M.]

- Rudnew, Dr. Woldemar, Techn. Univers.-Labor., Kasan. [O.M.]  
 Rue, Dr. Warren de la, F. R. S., 73 Portland Place, London EC.  
 [E.M.]  
 Rudolph, Dr. Christian, Farbwerke, Höchst a. M., Hauptstr. 37. [O.M.]  
 Rüt, Eug., Dornbirn, Vorarlberg. [O.M.]  
 Rüggeberg, C. A., Fabrikbesitzer, Neheim a. Ruhr. [O.M.]  
 Rügheimer, Dr. Leopold, Fleethorn 38, Kiel. [O.M.]  
 Ruhemann, Dr. S., Berlin S., Alexandrienustr. 82<sup>a</sup>. [O.M.]  
 Rühlmann, Moritz, Strassburg i. E., Chem. Institut. [O.M.]  
 Rump, Ch., Chemiker, Hannover. [O.M.]  
 Rumpf, Dr. G., Lersmerstr. 12, Frankfurt a. M. [O.M.]  
 Rundspaden, Dr. A., Hameln an der Weser. [O.M.]  
 Runkel, Friedrich, Neuwied a. Rh. [A.M.]  
 Ruoff, Dr. Georg, Frankfurt a. M., Schnurgasse 58. [O.M.]  
 Rupp, Wm., New York, 961 3<sup>a</sup> Avenue. [A.M.]  
 Russell, Dr. W. J., Prof., F. R. S., 34 Upper Hamilton Terrace,  
 St. James Wood, London. [L.M.]  
 Russo, Mosco, Gloriettegasse 39, Hitzing b. Wien. [A.M.]  
 Rütgers, J., Fabrikbesitzer, Bendler-Str. 9 I, Berlin W. [O.M.]  
 Saarbach, Dr. Ludwig, Ass., Rostock i. M., Neues medicin. Institut.  
 [O.M.]  
 Sabanejeff, Alex. von, Universitäts-Laboratorium, Moskau. [O.M.]  
 Sachsse, Dr. Robert, Löhr's Platz No. 1 III, Leipzig. [O.M.]  
 Sachtleben, Dr. Rud., Raden b. Lalendorf (Mecklenburg-Schwerin)  
 [O.M.]  
 Sadtler, Prof. S. P., University of Penns., Philadelphia, Pa., U.S.A.  
 [O.M.]  
 Saligny, Prof. Dr. A. de, Münzwardein, Strada Scannele 21, Bukarest.  
 [O.M.]  
 Salis, E. v., Assist. a. Chem. Institut., Mülhausen i. Els. [O.M.]  
 Salis, Jakob von, Fabrica del Tunal, Durango (Mexico). [O.M.]  
 Salkowski, Dr. E., Professor a. d. Universität, Louisenplatz 2, NW.  
 Berlin. [O.M.]  
 Salkowski, Dr. H., Prof. a. d. Academie, Münster i. W. [O.M.]  
 Salomon, Dr. F., Privatdocent, Chem.-techn. Laborat. d. Polytechn.  
 Braunschweig. [O.M.]  
 Salter, Mortyn J., 2 Alexandra Villa, St. James Road, Edmonton,  
 Middlesex. [L.M.]  
 Salzmann, Dr. M., Fabrikbesitzer, Fürstenberg a. O., Königstr. 64.  
 [O.M.]  
 Sampajo, Antonio José de, Freienstr. 257, Fluntern-Zürich. [O.M.]  
 Sandmann, Benno, Berlin SW., Friedrich-Str. 2 III. [O.M.]  
 Sandow, Dr. Ernst, Besitzer der Hansa-Apotheke und vereideter  
 Handels-Chemiker, Hamburg. [O.M.]

- Santose Silva, J. dos, Univ.-Laborat., Coimbra, Portugal. [O.M.]  
 Sapper, Dr. Eugen, Kiel, Dammstr. 36. [A.M.]  
 Sarauw, Dr. Alfred, Durand & Huguenin, Basel. [O.M.]  
 Sarnow, Dr. C., Königl. Porzellan-Manufactur im Thiergarten bei  
 Siegmundshof, Berlin NW. [O.M.]  
 Sauer, A., Chemiker, Theerproducten-Fabrik, Erkner b. Berlin. [O.M.]  
 Sauer, Dr. Ewald, b. Dittler & Co., Höchst a. M. [O.M.]  
 Saytzeff, Dr. Alex., Prof., Univers., Kasan. [O.M.]  
 Saytzeff, Mich., Universität, Kasan. [O.M.]  
 Schaal, Dr. Eug., Paulinenstr. 61b. III, Stuttgart. [O.M.]  
 Schaare, H., Freiburg i. Br., Schlossberg-Str. 24. [O.M.]  
 Schacherl, Dr. G., Assistent am Chem. Institut, Graz, Steiermark.  
 [O.M.]  
 Schacht, Dr. C., Apotheker, Friedrichstr. 153a, NW. Berlin. [O.M.]  
 Schack-Sommer, Dr. G., 323 Vauxhall Road, Liverpool. [O.M.]  
 Schad, Dr. L., vor dem Schles. Thor, a. d. Treptower Brücke, SO.  
 Berlin. [O.M.]  
 Schaer, Dr. Ed., Professor, Zürich. [O.M.]  
 Schäfer, Dr. L. Boehringer's Chininfabrik, Mannheim. [A.M.]  
 Schäfer, Dr. F. W., Leipzig, Arndtstr. 51. [O.M.]  
 Schäfer, Dr. Max, Berlin N., Lothringerstr. 18 II. [O.M.]  
 Schaffer, Dr. Frdr., Privatdocent a. med.-chem. Laboratorium, Bern,  
 Inselstr. [O.M.]  
 Schaeffer, Dr. L., Philippstr. 7/8, NW. Berlin. [O.M.]  
 Schaffner, M., Generaldirector, Aussig (Böhmen). [O.M.]  
 Schall, Dr. Carl, Leipzig, 27. Rev., Ranftsches Gässchen 20. [O.M.]  
 Schäppi, Dr. H., Adr: Messrs. John Hutchinsou, Widnes, Lancaster  
 (England). [O.M.]  
 Scharffenberg, Dr. Aug., Dresden, Berg-Str. 59. [O.M.]  
 Scharr, Herrm., stud. rer. nat., Leipzig, Wiedemann'sches Laborat.,  
 Universitäts-Str. [O.M.]  
 Schauff, Fr., Chem. Institut, Marburg i. H. [A.M.]  
 Schüffelen, Dr. A., Baden-Baden, Langestr. 66. [O.M.]  
 Schaumann, Wilh., Berlin NW., Philippstr. 13. [O.M.]  
 Scheele, Dr. E., Adr.: Ohlendorff & Co., Emmerich b. Düsseldorf.  
 [O.M.]  
 Scheffer, Dr. J. D. R., Lehrer der höheren Bürgerschule, Veendam  
 (Groningen), Niederlande. [O.M.]  
 Scheibe, Anton, stud. chem., München, Reichenbach-Str. 5 I. [O.M.]  
 Scheibler, Prof. Dr. C., Alexandrinenstr. 24, SW. Berlin. [O.M.]  
 Scheidel, Dr. Aug., Adr.: Prof. Dr. W. Körner, Mailand. [O.M.]  
 Scheitlin, Aug., Aniline Colour Works, Read Holliday and Sons,  
 Huddersfield. [A.M.]  
 Schellbach, Dr. C. W. P., Maussenstrasse 18 III, W. Berlin. [O.M.]

- Schellbach, Prof. Dr. H., Oberlehrer am Friedr.-Gymnas., Albrechtstrasse 21, NW. Berlin. [O.M.]
- Schenkel, Dr. Jul., Dir. d. chem. Fabrik Eisenbüttel, Braunschweig. [O.M.]
- Schering, E., Commerzienrath, Fennstr. 11/12, N. Berlin. [O.M.]
- Schertel, Dr. A., Freiberg, Sachsen. [O.M.]
- Schickendanz, Prof. Friedr., Minas Pilliade, Republic Argentina. [L.M.]
- Schiel, Dr. J., Baden-Baden. [O.M.]
- Schiff, Prof. Dr. Hugo, Via Gino Capponi 3, Florenz. [L.M.]
- Schiff, Prof. Dr. Rob., Lab. chimico dell' Università, Modena. [O.M.]
- Schiffer, Dr. med. Jul., Berlin W., Maassenstr. 24. [O.M.]
- Schiller, Dr. Rud., Versuchs-Station Dahme bei Jüterbogk. [O.M.]
- Schillinger, A., München, Arcisstr. 1. [O.M.]
- Schleisner, E. M., Ryesgade 129, Kopenhagen. [O.M.]
- Schlegel, Hans, Chem. Lab. d. techn. Hochschule, München. [A.M.]
- Schlieper, Ad., Fabrikbesitzer, Elberfeld. [O.M.]
- Schlieper, G., jun., Fabrikbesitzer, Elberfeld. [O.M.]
- Schlieper, Oscar, Elberfeld, Hofaue 15. [O.M.]
- Schlösser, C. Anton, Elberfeld. [O.M.]
- Schlumberger, Albert, Hermes, Oise. [O.M.]
- Schmalzigaug, Herm., Rue de Candolle 11 II, Genf. [O.M.]
- Schmelzkopf, Dr. med., Assistenz-Arzt I. Cl. im 4. Posenschen Infant.-Reg. No. 59, Glogau (Schles.). [O.M.]
- Schmerber, Oskar, Mülhausen i. E., Chemie-Schule. [A.M.]
- Schmid, Heinr., Maison Rondeaux, Le Houlme près Rouen. [O.M.]
- Schmied, Wilh., Assistent am chem. Lab., Bern. [A.M.]
- Schmidt, Dr. Carl, Professor, Chem. Labor. d. Universität, Dorpat. [O.M.]
- Schmidt, Carl, cand. chem., Lab. d. Akad. d. Wissensch., Arcisstr. 1, München. [O.M.]
- Schmidt, Dr. E., Prof., Univers.-Laborat., Halle a. S. [O.M.]
- Schmidt, Ed., Apotheker, Verneux-Montreux, Schweiz. [O.M.]
- Schmidt, Dr. Emil Balthasar, Physiol.-Chem. Laboratory, London W., 68 Earls Court Road, Kensington. [O.M.]
- Schmidt, Gust., Chemiker, Aarau (Schweiz). [O.M.]
- Schmidt, Dr. G. A., Adr.: V. J. Ragosine & Co., Constantinowo p. Jaroslaw (Russland). [O.M.]
- Schmidt, Dr. H., Frankfurt a. M., Röderbergweg 154. [O.M.]
- Schmidt, Dr. O., Professor a. d. Thierarzneischule, Stuttgart. [O.M.]
- Schmitt, Dr. R., Professor, Polytechnicum, Dresden. [O.M.]
- Schmitz, Dr. A., Unter-Barmen, Alleestr. 61. [O.M.]
- Schmöger, Dr. M., Director d. milchwirtschaftl. Instituts in Proskau bei Oppeln. [O.M.]

- Schnapp, Dr. Heinr., Calcar, Rheinprovinz. [O.M.]  
 Schneider, Dr. E. R., Prof. a. d. Universität, Berlin NW., Dorotheenstrasse 46. [O.M.]  
 Schneider, Dr. W. von, Hofrath, Maksimilianowskaja-Str., Haus Merz, St. Petersburg. [O.M.]  
 Schnell, A., Berlin C., Neue Friedrichstr. 55. [A.M.]  
 Schnell, Dr. A., Burgdorf, Schweiz. [O.M.]  
 Schnell, F. Wilh., Univers.-Labor., Freiburg i. Br. [O.M.]  
 Schnitzler, Otto, Solingen. [O.M.]  
 Schobig, Dr. Eug., Nürnberg, Maxthorgraben 47. [O.M.]  
 Schoch, Rudolf, Thalstr. 25, Hollingen b. Zürich. [A.M.]  
 Schöffel, Prof. R., k. k. Bergakademie, Leoben. [O.M.]  
 Schölller, Caesar, per Adr.: Rud. Schölller, Zürich. [L.M.]  
 Schölller, Carl, Düren, Rheinprov. [O.M.]  
 Schölller, F., Fabrikbesitzer, Opladen. [O.M.]  
 Schölller, Dr. Rich., Adr.: Dr. Th. Schuchardt, Görlitz. [O.M.]  
 Schöllkopf, Aimé, Chemiker, Thann i. Elsass. [O.M.]  
 Schöllkopf, J. F., Franklinstreet 486, Buffalo, N. Y., U. S. A. [O.M.]  
 Schöne, Dr. Emil, Professor d. Chemie an der landw. Akademie, Petrowskoje-Rasumowskoje bei Moskau. [O.M.]  
 Schoop, Dr. Paul, v. Roll'sche Eisenwerke, Choindez b. Dellemont (Schweiz). [O.M.]  
 Schorm, Dr. J., Fabrikbesitzer, Wien, Hundtharmstr. 113. [O.M.]  
 Schotten, Dr. Carl, Berlin NW., Dorotheenstr. 35. [O.M.]  
 Schraube, Dr. C., Badische Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. [O.M.]  
 Schrauf, A., Prof. Dr., Bäckerstr. 28, Wien I. [O.M.]  
 Schreder, Dr. J., Comédiengasse 1, Wien II. [O.M.]  
 Schreiber, Dr. Gerh., Lehrer der Chemie an der öffentl. Handelslehranstalt, Chemnitz. [O.M.]  
 Schreiner, Dr. Lud., Stuttgart, Schellingstr. 5 III. [O.M.]  
 Schreiner, Dr. Ph., Triesdorf bei Ansbach. [O.M.]  
 Schreurs, Dr. H. J. H., Roermond. [O.M.]  
 Schröder, Dr. H., Director, Carlsruhe i. B., Belfortstr. [O.M.]  
 Schrobe, Dr. A., c. o. The Millecreeck Distilling Co., Cincinnati, Ohio. [O.M.]  
 Schröter, Leon, Semmelstr. 60 I., Würzburg. [O.M.]  
 Schrötter, Hugo, Assist. a. chem. Univers.-Lab. d. Prof. Volhard in Erlangen. [O.M.]  
 Schuchardt, Dr. Th., Fabrikbesitzer, Görlitz. [O.M.]  
 Schulerud, Ludw., Chem. Universitäts-Laboratorium, Christiania. [O.M.]  
 Schüler, Dr. Edmund, Elberfeld, Sterustr. 11. [A.M.]  
 Schüler, Georg, Berlin SO., Waldemarstr. 59. [A.M.]

- Schüller, Alb., Chemiker, p. Adr.: Frankfurter Anilinfarben-Fabrik,  
Mainkur b. Frankfurt a. M. [O.M.]
- Schulte, Dr. E., in Firma Dr. L. C. Marquardt, Bonn. [O.M.]
- Schultz, Dr. G., Chem. Inst., Ruprechtshauer Allee 19, Strassburg i. E.  
[O.M.]
- Schultz, Dr. Rich., Höchst a. M., p. Adr.: Farbwerke. [O.M.]
- Schultze, Dr. Hugo, Prof. u. Director der landw. Versuchs-Station,  
Braunschweig. [O.M.]
- Schultze, Dr. W., Actien-Brauerei, Streitberg, Braunschweig. [O.M.]
- Schulz, Dr. Hugo, Magdeburg. [O.M.]
- Schulz, H., cand. chem., Marburg i. H. [A.M.]
- Schulz, Dr. Henri, Moskau, p. Adr.: Hrn. Jules Schulz. [O.M.]
- Schulz, Dr. Hugo, Privatdocent a. d. Pharmacologie, Bonn. [O.M.]
- Schulz, Dr. Jul., Braunschweig. [O.M.]
- Schulz, Dr. Osc., Berlin W., Au d. Apostelkirche 3. [O.M.]
- Schulz, Dr. Rudolf, p. Adr.: Anilinfarbenfabrik von A. Leonhardt,  
Mühlheim a. Main b. Hanau. [O.M.]
- Schulze, Dr. Ernst, Professor am Polytechnicum, Zürich. [O.M.]
- Schulze, Dr. E., Bonn. Meckenheimerstr. 91. [O.M.]
- Schulze, Dr. Hans, Docent a. d. Kgl. Sächs. Bergakademie, Freiberg.  
[A.M.]
- Schulze, Hans, Betriebschem. in J. Brünner's Fabrik, Frankfurt a. M.  
[A.M.]
- Schulze, Ludw., stud. chem., Braunschweig, Polytechnicum. [O.M.]
- Schulte, Carl, Aachen, Hirschgraben 3. [A.M.]
- Schumann, Dr. Otto, Breslau, Schuhbrücke 32. [O.M.]
- Schuncke, Dr. Julius, Bad. Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. R.  
[O.M.]
- Schunck, Dr. E., Kersall near Manchester. [O.M.]
- Schwab, L. C., Assistent a. chem. Laborat. des Athenaeum illustre,  
Groeneburgwal 44, Amsterdam. [O.M.]
- Schwalbe, Director Dr. B., Prof., Georgenstr. 30/31, NW. Berlin. [O.M.]
- Schwanert, Professor Dr. H., Greifswald. [O.M.]
- Schwanneke, Dr. E., Landsbergerstr. 33, NO. Berlin. [O.M.]
- Schwarz, Director Dr. Alfred, Glasfabrik Zuffenhausen b. Stuttgart.  
[O.M.]
- Schwarz, Dr. H., Professor a. d. techn. Hochschule, Graz, Neuthor 48.  
[O.M.]
- Schwarzenbach, Dr. Val., Professor a. d. Universität, Bern. [O.M.]
- Schwebel, Dr. Paul, Berlin W., Lützower Ufer 18. [O.M.]
- Schwedes, Carl, Assist. a. chem. Lab. zu Hann. Münden. [O.M.]
- Schwennicke, Dr. Rob., Chem. Fabrik, Menselwitz, S.-A. [O.M.]
- Scriba, Carl, Apotheker, Reinheim b. Darmstadt (Hessen). [A.M.]
- Seelig, E., Heilbronn. [O.M.]

- Seidel, G., Leipzig, Nürnbergerstr. 2 II. [O.M.]  
Seidel, Max, Fabrik-Director, Worms a. R., Alzauerstr. 18. [O.M.]  
Seidler, Dr. P., p. Adr.: Kunheim & Co., Berlin SW., Bergmann-  
Strasse 29. 30. [O.M.]  
Seippel, Dr. C., Alleestr. 70, Barmen. [O.M.]  
Seligmann, Martin, Weile in Jütland. [A.M.]  
Sell, Dr. E., Geh. Reg.-Rath, Prof. a. d. Universität, Markthallen A.  
NW. Berlin. [O.M.]  
Sella, Quintino, Präsident d. Accademia dei Lincei in Rom. [E.M.]  
Semper, Dr. Aug., Altona, Klopstockstr. [O.M.]  
Senff, Oswald, Calbe a. d. Milde (Altmark). [O.M.]  
Senff, P., Marburg, Chem. Inst. [A.M.]  
Senfter, Dr. Rich., Oppenheim a. Rhein. [O.M.]  
Senhofer, Dr. C., Professor, Innsbruck. [O.M.]  
Serravallo, Dr. Vittorio, Magister der Pharmacie, Trieste. [A.M.]  
Serzedello, Carlos, Lissabon, Travessa do Cotorello No. 37. [O.M.]  
Sesemann, Fräul. Lydia, Dr. ph., Leipzig, Emilienstr. 9. [O.M.]  
Seubert, Dr. Carl, Chem. Univ.-Labor., Tübingen. [O.M.]  
Seybel, Paul, Liesing bei Wien. [O.M.]  
Seyberth, Dr. Herm., Farbwerke, Höchst a. M. [O.M.]  
Seyffert, Herm., Halle a. S., Mühlweg 44. [O.M.]  
Shadwell, John E., Meadowbank, Melksham, Wilts, England. [O.M.]  
Shenstone, Will. Ashwell, Clifton College, Bristol (England). [O.M.]  
Siats, Dr. Heinrich, Hildesheim, Bergsteinweg No. 59<sup>c</sup>. [O.M.]  
Sicherer, Dr. J. C. L., Arnheim, Steenstraat 54. [O.M.]  
Sieber, Dr. B., Chemiker, Hünningen i. Els. [O.M.]  
Sieg, Paul, Berlin W., Schöneberger Ufer 48. [O.M.]  
Siegel, Dr. Otto, Apotheker, Charlottenstr. 19, Stuttgart. [O.M.]  
Siegert, Dr. O., Fechenheim b. Frankfurt a. M. [O.M.]  
Siegler, G., Fabrikbesitzer, Stuttgart. [O.M.]  
Siegwart, Ed., Schweizerhalle bei Basel. [O.M.]  
Siemens, Dr. Werner, Geh. Reg.-Rath, Markgrafenstr. 94, SW. Berlin.  
[O.M.]  
Siemienski, Johann von, Dresden, Schnorrstr. 19 II. [O.M.]  
Siepermann, Dr. Otto, Elberfeld, Südstr. 33. [O.M.]  
Siepermann, Dr. W., Höchst a. M., Farbwerke. [O.M.]  
Siermann, Dr. E., Pommerensdórf bei Stettin. [L.M.]  
Silber, Dr. Paul, Roma, Ist. chim. della R. Università, Via Panisperna.  
[O.M.]  
Silberstein, Heinr., Chem. Laborat. d. Polytechnicums, Dresden.  
[O.M.]  
Silva, R. D., Ecole centrale, 1 Rue de Contures, St. Gervais, Paris.  
[O.M.]  
Simon, Dr. E., Langenweddingen b. Magdeburg. [O.M.]

- Simon, S. E., Berlin C., Organ. Laborat. d. K. Techn. Hochschule,  
Klosterstr. 35. [O.M.]
- Simpson, W. S., 37 Cawley Road, South Hackney, London E. [O.M.]
- Singer, Dr. S., Augsburg, Fuggerstr. 5. [O.M.]
- Sintenis, Dr. F., adr. F. Bayer & Co., Elberfeld. [O.M.]
- Sipöcz, Dr. Ludwig, Carlsbad, Sprudelsalzwerk. [O.M.]
- Skalweit, Dr. J., Hannover, Andreasstr. 5. [O.M.]
- Skraup, Dr. Zdenko, Wien I., Handelsakademie. [O.M.]
- Slaughen, H., Assist. a. analyt. Laborat., Lüttich, Rue Duvivier 9.  
[O.M.]
- Slawik, Aug., Director, Brüx (Böhmen). [O.M.]
- Slaytor, C. H., Regents Square, Doncaster, England. [A.M.]
- Smith, Dr. Edgar F., Chem. Labor. of Muhlenberg College, Allentown,  
Pa., U. S. A. [O.M.]
- Smith, Dr. R. Angus, F. R. S., Manchester. [O.M.]
- Smith, Watson, Owens College, Manchester (England). [O.M.]
- Smith, Dr. W. French, 235 Washington Street, Boston, Mass. [O.M.]
- Smyth, Dr. Geo. A., U. S. Geolog. Survey, Newport, R. J., U. S. A.  
[O.M.]
- Snoeck, Gustav, Charneux (Belgien). [A.M.]
- Snyders, Dr. A. J. C., Lehrer an der Realschule zu Zutphen (Holland).  
[O.M.]
- Sommaruga, Prof. Dr. E. Frhr. von, Wien IX, Wasagasse 9. [O.M.]
- Sonne, Dr. Wilh., Assistent a. chem.-physiol. Inst. d. Univ., Marburg  
a. Lahn, Neustadt 364. [O.M.]
- Southworth, M. S., Prof. of Chemistry, Williamstown, Mass., U. S. A.  
[O.M.]
- Specht, C., Fabrikant, Langegasse 31, Prag. [O.M.]
- Spica, Prof. Peter, Lab. chim. dell' Univers., Padua. [O.M.]
- Spiegel, Ad., Labor. d. Akad. d. Wissensch., Arcisstr. 1, München.  
[O.M.]
- Spiegelberg, Dr. Ludw., Schönebeck a. E. [O.M.]
- Spieß, Ernst, Professor der Chemie am Realgymnasium, Nürnberg.  
[O.M.]
- Spiller, John, 2 St. Marys Road, Canonbury, London N. [O.M.]
- Spiller, Will., London E., Atlas Chem. Works, Hackney Wick.  
[O.M.]
- Spindler, Dr. H., Director della distelleria di petrolio b. San  
Giovanni Incarico (Caserta). [O.M.]
- Spitzer, Dr. F. V., Univers.-Laborat., Wien IX. [O.M.]
- Spring, Walter, 32 Rue Beckmann, Lüttich. [O.M.]
- Spruck, Dr. L., Freiburg i. Br., Roederstr. 8. [O.M.]
- Squire, Dr. W. S., 37 Acacia Road, Regents Park, NW. London.  
[O.M.]



- Sserikow, Th., Wladimirowitsch, Gr. Ordynka Str., Moskau. [A.M.]  
 Staats, Dr. Georg, Berlin NW., Karlstr. 24. [O.M.]  
 Stackmann, Dr. W., Lehrte. [O.M.]  
 Städcl, Dr. W., Professor, Darmstadt, Heinrichstr. 50. [O.M.]  
 Stahl, Dr. Carl F., N. W. Fertilizing Co., Union Stock Yards, Chicago, Ills., U. S. A. [O.M.]  
 Stahlschmidt, Dr. Professor, Polytechnicum, Aachen. [O.M.]  
 Stallard, George, 40 St. Paul's Churchyard, London EC. [O.M.]  
 Stas, Dr. J. S., Professor, Université, Brüssel. [E.M.]  
 Staub, Adolf, Univers.-Labor., Genf. [A.M.]  
 Stebbins, James H., New-York, 20 East 37<sup>th</sup> Street. [O.M.]  
 Steenhuis, Dr. W. J., Hoorn, Nord-Holland. [O.M.]  
 Steffens, H., Chemiker, Bernburg, Zuckerfabrik Cuny & Co. [O.M.]  
 Steimmig, G., Director d. Zuckerfabrik, Eilsleben b. Magdeburg. [O.M.]  
 Steimmig, Rud., Gross-Bölkau b. Danzig. [O.M.]  
 Stein, C. W., Apotheker, St. Gallen. [O.M.]  
 Stein, Dr. G. tti., Kattunfabrik, Agathof, Cassel-Bettenhausen. [O.M.]  
 Stein, Siegfried, Kaufmann, Clemensstr. 4, Bonn. [O.M.]  
 Steinauer, Dr. E., Privat-Docent, Alexandrinenstr. 49, C. Berlin. [O.M.]  
 Steiner, Dr. A., Chem. Laboratorium, Leutschau, Ob.-Ungarn. [O.M.]  
 Steiner, Dr. A., Wien VI, Gumpendorferstr. 3 I. [O.M.]  
 Steinheil, Alb., Kl. Neugasse 20, Thür 17, Wien IV. [O.M.]  
 Steinkauler, Th., Hilden, Rheinpreussen. [O.M.]  
 Stellwaag, August, Polytechnicum, München. [O.M.]  
 Stengel, Dr. Fr., Assistent am Techn. Labor. d. Techn. Hochschule, Aachen. [A.M.]  
 Stephan, O., Fabrikbesitzer, Schlesi-schestr. 31, SO. Berlin. [O.M.]  
 Stephan, J. Victor, Chemiker in d. Gräfl. Herberstein'schen Zuckerfabrik, Libochowitz (Böhmen). [O.M.]  
 Stern, D., 99 West, 8. Street, Cincinnati, Ohio. [A.M.]  
 Steudel, Victor, stud. chem., Chem. Haupt-Laboratorium, Tübingen. [A.M.]  
 Sthamer, Dr. B., Fabrikbesitzer, Hermannstr. 11, Hamburg. [O.M.]  
 Stillman, John M., University of California, Berkeley, Californien. [O.M.]  
 Stirner, G., München, Carlstr. 52 IV. [O.M.]  
 Stockmeier, Hans, Heugasse 2 II., Nürnberg. [A.M.]  
 Stoddard, Prof. J. T., Northampton, Mass., U. S. A. [O.M.]  
 Stohmann, Professor Dr. F., Universität, Leipzig. [O.M.]  
 Stokes, H. N., Johns Hopkins University, Baltimore, U. S. A. [A.M.]  
 Stölzel, Professor Dr. C., Polytechnicum, München. [O.M.]  
 Storck, F., Chemiker, Cattun-Manufactur, Prag-Smichow. [O.M.]

- Strakosch, Dr. J., Zuckerfabrik, Hohenau bei Lundenburg i. Mähren.  
[O.M.]
- Strauss, Dr. Jul., Lehrer an der Handelsschule, Nürnberg. [O.M.]
- Streiff, Jacob, Adr.: Louis Freund in St. Louis (Elsass) b. Basel.  
[O.M.]
- Stricker, Dr. G., Bockenheim b. Frankfurt a. M., Rödelheimerstr. 33.  
[O.M.]
- Strokirk, C. G., Ingenieur, Westerås, Schweden. [O.M.]
- Stromeyer, Dr. A., Chemische Fabrik, Nienburg a. d. W. [O.M.]
- Stroof, J., Technischer Director der chem. Fabrik, Griesheim bei  
Frankfurt a. M. [O.M.]
- Struve, Professor Dr. H., Staatsrath, Tiflis. [O.M.]
- Stscherbakoff, Alex., Assistent a. chem. Univers.-Laborat., Moskau.  
[O.M.]
- Stuart, Prof. A. P. S., Lincoln, Nebraska, U. S. A. [O.M.]
- Stüber, Dr. O., Königstr. 14, Stuttgart. [O.M.]
- Studer, A., Blackley chemical works, Blackley n. Manchester. [A.M.]
- Stünkel, Dr. Carl, Darmstadt, Liebigstr. 7. [O.M.]
- Stücke, H., Kronenstr. 26, Stuttgart. [A.M.]
- Stüsser, Dr. Th., Apotheker, Oranienburg b. Berlin. [O.M.]
- Stüsser, L., cand. chem., Ringstr. 24, Freiburg i. B. [O.M.]
- Stutzer, Dr. A., Landw. Versuchs-Station, Bonn. [O.M.]
- Suchsland, Rud., Swansea (England). [O.M.]
- Suckert, Dr. Jul. Care of Henry Gelien, 155 Maiden Lane, New-York  
[O.M.]
- Suida, Dr. Wilh., Wien IV, Marchettigasse 3, Färberei-Laboratorium.  
[O.M.]
- Sundt, Henrik, Adr.: C. Sundt, Bergen (Norwegen). [O.M.]
- Sutter, L., Rector der königl. Realschule, Landau (Pfalz). [O.M.]
- Svoboda, Alois, Chemiker, Zuckerfabrik Rakowitz (Böhmen). [O.M.]
- Swarts, Professor Dr. Th., Universität, Genf. [O.M.]
- Szymansky, Dr., München, Mariahilf-Str. 1 III. [O.M.]
- Tappeiner, Prof. Dr. H., München, Sonnenstr. 7. [O.M.]
- Tassinari, Prof. Dr. Gabriele, Messina, Istituto tecnico. [O.M.]
- Tatarinoff, Dr. Paul, Paris, Collège de France. [O.M.]
- Tate, Dr. G., Liverpool, College of chemistry, Dukestreet. [O.M.]
- Tauber, Dr. E., Zürich, Plattenstr. 4. [O.M.]
- Tawildarow, Dr. Nicol., Chem. Lab. d. technol. Institut, St. Peters-  
burg. [O.M.]
- Taylor, Dr. Arthur J., Case School of Applied Science, Cleveland,  
Ohio, U. S. A. [O.M.]
- Tcherniac, Dr. J., Paris, 118 Boulevard Maillot-Neuilly. [L.M.]
- Tedeschi, Vittorio, Via Spiridione 7, Triest. [O.M.]
- Telle, Georg, Apotheker, Leipzig. [O.M.]

- Tennenbaum, Ludwig, Wien I., Rothenthurmstr. 14. [A.M.]
- Terrisse, H. A., Würzburg, Landgasse 10. [O.M.]
- Terne, Dr. Bruno, 1429 South 6<sup>th</sup> Street, Philadelphia, Pa. [O.M.]
- Than, Dr. C. v., Professor, Museumring 4, Budapest. [L.M.]
- Thate, Alex., Leipzig, Univers.-Laborat., Liebigstr. 29. [O.M.]
- Theodor, Dr. Richard, Neue Dammgasse 21, Königsberg i. Pr. [O.M.]
- Thiel, Dr. C. E., Professor der Chemie, 44 Heinrichsstr., Darmstadt. [O.M.]
- Thompson, C. M., St. Olave's House, Marygate, York. [O.M.]
- Thoms, Prof. G., Prof. d. Agricultur- u. Tierchemie, Polytechnicum, Riga. [A.M.]
- Thomsen, Alonzo L., 52 Sharp Street, Baltimore, U. S. A. [O.M.]
- Thomsen, John J., c. o. Thomsen & Muth, 14 & 16 German Street, Baltimore, Maryland U. S. A. [O.M.]
- Thomson, George C., Glasgow, 77 Hill Street, Garnet Hill. [O.M.]
- Thomson, John S., 8 So. Graystr., Newington, Edinburgh. [O.M.]
- Thorne, Dr. Leon. Temple, 52 Fortress Road, London NW. [O.M.]
- Thörner, Dr. Wilh., Osnabrück, Moltkestr. 10. [O.M.]
- Thorp, Will., 39 Sondringham Road, Kingsland, London E. [L.M.]
- Thümmel, Dr. Martin, Barmen. [O.M.]
- Tiegs, P., Apotheker, Regenwalde (Pommern). [O.M.]
- Tiemann, Dr. Ferd., Privat-Dozent, Universitäts-Laborat., Berlin NW., Georgenstr. 34/36. [O.M.]
- Tiesenholt, W., Assist. a. Techn. Inst., St. Petersburg. [A.M.]
- Tilden, Prof. W. A., 36 Frederick Road, Edgbaston, Birmingham, England. [L.M.]
- Tillmanns, Dr. H., Fabrikbesitzer, Crefeld, Ostallée. [O.M.]
- Tjaden Moddermann, Dr. R. S., Prof. a. d. Univ., Groningen. [O.M.]
- Tobias, G., Berlin SW., Hallescher Thorplatz 1. [O.M.]
- Tobien, Wilh., St. Petersburg, Wasili Ostrow, 7. Linie No. 18. [A.M.]
- Toeigl, Johann, Apotheker, Spalata. [O.M.]
- Toepelmann, O. L., Assist. a. d. landw. Versuchsstation, Marburg. [O.M.]
- Tollens, Dr. B., Professor am Agricult.-chem. Laboratorium der Univers., Göttingen. [O.M.]
- Tompkins, Harry K., Sheffield, England, Ellesmere Road. [O.M.]
- Toms, F. Woodland, Camden Road, Bably Place 7, NW. London. [O.M.]
- Tonnelé, Theodore Ph. B., New-Castle, Lawrence Co., Pa., U. S. A. [A.M.]
- Tönnies, Dr. Paul, École de chimie, Genf. [O.M.]
- Topp, Dr. Herm., Rhein. Dynamitfabrik, Opladen b. Cöln. [O.M.]
- Torrey, Herbert C., Columbia School of Mines, 49<sup>th</sup> Str., 4. Avenue, New-York (City). [A.M.]

- Traube, Dr. Moritz, Junkerstr. 7, Breslau. [O.M.]  
 Traun, Dr. H., Mariantal bei Wandsbeck-Hamburg. [O.M.]  
 Treadwell, Dr. F. P., Zürich, Neuhoﬀ-Oberstrasse 220. [O.M.]  
 Treumann, Carl, Magister, p. Adr.: Russ. pharm. Handelsgesellsch.,  
 St. Petersburg. [A.M.]  
 Treupel, Dr. W., Adr.: Hrn. H. Korff, Petroleum-Raffinerie, Bremen.  
 [O.M.]  
 Trinius, P., Züricherstr. 1, Strassburg i. E. [A.M.]  
 Trommsdorff, Dr. H., Fabrikbesitzer, Erfurt. [O.M.]  
 Troschke, Dr. H., Regenwalde, Landw. Versuchsstation. [O.M.]  
 Trümpfer, E., Chemiker, d. Actien-Zuckerfabrik Kaaden (Böhmen).  
 [O.M.]  
 Trutschler, Ferd., Illingen b. Saarbrücken. [A.M.]  
 Trzeinski, Wawrzyniec, Chem. Lab. d. Univ. Warschau. [A.M.]  
 Tschermak, Prof. Dr. G., Hofrath, Wien, Mineralog. Inst. d. Univ.  
 [O.M.]  
 Tykociner, Heinr., Freiburg i. Br., Hebelstr. 25. [O.M.]  
 Typke, Paul Geo W., 3 Wimpolestr., Cavendish Square, London W.  
 [O.M.]  
 Uhlemann, Dr. E., Chemiker, Stockum bei Düsseldorf-Derendorf.  
 [O.M.]  
 Ulbricht, Dr. R., Prof., Landwirthsch. Lehranstalt, Ungar, Altenburg.  
 [O.M.]  
 Ulich, Alexander, Samsoniewski Prospect, Haus Nobel, St. Petersburg.  
 [O.M.]  
 Ullik, Prof. Dr. Franz, Liebwerd bei Tetschen (Böhmen). [O.M.]  
 Ulrich, Dr. Fr., Gartenstr. 4<sup>a</sup>, Freiburg i. Br. [O.M.]  
 Unzeitig, Dr. Joh., Thun, Schweiz. [O.M.]  
 Upmann, Dr. J., Rosenstr. 48, Düsseldorf. [O.M.]  
 Uppenkamp, Dr. Jul., Nienborg i. W. [O.M.]  
 Urech, Dr. F., Stuttgart, Kepplerstr. 11. [O.M.]  
 Urich, Dr. A., c. o. Urich & Son, Trinidad (Brit. West-India), Via  
 Southampton. [O.M.]  
 Valente, Dr. L., Istituto chimico, Via Panisperna, Rom. [O.M.]  
 Valentin, Basil Wm., Loudon, 126 Lancaster Road, Notting Hill W.  
 [O.M.]  
 Valentiner, Dr. Frdr., Barmen, Unterdörnerstr. 16<sup>a</sup>. [O.M.]  
 Vehrigs, Dr. Hugo, Tenchern, Reg.-Bez. Merseburg. [A.M.]  
 Venable, F. P., Chappel Hill, University of North Carolina. [O.M.]  
 Venzaghi, Pietro, Bologna, 3<sup>o</sup> Reggimento Artigliera 10<sup>a</sup> B<sup>a</sup>. [O.M.]  
 Vicari, Ed., Chemiker, Agno, Tessin (Schweiz). [O.M.]  
 Viefhaus, A., Techniker, adr. J. C. Dunklenberg, Elberfeld. [O.M.]  
 Viereck, G., Göttingen, Adr.: Chem. Fabrik v. Faust & Schuster.  
 [A.M.]

- Vierthaler, Aug., Professor an der Akademie f. Handel u. Nautik, Triest. [O.M.]
- Villavecchia, Vittorio, Solero (Piémont). [A.M.]
- Violette, Charles, Prof. de Chimie, Lille (Dep. du Nord). [O.M.]
- Virchow, Dr. C., Berlin W., Blumenthalstr. 16. [O.M.]
- Vischer, S., Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. [O.M.]
- Voeller, Dr. Fr., Görlitz, Louisenstr. 14 III. [O.M.]
- Voeltzkow, M., Berlin S., Sebastianstr. 76 I. [O.M.]
- Voerkel, Rudolph, Fabrikbesitzer, Werther bei Bielefeld. [O.M.]
- Vogel, Professor Dr. A., Jägerstr. 7, München. [O.M.]
- Vogel, Dr. H., Prof. a. d. Gewerbe-Akademie, Steglitzerstr. 21, W. Berlin. [O.M.]
- Vogt, G., Chimist, Sèvres (Seine et Oise) France. [O.M.]
- Voigt, O., Chemiker, Farbenfabrik, Neuwerk bei Oelze. [O.M.]
- Voigt, Rich., Physical.-chem. Inst. d. Univers., Leipzig. [O.M.]
- Voigtländer-Tetzner, Emil, Schweizerthal bei Burgstädt i. Sachsen. [O.M.]
- Voit, Dr. C. v., Professor, Universität, München. [O.M.]
- Volhard, Dr. J., Professor, Universität, Erlangen. [O.M.]
- Völker, A., Prof., F. R. S., 39 Argyle Road, Kensington, London. [L.M.]
- Völker, Dr. O., Belgrad, Serbien, Staatslaboratorium d. Ministeriums. [O.M.]
- Vollmar, Dr. Gust., Kiel, Philosophengang 1. [O.M.]
- Vollrath, F., stud. chem., Chem.-techn. Laborat., Karlsruhe. [O.M.]
- Vorbach, Emil, Hüttenmeister der Adalberthütte, Kladno, Böhmen. [O.M.]
- Vormbaum, F., 82 Hauptstr., Königswinter. [O.M.]
- Vortmann, G., Chemiker, Wien I, Singerstr. 8 III, 10. [O.M.]
- Voss, Dr. Ad. de, Chemiker, Altona, Gerberstr. 11. [O.M.]
- Voswinkel, Hugo, Berlin C., Bauhofstr. 2, I. [O.M.]
- Waage, Alfred, Sternwartestr. 29, Wien-Währing. [O.M.]
- Waas, Eugen, cand. chem., Phys.-chem. Instit. d. Hrn. Hofrath Wiedemann, Leipzig. [A.M.]
- Wachendorff, Dr. Carl, Biebrich a. R. [O.M.]
- Wachs, Fritz, Adr.: L. Fadum, Darmstadt, Mühlstr. 18. [A.M.]
- Wacker, Georg, Mülhausen i. E., Chemie-Schule. [A.M.]
- Wagner, Frdr., Assistent an der technischen Hochschule, München, Dachauer Str. 10 III I. [O.M.]
- Wagner, Georg, Chem. Laboratorium d. Universität, St. Petersburg. [O.M.]
- Wagner, Dr. Henry, San Francisco, California, 1615 Fillmore street, U. S. A. [O.M.]

- Wagner, Julius, Leipzig, Carolinenstr. 206 II r. [O.M.]  
 Wagner, Dr. Paul, 27 Heinrichstr., Cöthen. [O.M.]  
 Wagner, Reinh., cand. phil., Dresdner Str. 20 I, Leipzig. [O.M.]  
 Wagner, Dr. Rich., Hildesheim, Einumerstr. 5. [O.M.]  
 Wahl, Dr. Emil, Albany Anilin and Chemical Works, Broadway 712,  
 Albany, N. Y., U. S. A. [O.M.]  
 Wahl, Dr. Rob., care of Wahl Bro's, 49 Franklin Str., Chicago,  
 U. S. A. [O.M.]  
 Waite, Charles N., Manchester Mills, Manchester, New Hampshire,  
 U. S. A. [O.M.]  
 Waldner, Prof. H., Realschule, Wasselheim i. Els. [O.M.]  
 Waldstein, Dr. M. E., New-York, Broadway 545. [O.M.]  
 Waldthausen, W. Adolf, Villa Sonnenburg, Wesseling b. Cöln. [O.M.]  
 Walker, J. Friedr., Sidney College, Cambridge, England. [L.M.]  
 Wallach, Dr. Otto, Professor, Univ.-Laborat., Bonn. [O.M.]  
 Waller, Prof. Elwyn, School of Mines, Columbia College, New York.  
 [O.M.]  
 Waller, F. G., Chem. Labor. d. polytechn. Schule in Delft. [O.M.]  
 Wallin, Karl, Assist. a. Univers.-Laborat., Lund (Schweden). [O.M.]  
 Walter, Johann, Chemiker b. J. R. Geigy, Basel. [O.M.]  
 Wanstrat, Dr. R., Ingenieur der Maatschappy voor Chemische In-  
 dustrie, Amsterdam. [O.M.]  
 Warder, Prof. R. B., Nord Bend, Hamilton Co., Ohio, U. S. A. [O.M.]  
 Warnecke, Dr. Georg, Hof-Apotheke, Hannover. [O.M.]  
 Wartha, Professor Dr. Vinc., Budapest. [O.M.]  
 Wassermann, Dr. Max, No. 8<sup>me</sup> Rue de Chateaudun, Paris. [O.M.]  
 Watróbski, F., Chemiker in Zyrardów bei Ruda Guzowska, Polen  
 via Thorn. [O.M.]  
 Watson, W. H., Chem. Lab., The Folds, Bolton, Lancashire (Engl.).  
 [A. M.]  
 Watt, Alex., care of Mess. Macfie & Sons, 34 Moorfields, Liverpool.  
 [O.M.]  
 Weber, Dr. A., Assistent am chem. Univ-Labor., Zürich. [O.M.]  
 Websky, Prof. Dr. C. F. M., Lützowufer 19<sup>b</sup>, W. Berlin. [O.M.]  
 Weddige, Dr. A., Prof. a. Univers.-Laborat., Leipzig, Liebigstr. 29.  
 [O.M.]  
 Weger, Felix, stud. chem., Königsberg i. Pr., Steindamm 61<sup>a</sup> part.  
 [O.M.]  
 Wegscheider, Rud., Wien IX, Univers.-Laborat., Währingerstr. 10.  
 [O.M.]  
 Weidel, Dr. Hugo, Währingerstr. 10, Wien IX. [O.M.]  
 Weigand, Dr. B., Realschullehrer, Strassburg i. Els. [O.M.]  
 Weigelt, Dr. Curt, Dir. der landw. Vers.-Station, Rufach, Oberels.  
 [O.M.]

- Weil, Fr., Ing., Rue des Petites Ecuries No. 13, Paris. [O.M.]  
 Weiland, Dr. W., Gröningen bei Halberstadt. [O.M.]  
 Weiler, Dr. Julius, per Adr. J. W. Weiler & Co., Cöln. [O.M.]  
 Weiler, Rob., Strassburg i. E., Kalbsgasse 19. [O.M.]  
 Weill, Alfred, Mülhausen i. E., Chemie-Schule. [A.M.]  
 Wein, Dr. Ernst, Assistent, a. d. landw. Versuchsstat., Louisenstr. 46, München. [O.M.]  
 Weinmann, Joh., Chemiker, Basel, p. Adr. J. R. Geigy. [O.M.]  
 Weirich, Julius, chez Mess. Ehrhardt, Heimpel & Kruger à Béziers (Hérault, France). [G.M.]  
 Weiske, Prof. Dr. H., Breslau, Moltkestr. 18 II. [O.M.]  
 Weiss, G., Berlin SW., Planufer 32. [O.M.]  
 Weiss, Dr. H., Apotheker, Ludwigshafen a. R. [O.M.]  
 Weiss, J., Heidenheim, Württemberg. Cattun-Manufactor. [O.M.]  
 Weiss, Dr. Rudolf, Fabrikdirector, Bauerwitz (Schlesien). [O.M.]  
 Weller, Dr. Albert, Assist. a. Univers.-Laborat., Heidelberg. [O.M.]  
 Weller, H., Thalstr. 14, Freiburg. [A.M.]  
 Wellington, Ch., Agricultural Department, Washington, D. C., U. S. A. [A.M.]  
 Wenghöffer, Dr. Ludw., Lehrer am Technicum in Rheydt. [O.M.]  
 Wenzliczke, Aug., Techn. Hochschule, Brünn (Mähren). [O.M.]  
 Weppen, Dr. Herm., Apotheker, Blankenburg a. Harz. [O.M.]  
 Wernekinck, Alex., Berlin SO., Schmidstr. 7. [O.M.]  
 Werner, E., Universitäts-Laboratorium, Odessa. [O.M.]  
 Werner, Emil, Univers.-Laborat., Genf. [A.M.]  
 Weselsky, Dr. Ph., Professor am Polytechnicum, Wien IV. [O.M.]  
 Weskott, Friedrich, Briller-Str. 46, Elberfeld. [O.M.]  
 West, Dr. Paul, Verein. Chem. Fabriken, Leopoldshall bei Stassfurt. [O.M.]  
 Westphal, O., Hauptmann a. D., Sonderburg bei Flensburg. [O.M.]  
 Weyl, Dr. Theodor, Erlangen, Universität. [L.M.]  
 Weyl, Dr. W., Genthiner Str. 21, W. Berlin. [O.M.]  
 Wheeler, Gilbert, Laboratory of the University, Chicago, U. S. A. [A.M.]  
 Wibel, Dr. Ferd., Hamburg, Domstr. 5. [O.M.]  
 Wichelhaus, Dr. H., Professor a. d. Universität, Georgenstr. 33, NW. Berlin. [O.M.]  
 Widman, Dr. O., Upsala, Schweden. [O.M.]  
 Widmann, Dr. Eduard, Pasing b. München, Lindenstr. 33. [O.M.]  
 Wiegand, Eug., Assist. a. chem. Lab. d. Technol. Institut., St. Petersburg. [A.M.]  
 Wieser, Heinrich, Favoritenstr. 2, Wien IV. [O.M.]  
 Wiesinger, Dr. H., Ludwigshafen a. R. [O.M.]  
 Wigman, Dr. L. W. Th., Apotheker, Rotterdam. [O.M.]

- Wilcock, Edgar, Chemical Laboratory, London E, Hospital, Medical College. [O.M.]
- Wild, Eg., Mühlhausen i. E., St. Johannesgasse 11. [O.M.]
- Wilde, P. de, Prof. de l'école militaire, 42 Rue Travessière, Brüssel. [O.M.]
- Wiley, Dr. Harvey W., Prof. a. Agricultural College, Lafayette, Indiana. U. S. A. [O.M.]
- Wilhelmi, Dr. F., Raudnitz bei Leipzig. [O.M.]
- Wilkens, Dr. Franz, Porz a. R., Kreis Mühlheim, Reg.-Bez. Cöln. [O.M.]
- Will, Dr. Wilh., Georgenstr. 34/36, NW. Berlin. [O.M.]
- Willgerodt, Prof. Dr. C., Universität, Freiburg i. Br. [O.M.]
- Williams, John, F. C. S., adr. Hopkins & Williams, 16 Cross-Street, Hatton-Garden, London. [O.M.]
- Williams, M. Whitley, 18 Kempford Gardens, Earls Court, London SW. [O.M.]
- Williams, W. Carleton, Owens College, Manchester. [L.M.]
- Williamson, Dr. Al., Prof., F. R. S., University College, London WC. [E.M.]
- Willm, Dr. E., Boulevard Mont Parnasse 82, Paris. [O.M.]
- Wilm, Dr. Theodor, Gr. Officiersstr., Haus 16, Quartier 8, St. Petersburg. [O.M.]
- Wingham, Arthur, Royal College of Chemistry, London SW. [O.M.]
- Winkelhofer, E., Prof. a. d. landw. Landesmittelschule, Neutitschein, Mähren. [O.M.]
- Winkler, Dr. Clemens, Prof. an der Bergakademie, Freiberg, Sachs. [O.M.]
- Winsinger, Camille, Ingénieur, Bruxelles, St. Gilles, Chaussée d'Ucle 64. [A.M.]
- Winter, K., Apotheker, Leitmeritz i. Böhmen. [A.M.]
- Winther, Dr. A., Giessen, Wilhelmstr., Balsestiftung. [L.M.]
- Wischin, Dr. G., Tentelew'sche chem. Fabrik, Fonarni 3, St. Petersburg. [O.M.]
- Wislicenus, Dr. J., Professor, Universität, Würzburg. [O.M.]
- Witt, Dr. Otto N., Chemie-Schule, Mühlhausen i. Els. [O.M.]
- Witte, Dr. Friedr., Senator, Rostock i. M. [O.M.]
- Wittenberg, Max, Bern, Schanzenbühl 274. [A.M.]
- Wittenstein, Dr. Ed. G., adr. Gustav Wittenstein, Barmen. [O.M.]
- Witthaus, Rud. A., Prof., New-York, No. 766, Madison Avenue. [O.M.]
- Woge, W., stud. chem., Chem. Univ.-Labor., Freiburg i. Br. [O.M.]
- Wöhler, F., Geh. Medicinal-Rath, Göttingen. [E.M.]
- Wohlwill, Dr. Emil, Hamburg, Rotherbaum 74<sup>b</sup>. [O.M.]
- Wolf, Dr. Alfred, Holliday's Chem. Works, Calder Vale, Wakefield, England. [O.M.]



- Wolf, Dr. N., b. Hrn. Vogel, Zürich C., Freiestr. 268, Vorstadt Hottingen.  
[O.M.]
- Wolf, Dr. Theodor R., Newark, Delaware, U. S. A. [O.M.]
- Wolff, Dr. C. E., Chem. Fabrik v. H. Trommsdorff, Erfurt. [O.M.]
- Wolff, Prof. H., Technicum, Winterthur, Canton Zürich. [A.M.]
- Wolff, Dr. Jos., Biebrich a. Rhein. [O.M.]
- Wolff, L., Chem. Inst. d. Univers., Strassburg i. Els. [O.M.]
- Wolff, Dr. Walther, Berlin NW., Hegelplatz 1 II. [O.M.]
- Wolffhügel, Dr. Gust., Kaiserl. Reg.-Rath, Berlin NW, Charitéstr. 5.  
[O.M.]
- Wollner, Robert, Leipzig, Chem. Univ.-Laborat. [O.M.]
- Wollny, Dr. R., Broerstraat 10B, Nymwegen (Holland). [O.M.]
- Wolman, St., Civilingenieur, Frankenthal, Bayr. Pfalz. [O.M.]
- Wolters, Dr. W., Kalk bei Cöln. [O.M.]
- Wölz, Dr. Adolf, Chem., Anilin-Fabrik zu Ludwigshafen a. R. [O.M.]
- Woodcock, Reginald Cowdell, Assist., London SW., 14 Ferndale  
Road, Clapham. [O.M.]
- Woringer, L., Fischerstaden 7, Strassburg i. E. [A.M.]
- Worms, Rud., Berlin, Org. Labor. d. techn. Hochschule. [A.M.]
- Wroblewsky, Dr. E., Chem. Lab. d. technol. Inst., St. Petersburg.  
[O.M.]
- Wryght, Dr. C. R. A., Lecturer at St. Marys Hospital, London W.  
[O.M.]
- Wülffing, Carl, Chemiker, Haan, Reg.-Bez. Düsseldorf. [O.M.]
- Wunder, Dr. G., Prof., Director an der Kgl. höheren Gewerbeschule,  
Chemnitz. [O.M.]
- Wunder, Justin, Nürnberg, Feuerweg 18. [O.M.]
- Wundt, Dr. E., p. Adr.: Farbwerke, Höchst a. M. [O.M.]
- Wurster, Dr. C., New-York b. L. Dejonge & Co., 71/73 Duane Street,  
P. O. B. 2553. [O.M.]
- Wurtz, Dr. A., Membre de l'Institut, Paris. [E.M.]
- Wüsten, Mich., stud. chem., Bonn, Markt 26. [O.M.]
- Wyss, Dr. Georg, Fabrik chem. Producte, Thann i. E. [O.M.]
- Yauman, Th. C., cand. chem., Frankfurterstr. 29, Giessen. [O.M.]
- Zagoumenny, Alex., Assist. a. chem. Laborat. d. Akad. d. Wissensch.,  
St. Petersburg. [O.M.]
- Zander, A., stud. chem., Königsberg i. Pr., Chem. Univers.-Laborat.  
[O.M.]
- Zarniko, Dr. H., Königsberg i. Pr., Wallsche Gasse 2. [O.M.]
- Zebel, G., Chem. Fabrik v. J. D. Bieber, Uhlenhorst b. Hamburg.  
[A.M.]
- Zebel, Gustav, bei C. F. Böhringer & Söhne, Mannheim. [A.M.]
- Zechel, Emil, Assist., Dresden, Chem. Lab. d. Polytechn. [O.M.]
- Zeeden, Dr. A., Chemiker, Osnabrück. [O.M.]

- Zeitler, Dr. J. N., Stuttgart, Olgastr. 86. [O.M.]  
 Zickendraht, Dr. Ernst, Moskau, Butirki, Haus Buis. [O.M.]  
 Ziegesar, Hein., Bar. v., Zuckerfabrik Wolmirstedt b. Magdeburg.  
 [O.M.]  
 Ziegler, Henri, Briennerstr. 32 II., München. [A.M.]  
 Ziegler, Dr. J., Feldstrasse 8, Frankfurt a. M. [O.M.]  
 Ziegler, Jos., stud. chem., Obermainstrasse, Offenbach a. M. [O.M.]  
 Zierold, Dr. Georg, Köpenickerstr. 184, Berlin SO. [O.M.]  
 Zimmermann, C., Thalstr. 2<sup>a</sup>, Freiburg. [A.M.]  
 Zimmermann, Dr. Clemens, München, Gabelsbergerstr. 3. [O.M.]  
 Zimmermann, Ferd. Aug., Fin Court, Fenchurch-Str. 7, London EC.  
 [L.M.]  
 Zimmermann, H., Chemiker, Zuckerfabrik, Niederrhone, Hessen-  
 Nassau. [O.M.]  
 Zimmermann, Dr. Julius, Berlin NW., Luisenstr. 22. [O.M.]  
 Zimmermann, Dr. Robert, Genf, Ecole de Chimie. [O.M.]  
 Zincke, Dr. Th., Professor, Marburg. [O.M.]  
 Ziureck, Dr. O., Oranienstr. 127, SW. Berlin. [O.M.]  
 Zmerzlikar, Franz, Theerprodukten-Fabrik, Angern b. Wien. [A.M.]  
 Zoeller, Dr. Ph., Regierungsrath, Professor, Laudongasse, Wien.  
 [O.M.]  
 Zoernig, C., Chemiker, Bensberg bei Cöln. [O.M.]  
 Zorn, Dr. W., Heidelberg, Gaisbergstr. 17. [O.M.]  
 Zotta, Vict. v., Adjunct a. Universitäts-Laboratorium, Prag. [O.M.]  
 Zscheye, Dr. Herrm., Magdeburg, Alte Neustadt, Breiteweg. [O.M.]  
 Züblin, Dr. Heinr., p. c. Sggs. Schlaepfer, Werner & Co., Fratte di  
 Salerno, Napoli. [O.M.]  
 Züblin, Dr., Julius, pr. Adr.: Dr. Z. Stäfa, am Zürichersee. [O.M.]  
 Zantz, Prof. Dr. N., Berlin N., Invalidenstr. 42. [A.M.]  
 Zulkowsky, C., Prof. d. chem. Technologie a. K. K. Institut zu Brünn.  
 [O.M.]  
 Zwanziger, Georg, Chem. Laborat. d. techn. Hochschule, München.  
 [A.M.]  
 Zwehl, G. v., Auguststr. 47, München. [A.M.]  
 Zwick, Dr., Städt. Schulinspector, Scharnhorststr. 7, N. Berlin. [O.M.]





**Zusammenstellung.**

Der Gesellschaft gehören an:

A. Ehren-Mitglieder . . . . .			17
B. Ordentliche Mitglieder	} einschliesslich	} . . .	2002
C. Ausserordentliche Mitglieder			
			Summa 2298

Die HH. Mitglieder werden dringend gebeten, alle geschäftlichen Mittheilungen direct an das Secretariat, Berlin NW., Georgenstr. 34/36, gelangen zu lassen, um Unregelmässigkeiten in der Versendung der »Berichte« vorzubeugen.

