

Anonyme. Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft...1868 [I]-. 1883 . Jan.-Juni.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

***Berichte der deutschen
chemischen Gesellschaft***

Tome 1

1883

C P m 9



BERICHTE
DER
DEUTSCHEN
CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

(REDACTEUR: FERD. TIEMANN.)

SECHSZEHNTER JAHRGANG.



BERLIN

EIGENTHUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

COMMISSIONSVERLAG VON R. FRIEDLÄNDER & SOHN

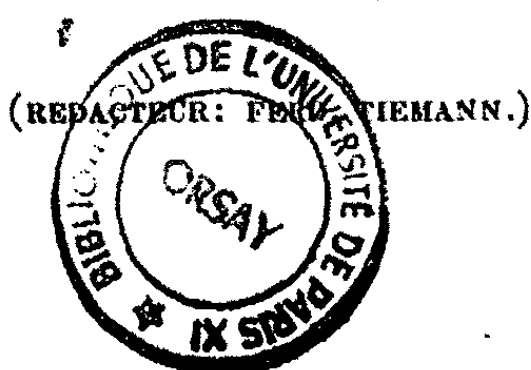
N.W. CARLSTRASSE 11

1883.

ANNULÉ

C Pm 9

BERICHTE
DER
DEUTSCHEN
CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.



SECHSZEHNTER JAHRGANG.

JANUAR — JUNI.

BERLIN

EIGENTHUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

COMMISSIONSVERLAG VON R. FRIEDLÄNDER & SOHN

N.W. CARLSTRASSE 11

1883.

Sitzung vom 8. Januar 1883.

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

Der Vorsitzende begrüsst die in der ersten Sitzung des Jahres 1883 erschienenen Mitglieder und giebt dem Wunsche Ausdruck, dass das soeben begonnene Jahr ein gedeihliches sowohl für die Gesellschaft als auch für die einzelnen Mitglieder derselben werden möge.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende heisst das in der Sitzung anwesende auswärtige Mitglied Hr. W. v. Miller aus München, sowie Hr. W. Ostwald aus Riga als Gast willkommen.

Hr. Tiemann berichtet, dass die Herren A. Baeyer und F. Beilstein die Wahl zu auswärtigen Vice-Präsidenten, und die Herren A. Hilger, O. Jacobsen, M. Märker, V. Meyer, Th. Poleck, H. Schwanert, J. Volhard und O. Wallach die Wahl zu auswärtigen Mitgliedern des Ausschusses angenommen haben.

Hr. Tiemann verliest darauf das weiter unten abgedruckte Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 7. Januar 1883.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

C. Winkelmann,
Fr. Hieber,
H. v. d. Lippe,
O. Wittich,
Ph. Schneider.
G. Henseling,
G. Strumper,
C. Theis.
J. Brandt,
A. Gotendorf.
V. Walter.
E. Wack,
Wilhelm Müller, Hann./Münden;

Freiburg i./B.;

Maurice J. Lazarus,
 Henri Van Loo,
 Rudolf Geigy,
 William Welsh,
 Carl Kornauth,
 Gustave Bellenot,
 William Benson,
 Arthur Smithells B. Sc.,
 Julius Cohen,
 Karl Bernhart,
 Charles A. Wittmack,

} München;

Christian Schiffer,
 Ernst Noack,

} Strassburg i./E.;

Richard Claus,
 G. Topf,

} Höchst a./M.;

Dr. Theodor Wassmann, Mainkur bei Frankfurt a./M;
 E. H. Keiser, Baltimore, Md., U. S. A.;
 Martin Freund, Berlin.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Dr. Armand Jorissen, Rue
 sur la Fontaine 108,
 Dr. Eugen Prost, Rue
 Journal 17,
 Prof. Emil Durand, Rue de la Sta-
 tion 42, Jumet, [Belgien]

} Lüttich } (durch W. Spring
 und
 H. Slaughen);

August Startz, Aurelinstr. 11, Aachen (durch A. Classen
 und C. Stahlschmidt);
 George M. Palmer, Chem. Laborat. of Harvard College,
 Cambridge, Mass., U. S. A. (durch C. Loring Jackson
 und L. P. Kinnicutt);
 Louis E. Levi, Chem. Laborat., Wiesbaden (durch R. Fre-
 senius und H. Fresenius);
 Aug. Schneegans, Protest. Gymnasium, Strassburg i./E.
 (durch R. Fittig und L. Wolff);
 Prof. Italo Giglioli, R. Scuola Superiore d'Agricoltura,
 Portici (durch G. L. Ciamician und A. Oglioloro);
 J. Lwoff, stud. chem., Waldhornstr. 27, Karlsruhe (durch
 K. Birnbaum und W. Kelbe);

- Louis Landolt, Plattenstr. 13
(Hottingen),
Henrik Auer, Laborat. d. Poly-
technikums,
Anton v. Schauer, Laborat. d.
Polytechnikums,
Heinr. Meyer, Stadelhoferstr. 21,
Rud. Burckhardt, Plattenstr. 33
(Fluntern),
Hans Speiser, Unterstrass 175,
Alfred Ernst, Oberstrass 225,
Jacques Heer, Oberstrass
(Mühlehalde),
Alfred Simon, Plattenstr. 17
(Hottingen),
Felix Weber, Pfstadt b. Mülhausen (durch E. Nölting
und Ch. de la Harpe);
C. A. Simon Thomas, Haar-
lemmerstr. 52,
A. F. Hollemann, Hooge-
woerd 1,
Joseph Strasburger, stud. chem., Poppelsdorfer Allee 98,
Bonn (durch O. Wallach und H. Klinger);
W. Laun, } Chem. Institut, Kiel (durch A. Laden-
Adolf Hesekei, } burg und L. Rügheimer);
L. Gordon Paul, Ph. D., Holliday's Chem. Works, New-
York (durch V. R. Hodgkinson and Alfred Wolf);
Normann Collie,
Karl Grosner,
Edward Jones,
Friedrich Pecher,
Karl Rach,
Arthur Richardson,
Max Richter,
Eduard Spelsberg,
Dr. Otto Strecker,
Johannes Stork,
Wilhelm Wislicenus,
O. Knöfler, Leopoldstr. 82, Cöthen (durch H. Wichelhaus
und F. v. Dechend);
Paul Schottländer, Chemiker,
Charlottenburg, } (durch J. F. Holtz und
Dr. Tenner, Apotheker, Rostock, } Ferd. Tiemann);

Zürich (durch G. Lunge
und K. Heumann);

Leiden (durch J. M. van
Bemmelen und A. P. N.
Franchimont);

Univers.-Laboratorium, Würzburg
(durch J. Wislicenus und C. A.
Bischoff);

- Carl Griesinger, Chem. Laboratorium, Erlangen (durch W. Koenigs und E. v. Gerichten);
 Willy Böttcher, cand. phil., Pionierstr. 11c, Berlin (durch C. Liebermann und A. Hagen);
 Ernst Hassencamp,)
 Apotheker,) Karlsruhe (durch C. Engler und
 Boris Grodnitzky,) H. Kast);
 stud. chem.,)
 Fritz Raschig, Philippstr. 5, Berlin (durch C. G. Müller und P. Jacobson);
 H. M. Chemnitz, Chemiker a. d. American Grape Sugar Co., Buffalo N. Y. (durch Th. Meyer und G. Lösekann);
 Erastus G. Smith, Beloit, Wisconsin, U. S. A. (durch H. Hübner und K. Buchka);
 Hans Huber, Staatsunterrealschule II, Wien (durch L. v. Barth und G. Goldschmidt);
 J. Kissel, Assistent am chem. Univers.-Laboratorium, Kiew (durch P. Alexeyeff und J. Barsilowsky).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

137. Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas. Tome I. No. 7. Leide 1882.
 82. Technisch-Chemisches Jahrbuch. 1881—1882. Herausgegeben von Rudolf Biedermann. IV. Jahrg. Berlin 1883.
 1393. Cech, C. O. Ueber die geographische Verbreitung des Hopfens im Alterthume. Moskau 1882.
 1394. Crismer, L. La réaction de Perkin et les lois qui la régissent. Bruxelles 1882. Sep.-Abdr.
 1395. Kraaz, Richard. Beitrag zur Kenntniss der Glieder der Protocatechusäurereihe, im Besonderen des Eugonols. Inaug.-Diss. Berlin 1882.
 1396. Plagemann, Alberto. Ueber Aminderivate des Dichlornaphtochinons. Inaug.-Diss. Marburg 1882.

Der Vorsitzende:
 A. W. Hofmann.

Der Schriftführer:
 A. Pinner.

Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 7. Januar 1883.

Anwesend die Herren: A. W. Hofmann, A. Bannow, E. Baumann, O. Doebner, S. Gabriel, A. Geyger, J. F. Holtz, G. Krämer, H. Landolt, C. Liebermann, A. Pinner, Th. Poleck, E. Salkowski, F. Tiemann, H. Wichelhaus.

1. Hr. Wichelhaus theilt mit, dass er in Folge der durch die Eröffnung des neuen technologischen Instituts der Universität bedingten Vermehrung seiner Berufsgeschäfte nicht mehr in der Lage sei, die

Redaction der Berichte, mit welcher er seit fünfzehn Jahren betraut gewesen sei, weiterzuführen und bittet, an seiner Stelle einen anderen Redacteur zu ernennen.

Der Vorsitzende bedauert, dass Hr. Wichelhaus sich genöthigt sehe, aus einem Amte zu scheiden, dessen er im Interesse der deutschen chemischen Gesellschaft so lange Zeit und mit so grossem Erfolge gewaltet habe. Die Stellung des Redacteurs der Berichte sei zumal während der ersten Entwicklungsperiode der Gesellschaft eine im hohen Grade schwierige gewesen. Der einsichtsvollen und ausdauernden Thätigkeit des Hrn. Wichelhaus und der glücklichsten geschäftlichen Begabung desselben sei es zu danken, dass diese Schwierigkeiten überwunden worden seien. Der nicht genug zu rühmenden Pünktlichkeit, mit welcher die Berichte erschienen seien, glaube er einen grossen Theil des Gedeihens, dessen sich die deutsche chemische Gesellschaft erfreue, zuschreiben zu müssen. Er glaube im Sinne des Vorstandes zu handeln, wenn er Hrn. Wichelhaus den Dank der Gesellschaft votire.

Zum Redacteur der Berichte wird darauf Hr. Tiemann gewählt.

2. Zu Mitgliedern der Publications-Commission werden die Herren H. Landolt, C. Liebermann, A. Pinner, F. Tiemann und H. Wichelhaus wiedergewählt.

3. Für den Gehülfen der Redaction werden 2250 *M.*, für den Gehülfen des Schatzmeisters 1000 *M.* und für den Gehülfen des Secretariats 500 *M.* bewilligt.

4. Der Vorstand genehmigt nachträglich die für die Herstellung des Registers vom Jahrgang 1881 der Berichte aufgewandte Summe.

5. Es wird eine aus den Herren J. F. Holtz, C. A. Martius, F. Tiemann und H. Wichelhaus bestehende Commission ernannt, welche dem Vorstande Vorschläge zur Verlängerung resp. zur Veränderung des mit der Buchhandlung von R. Friedländer & Sohn geschlossenen, am 31. December 1883 ablaufenden Vertrages machen soll.

6. Einen von Hrn. Carl Jehn an den Vorstand gestellten Antrag auf Einführung der sogenannten Puttkammer'schen Orthographie in die Berichte glaubt der Vorstand ablehnen zu müssen.

7. Einem Ersuchen des Vereins deutscher Ingenieure um eine gutachtliche Aeusserung über die auf chemische Erfindungen bezüglichen Bestimmungen des deutschen Patentgesetzes glaubt der Vorstand nicht alsbald Folge geben zu sollen, da es ihm während des Semesters nicht möglich ist, in ausreichender Weise die Ansichten seiner zahlreichen auswärtigen Mitglieder über die einschlägigen Fragen einzuholen.

8. Es wird beschlossen, die jedem Hefte der Berichte beiliegende Inhaltsangabe durch den Abdruck der Titel derjenigen Patente, von denen sich Referate in dem betreffenden Hefte befinden, zu vervollständigen.

Der Vorsitzende:	Der Schriftführer:
A. W. Hofmann.	Ferd. Tiemann.

Mittheilungen.

1. O. Wallach: Zur Geschichte der Metanitrile.

(Eingegangen am 18. December.)

Eine mit den Säurenitrilen isomere Körperklasse ist zuerst im Jahre 1867 von A. W. Hofmann¹⁾ und unabhängig von diesem, aber ein Jahr später, von Mendelejeff²⁾ »prognosticirt« worden. Diese Thatsache habe ich zweimal sehr nachdrücklich in der 1876 erschienenen Abhandlung³⁾ hervorgehoben, in welcher ich mir den Vorschlag erlaube, jene Körperklasse »Metanitrile« zu nennen. Die beiden Stellen lauten:

(l. c. S. 1.) »Von A. W. Hofmann sowohl wie von Mendelejeff ist schon vor längerer Zeit darauf aufmerksam gemacht worden, dass theoretisch eine mit den gewöhnlichen Nitrilen isomere Reihe möglich ist«

(l. c. S. 119 und 120) » so würden aber nur die Nitrile der zweibasischen Säuren zu den isomeren Nitrilen« gehören, deren Darstellung (l. c. S. 1) von Hofmann und Mendelejeff angestrebt wurde. Die Paranitrile der einbasischen Säuren würden denselben dagegen nicht ganz entsprechen, weil ihnen eine verdoppelte Formel zukommt. Es bleibt demnach für die einbasischen Säuren noch die theoretische Möglichkeit einer vierten Art von Nitrilen übrig, welche die von den Genannten geforderten Bedingungen erfüllen müssen, und welche ich Metanitrile nennen will.«

Wenn angesichts dieser Thatsachen nun Hr. W. Stadel⁴⁾ in seiner eben erschienenen Bemerkung »zur Geschichte der Metanitrile« Hrn. R. Möhlau den Vorwurf macht, es sei »zum Mindesten ungenau«

¹⁾ Diese Berichte III, 326. .

²⁾ Zeitschr. f. Chem. 1868, 658.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 184, 1.

⁴⁾ Diese Berichte XV, 2864.

wenn er sage, Wallach habe im Jahre 1877 die Metanitrile »prognosticirt«, so ist diese Ausstellung ihrem Inhalte nach berechtigt. Mehr als ungerechtfertigt ist es aber, wenn Hr. Städel weiter die Behauptung aufstellt: »Als Erklärung der von Hrn. R. Möhlau adoptirten Anschauung kann allerdings die oben citirte Stelle in Hrn. Wallach's Abhandlung dienen.« Die citirte Stelle ist die Seite 120, deren auf die Anschauung des Hrn. R. Möhlau bezüglicher Inhalt oben abgedruckt ist.

Dass Hr. Möhlau meine Anschauungen betreffs der Geschichte der Metanitrile nicht adoptirt hat, ist nunmehr nachgewiesen. Forscht man aber in der Literatur nach, wie wohl ein Irrthum, wie der des Hrn. Möhlau hat erregt werden können, so findet man bald den Schuldigen, gegen den die Erbitterung des Hrn. W. Städel sich eigentlich hätte wenden sollen. Im September 1877, also grade ein Jahr nach Erscheinen meiner oben citirten Abhandlung veröffentlichte nämlich Hr. W. Städel eine Arbeit über Isoindol, in welcher es wörtlich¹⁾ heisst, »Ist somit ein Recht vorhanden, die Formel III dem Isoindol zuzuschreiben, so erscheint dasselbe als der Vertreter einer besonderen Körpergruppe, welche Wallach kürzlich prognosticirt und mit dem Namen Metanitrile belegt hat.«²⁾

Mit diesen Bemerkungen dürfte der von Hrn. Städel mit Recht so lebhaft gewünschten historischen Gerechtigkeit bezüglich der Geschichte der Metanitrile Genüge geschehen sein.

Allerdings macht Hr. Städel mir in seinen neuerlichen Bemerkungen noch einen zweiten Vorwurf, mit dem es aber dieselbe Bewandniss hat, wie mit dem ersten. Die Fassung einer Stelle meiner nunmehr vor bald sieben Jahren geschriebenen Abhandlung soll dem unbefangenen Leser die »Vermuthung« aufdrängen können, ich hätte, »wenn auch nicht direkt« Hrn. Städel ein unberufenes Eindringen in mein Arbeitsgebiet vorwerfen wollen. Ich hoffe der »unbefangene« Leser wird diese Auffassung nicht theilen, stehe aber nicht an, besonders zu erklären, dass es mir nie eingefallen ist, die Unabhängigkeit der Arbeiten des Hrn. Städel's in Zweifel ziehen zu wollen, sondern dass ich im Gegentheil die von Hrn. Städel beanstandete Fassung meiner Worte nur so wählte, um hervortreten zu lassen, dass ich meinerseits durch meine von ganz anderen Gesichtspunkten ausgehenden Arbeiten zu ähnlichen Versuchen geführt werden musste, wie die sind, welche Hr. Städel vor mir veröffentlicht hat, dass ich also nicht zu meinen Versuchen erst durch die seinigen geführt sei.

¹⁾ Diese Berichte X, 1834.

²⁾ Dieselben Worte finden sich in dem von Hrn. Städel redigirten Jahresbericht V, 365.

2. G. Benz: Ueber die primären und secundären Naphtylamine.

(Eingegangen am 23. December.)

Bis vor ein paar Jahren herrschte die Ansicht, dass das Ammoniak auf die normalen einwerthigen Phenole auch bei höherer Temperatur nicht oder doch so gut wie nicht einwirke.

Derart liefert das Benzolphenol, nach den Angaben von Laurent¹⁾, selbst bei mehrwöchentlichem Erhitzen mit wässerigem Ammoniak unter Verschluss auf 100 bis 300°, nur Spuren von Anilin.

Auch hat Bolley²⁾ bei Anwendung von alkoholischem Ammoniak keine viel günstigere Resultate erzielt.

Andererseits war für mehrwerthige Phenole allerdings schon bekannt, dass sie mit Ammoniak reagiren, bezw. Hydroxyl gegen Amid austauschen können.

Ich erinnere hier nur an die Ueberführung des Phloroglucins in Phloramin³⁾, des Aurins in Pararosanilin, der Rosolsäure in das gewöhnliche Rosanilin⁴⁾.

In neuerer Zeit haben V. Merz und W. Weith⁵⁾ gezeigt, dass die Umsetzung der einwerthigen Phenole mit Ammoniak und Anilin durch die Anwesenheit einer wasserentziehenden Substanz (Chlorzink) ungemein gefördert wird.

Sie erhielten beim Erhitzen von Phenol mit Anilin und Chlorzink auf 250° erhebliche Mengen von Diphenylamin; Phenol und Chlorzinkammoniak lieferten Anilin und zudem etwas Diphenylamin — letzteres zweifellos in Folge einer secundären Reaktion.

Aus β -Naphtol und Chlorzinkammoniak entstand bei 200—210° eine Mischung von nur wenig Mononaphtylamin mit vielem Dinaphtylamin.

Die Reaktionsverhältnisse des α -Naphtols unter solchen Umständen waren noch nicht ermittelt worden; auch lagen über das Verhalten der beiden Naphtole zu anderen Chlormetallammoniaken, so namentlich zum Chlorcalciumammoniak, noch keine Angaben vor, wesswegen ich auf Veranlassung der HHrn. Professoren V. Merz und W. Weith eine Bearbeitung der hier vorliegenden Aufgabe übernommen habe.

Zunächst einiges über die Darstellung des Chlorcalciumammoniaks. Leitet man über wasserfreies kompaktes Chlorcalcium trockenes Ammoniakgas, so nimmt ersteres unter starker Wärmeentwicklung

¹⁾ Journ. für prakt. Chemie 32, 286.

²⁾ Jahresbericht für 1870, 540.

³⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. 119, 199.

⁴⁾ Diese Berichte X, 1016 u. 1123.

⁵⁾ Diese Berichte XIII, 1298.

reichlich von letzterem auf und zerfällt in ein weisses Pulver. Bei Anwendung von gepulvertem Chlorcalcium war die Absorption nach etwa zwölf Stunden eine nur noch geringe, und ich bekam ein Präparat, das bis zu 47 pCt. Ammoniak enthielt.

Einwirkung von Chlorcalciumammoniak auf die beiden Naphtole.

I. β -Naphtol.

Da das Chlorcalcium bekanntlich viel weniger stark wasserentziehend wirkt wie das Chlorzink, so hoffte ich bei der Einwirkung des Chlorcalciumammoniaks auf β -Naphtol in überwiegender Menge β -Mononaphtylamin zu erhalten.

Eine Reihe von Versuchen haben diese Annahme in der That bestätigt.

β -Naphtol wurde mit Chlorcalciumammoniak im Verhältniss von 1 zu 4 Gewichtstheilen innig vermischt und im geschlossenen Rohre acht Stunden auf 260—270° erhitzt.

Der Röhreninhalt bestand aus einer oberen, rothgelben, strahlig krystallinischen und aus einer unteren weissen, anscheinend körnig krystallinischen Schicht. Beim Erwärmen mit salzsäurehaltigem Wasser löste er sich bis auf geringe Mengen von einem dunkeln Körper, welcher abfiltrirt wurde.

Alles bei der Reaction gebildete Mononaphtylamin musste wohl als Salzsäureverbindung im Filtrat enthalten sein, wo sich auch ein Theil des etwa noch unveränderten Naphtols befinden konnte.

Das Filtrat, welches beim Erkalten in grosser Menge kleine Blättchen absetzte, habe ich mit überschüssigem Ammoniak vermischt, mit Aether geschüttelt und diesen abgehoben. Der Aether wurde seinerseits, um alles β -Naphtol zu entfernen, mit Natronlauge behandelt, wieder abgehoben und schliesslich abdestillirt. Dabei ergab sich ein blätterig krystallinischer Rückstand, der sich in vielem heissen Wasser löste und beim Erkalten der Lösung in perlmutterglänzenden Blättchen wieder anschoss. — Die Krystalle schmolzen bei 112°; sie wurden von verdünnter kalter Salzsäure leicht und ohne Rückstand aufgenommen. Durch Essigsäureanhydrid entstand eine Acetylverbindung, welche aus heissem Wasser in weissen, lebhaft glänzenden Blättchen krystallisirte und bei 132° schmolz.

Der Schmelzpunkt und die übrigen Eigenschaften, sowohl der ursprünglichen Substanz wie auch ihres Acetylderivats, beweisen, dass sich primäres β -Naphtylamin gebildet hatte — und war die Menge eine ganz bedeutende.

Wie schon erwähnt, bleibt bei der Einwirkung von salzsäurehaltigem Wasser auf die Reaktionsmasse von β -Naphtol und Chlorcalcium-

ammoniak ein dunkler Körper ungelöst. Da β -Dinaphtylamin sich in Salzsäure nicht löst, so musste alles solches bei der Reaktion gebildete Amin in diesem Rückstande enthalten sein.

Derselbe wurde, um etwa noch vorhandenes β -Naphtol zu entfernen, mit Natronlauge ausgekocht. Wirklich liess sich immer, und zwar je nach Umständen, mehr oder weniger Naphtol nachweisen. In Aether und Alkohol war der Rückstand nur wenig löslich, dagegen relativ leicht löslich in kochendem Benzol. Aus der dunkel gefärbten Benzollösung krystallisirten beim Erkalten kleine, durch anhängende Mutterlauge gefärbte Blättchen, welche beim Waschen mit kaltem Alkohol fast farblos wurden und ausgezeichneten Perlmutterglanz erlangten. Ihr Schmelzpunkt lag bei 170—171°.

Genau die hier mitgetheilten Eigenschaften werden von Merz und Weith¹⁾ dem zuerst von ihnen dargestellten β -Dinaphtylamin zugeschrieben.

Beim Erhitzen einer Mischung von β -Naphtol und Chlorcalciumammoniak entsteht also sowohl das primäre wie das secundäre Naphtylamin.

Um den Einfluss verschiedener Temperatur sowie Operationsdauer auf die Ausbeutebeträge an den zwei Aminen kennen zu lernen, habe ich eine Reihe von Versuchen ausgeführt.

Erhitzte ich β -Naphtol mit der doppelten und vierfachen Menge an Chlorcalciumammoniak während zwei Stunden auf 200°, so entstanden 20 und 22 pCt. vom Gewichte des ersteren an β -Naphtylamin; nach acht Stunden bei derselben Temperatur hatten sich dagegen 38 pCt. und wiederum nach acht Stunden, aber bei 240—250°, 50 pCt. primäres Amin gebildet. Die grösste Ausbeute an β -Naphtylamin (60 pCt.) erhielt ich beim achtstündigen Erhitzen von β -Naphtol mit der vierfachen Menge an Chlorcalciumammoniak auf 260—270°.

Was das Dinaphtylamin betrifft, so entstand es bei 200° in nur geringer Menge. Dieselbe belief sich nach zweistündigem Erhitzen auf 2 pCt., nach achtstündigem auf 4 pCt. vom Gewicht des angewandten Naphtols. Dagegen betrug die Menge bei 240° und acht Stunden langer Operationsdauer bis 12 pCt., nach derselben Zeit jedoch bei 260—270° gegen 16 pCt., wiederum auf das Naphtol bezogen.

Es hatte Interesse festzustellen, wie die Ausbeute an β -Mononaphtyl- und β -Dinaphtylamin aus dem β -Naphtol sich gestaltet, wenn nicht anhydriertes, sondern noch wasserhaltiges Chlorcalciumammoniak benutzt wird.

¹⁾ Diese Berichte XIII, 1291.

Das mir in zwei Präparaten zur Verfügung stehende granulirte Chlorcalcium enthielt 16 und 19 pCt. Wasser. Es absorbirte innerhalb zwölf Stunden im trockenen Ammoniakstrom bis zu 90 pCt seines Gewichts an Ammoniak, so dass ein reichlich 45 procentiges Präparat erhalten wurde.

Ich habe das β -Naphтол mit der doppelten bis vierfachen Gewichtsmenge an solcher Substanz unter Verschluss erhitzt.

Bei relativ niedriger Temperatur, so gegen 200° , entstand eine zusammengebackene, nur an der Oberfläche rothgelb gefärbte Masse; bei höherer Temperatur, beziehungsweise 260 — 270° , bildeten sich dagegen deutlich unterscheidbare Theile, nämlich eine obere rothgelbe, strahlig krystallinische und untere weisse, dichte Schicht.

Die Reaktionsmasse habe ich in der früher beschriebenen Weise verarbeitet und im Wesentlichen auch dieselben Beobachtungen gemacht.

Zunächst möge die Ausbeute an β -Naphtylamin besprochen werden.

Beim zweistündigen Erhitzen des β -Naphtols mit der doppelten bis vierfachen Gewichtsmenge an Chlorcalciumammoniak auf 200° entstanden 25—26 pCt. vom Gewichte des erstern an Naphtylamin, nach acht Stunden 45, nach 32 Stunden 70 pCt. Erhitzte ich auf 240 — 250° , so belief sich die Ausbeute nach acht Stunden auf 55 pCt. Ihren Höhepunkt, mit 80 pCt. vom Gewichte des angewandten Naphtols, erreichte dieselbe, als ich ein Theil Naphтол mit vier Theilen Chlorcalciumammoniak zuerst zwei Stunden auf 230 — 250° und dann sechs Stunden auf 270 — 280° erhitzte.

Dinaphtylamin entstand bei diesen Versuchen nicht ganz so viel, wie bei denen mit dem wasserfreien Chlorcalciumammoniak. Bei 200° , nach zwei Stunden, war die Menge sehr gering; nach acht Stunden, bei derselben Temperatur, wurden 2—3, nach 32 Stunden gegen 10 pCt. vom Gewichte des Naphtols an secundärem Amin erhalten, dagegen bei 250° und 260 — 270° , je nach acht Stunden, 8 beziehungsweise 14 pCt.

Um über die aus dem β -Naphтол unter verschiedenen Umständen erlangte Ausbeute an primärem, sowie secundärem Naphtylamin ein übersichtliches Bild zu geben, habe ich meine Versuche tabellarisch zusammengestellt, und zwar geordnet: a) nach steigenden Temperaturen, b) bei gleichen Temperaturen nach der Dauer der Erhitzung. Die in der Tabelle bei den Aminen angegebenen Procentzahlen beziehen sich auf Procente vom Gewicht des angewandten Naphtols:

Ansbeute an β -Naphthylamin und Dinaphthylamin.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.	XII.	XIII.
Stunden	2	2	2	2	8	8	32	8	8	8	8	8	8
Temperatur	200°	200°	200°	200°	200°	200°	200°	240— 250°	240— 250°	260— 270°	260— 270°	260— 270°	270— 280°
β -Naphhtol	10 g	10 g	10 g	10 g	10 g	10 g	10 g	10 g	10 g	10 g	5 g	10 g	10 g
Wasserfreies Chlorcalcium- ammoniak	20 g	—	40 g	—	20 g	—	—	20 g	—	40 g	—	—	—
Wasserhaltiges Chlorcalcium- ammoniak	—	20 g	—	40 g	—	20 g	20 g	—	20 g	—	20 g	40 g	40 g
β -Naphthylamin	20 pCt.	25 pCt.	22 pCt.	26 pCt.	38 pCt.	45 pCt.	70 pCt.	50 pCt.	55 pCt.	60 pCt.	70 pCt.	75 pCt.	80 pCt.
β -Dinaphthylamin	2 pCt.	wenig	2 pCt.	wenig	4 pCt.	2—3 pCt.	10 pCt.	12 pCt.	8 pCt.	16 pCt.	14 pCt.	—	12—13 pCt.

Das β -Naphthylamin geht bekanntlich, wenn auch nur langsam, schon mit gewöhnlichem Wasserdampf über und war daher bei Benutzung von überhitztem Dampf eine rasche Verflüchtigung zu erwarten.

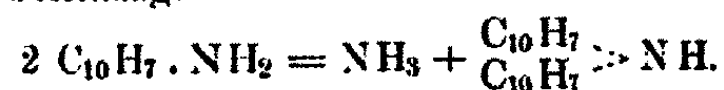
Ich habe nun versucht, das in der Reaktionsmasse des β -Naphthols mit dem Chlorcalciumammoniak enthaltene primäre Amin einfach durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf vom Chlorcalcium und β -Dinaphthylamin zu trennen.

Zu dem Behufe wurde eine Reaktionsmasse, welche beim achtstündigen Erhitzen von 15 g β -Naphthol mit 60 g wasserhaltigem Chlorcalciumammoniak auf 270° entstanden war, in einen Kolben gebracht, im Oelbad auf 240° erhitzt und dann bei vorgelegtem Kühler mit Wasserdampf behandelt, welcher ein auf 260° erhitztes Schlangenrohr durchstrichen hatte. Zunächst entwichen Ströme von Ammoniak, dann erschienen im wässrigen Destillate glänzende, weisse Blättchen; auch bildeten sich im Kühlrohr, in Folge vorausgegangener Schmelzung, compacte Parteen, später folgte eine ziemlich roth gefärbte Substanz. Damit ging die Destillation zu Ende.

Im Destillationskolben hinterblieb eine dunkle Masse, welche, wie üblich verarbeitet, 3 g β -Dinaphthylamin, aber nur Spuren von primärem Amin lieferte.

Das weisse, blätterig krystallinische Destillat färbte sich an der Luft bald röthlich. Ich habe es in Aether aufgenommen, diesen mit Lauge geschüttelt, dann abgehoben und abdestillirt. Es hinterblieben 10.3 g β -Naphthylamin.

Das auffallend viele β -Dinaphthylamin im Destillationsrückstande (20 pCt. vom Gewicht des angewandten β -Naphthols), sowie die gegenüber andern Versuchen etwas geringe Ausbeute an β -Mononaphthylamin (70 pCt.) mussten die Annahme hervorrufen, dass sich das β -Naphthylamin in Gegenwart von Chlorcalcium bei höherer Temperatur theilweise zersetze, unter Bildung von secundärem Amin und Ammoniak im Sinne der Gleichung:



Diese Annahme wurde bestätigt, als ich 10 g reines β -Naphthylamin mit der doppelten Gewichtsmenge an Chlorcalcium 10 Stunden lang im geschlossenen Rohr auf 270 — 280° erhitzte. Die Reaktionsmasse hinterliess beim Auskochen mit salzsäurehaltigem Wasser 4 g graugelbes β -Dinaphthylamin. Einmal aus Benzol umkrystallisirt, bildete es perlmutterglänzende Blättchen, die den erwarteten Schmelzpunkt 170 — 171° zeigten.

Durch Chlorzink wird das β -Naphthylamin noch weit durchgreifender zersetzt wie durch Chlorcalcium. Bei einem Versuch, welcher, unter Anwendung des ersteren Chlormetalls, im Uebrigen

genau so wie oben ausgeführt wurde, blieben nur 32 pCt. des primärenamins unverändert.

Weiter zeigte sich, dass das β -Naphthylamin schon beim Erhitzen für sich allein in Dinaphthylamin übergeht.

10 g des Mononaphthylamins wurden während acht Stunden bei 280—300° erhalten. Druck fand sich im Versuchsrohr nicht vor, aber der Geruch nach Ammoniak war unverkennbar. Die gebräuchliche Verarbeitungsweise lieferte 0.35 g Dinaphthylamin, also 3.5 pCt. vom Gewicht des primärenamins.

Dieser Betrag scheint übrigens, wenigstens unter den vorhin ausgeführten Verhältnissen, ein Grenzbetrag zu sein, da ich bei 16 stündigem Erhitzen von Mononaphthylamin wieder auf 280—300° keine grössere Ausbeute an Dinaphthylamin erhielt.

II. α -Naphthol.

Wird eine Mischung von α -Naphthol und Chlorcalciumammoniak auf 240—270° erhitzt, so entsteht in reichlicher Menge α -Mononaphthylamin.

Bei Anwendung von wasserfreiem Chlorcalciumammoniak bildete der Röhreninhalt eine weisse, stellenweise rothgelbe Masse, hingegen war er, wenn wasserhaltiges Chlorcalciumammoniak genommen wurde, nur an der Oberfläche gefärbt; in diesem letzten Falle hatte offenbar complete Schmelzung stattgefunden, aber eine Schichtenbildung liess sich nicht erkennen.

Die Röhreninhalte habe ich, wie früher beim β -Naphthol angegeben worden ist, verarbeitet. Beim Aufschmelzen der Röhren zeigte sich ein geringer Druck, was ich bei den Röhren mit β -Naphthol nie beobachtet habe.

Das rohe, noch nicht krystallisirte α -Naphthylamin war stets dunkelgrau gefärbt, aber es schoss aus seiner Lösung in warmem Petroläther ohne Weiteres in farblosen, glänzenden Nadeln an.

Schmelzpunkt, wie normal, bei 50°.

Aus dem α -Naphthol entsteht, neben dem primären, gleichfalls secundäres Amin. Doch war dessen Menge eine geringe; auch bot die Reinigung des secundärenamins, welches zunächst blos als eine dunkle, zähe Masse erhalten wurde, grosse Schwierigkeiten, so dass ich mich begnügt habe, die Ausbeute an primärem Amin zu bestimmen.

Zwei Versuche, bei denen α -Naphthol mit der doppelten Gewichtsmenge, im einen Falle an wasserfreiem, im anderen an wasserhaltigem Chlorcalciumammoniak acht Stunden lang auf 240—250° erhitzt wurde, ergaben 55 bzw. 60 pCt. vom Gewicht des Naphthols an primärem Amin. Die grösste Ausbeute an solchem Amin, nämlich

74 pCt., erhielt ich beim Erhitzen des Naphtols mit der vierfachen Menge an wasserhaltigem Chlorcalciumammoniak während 8 Stunden auf 270°.

Ich möchte hier nicht unerwähnt lassen, dass sich das α -Naphtylamin beim Erhitzen mit Chlorcalcium oder Chlorzink auf 280° analog zersetzt, wie das β -Naphtylamin, also in Ammoniak und α -Dinaphtylamin, jedoch ist die Menge an gebildetem Dinaphtylamin viel kleiner, als bei der isomeren β -Verbindung und ist dasselbe sehr unrein.

Einwirkung von Chlorzinkammoniak auf die beiden Naphtole.

I. β -Naphtol.

Wie Versuche, welche dem hiesigen Universitätslaboratorium angehören, zeigen, entsteht beim Erhitzen einer Mischung von β -Naphtol und Chlorzinkammoniak auf 200° nur wenig primäres, aber viel secundäres Amin. Ich habe das Verhalten jener Mischung bei noch höherer Temperatur untersucht.

10 g β -Naphtol werden mit 40 g Chlorzinkammoniak unter Verschluss auf 280° erhitzt. Die Reaktionsmasse bestand aus einer unteren gelblichen, durchscheinenden und aus einer oberen weissen, anscheinend krystallinischen Schicht. Beim Auskochen mit salzsäurehaltigem Wasser blieb viel Rückstand. Derselbe lieferte nach dem Ausziehen mit Natronlauge u. s. w. 8.2 g nur schwach gelblich gefärbtes, ziemlich reines Dinaphtylamin. Aus der sauren Lösung wurden, nach bekanntem Verfahren, 0.4 g Mononaphtylamin erhalten.

Ein zweiter Versuch, wieder mit 10 g β -Naphtol, ergab 0.7 g Mono- und 7.7 g β -Dinaphtylamin.

Die Versuche sind übrigens in geschlossenen Gefässen vorzunehmen. Wenigstens erhielt ich beim Erhitzen der üblichen Mischung von β -Naphtol und Chlorzinkammoniak im offenen Kolben und im Oelbad auf 240—250° nur schwarze, schmierige Substanz, und diese lieferte zunächst blos dunkles, pechiges Dinaphtylamin, das schon unter warmem Wasser ölig wurde. Durch Destillation im luftverdünnten Raume, hierauf Lösen des rothgelben Destillats in warmem Benzol, aus dem weisse Blättchen anschossen, lässt sich derartige Dinaphtylamin rein erhalten.

Auch beim Erhitzen von β -Naphtol und Chlorzinkammoniak während acht Stunden auf 240—250° in einem Wasserstoffstrom bildete sich schmierige Masse, und gelang die Reingewinnung des Dinaphtylamins nur auf umständlichem Wege.

Durch Zugabe von Wasser zur Mischung von β -Naphtol und Chlorzinkammoniak hoffte ich deren Wechselwirkung so abändern zu

können, dass mehr primäres und weniger secundäres Amin entstehen würde.

10 g β -Naphthol, 40 g Chlorzinkammoniak und 20 g Wasser wurden acht Stunden lang auf 260° erhitzt. Ausbeute: 3.6 g Dinaphtylamin und 0.45 g Mononaphtylamin.

Unter dem Einflusse des Wassers war also der gesammte Reaktionsbetrag kleiner geworden, aber das Verhältniss des primären zum secundären Amin hatte sich nicht wesentlich geändert.

II. α -Naphthol.

α -Naphthol wurde mit seinem vierfachen Gewicht an Chlorzinkammoniak auf 260° erhitzt.

Der Röhreninhalt bestand aus einer gelblich gefärbten, durchscheinenden, unteren und einer braunrothen, zähen, oberen Schicht.

Die übliche Verarbeitung (s. β -Naphthol und Chlorzinkammoniak) desselben unter Auskochen mit Salzsäure, dann mit Natronlauge, lieferte eine braungelbe, zähe Masse, welche wohl alles bei der Reaktion gebildete α -Dinaphtylamin enthalten musste. Ihr Gewicht betrug bei einem Versuch 60, bei einem anderen 67 pCt von demjenigen des angewandten Naphthols. Ich habe diese Masse, behufs Reingewinnung des secundären Amins, wiederholt im luftverdünnten Raum destillirt, so hell gefärbt erhalten und hierauf aus Weingeist umkrystallisirt. Doch waren quadratische Blättchen vom Schmelzpunkt 111°, wie Landshoff¹⁾ für das α -Dinaphtylamin angiebt, auch beim öfteren Umkrystallisiren nicht zu erzielen, sondern immer entstanden zwar weisse, aber nur krystallinische, warzenförmige Bildungen, welche unregelmässig von 70—76° schmolzen. Durch Darstellung des Pikrats dieser Substanz, Umkrystallisiren desselben und dann Zersetzung durch Ammoniak erhielt ich einen Körper, welcher aus warmem Weingeist in kleinen glänzenden Nadeln krystallisirte. Schmelzpunkt nun zwischen 109 und 110°.

Diese Verbindung zeigte die Reaktionen des α -Dinaphtylamins. Sie löste sich in concentrirter Schwefelsäure gelb auf, und diese Farbe ging allmählich, beim Erwärmen rasch, ins Grüne über. Auch wurde die alkoholische Lösung durch Eisenchlorid hellgrün gefärbt.

Spurenweiser Gehalt meines Präparates an einer fremden Verbindung wird wohl der Grund seiner besonderen Krystallisation gewesen sein.

Die Analyse des später besprochenen Acetylderivats bestätigte übrigens, dass das obige Präparat wirklich ein Dinaphtylamin war.

¹⁾ Diese Berichte XI, 638.

Dinaphtylamine aus den Mononaphtolen und Mononaphtylaminen.

α -Dinaphtylamin und β -Dinaphtylamin.

Die beiden einfachen Dinaphtylamine habe ich auch durch Erhitzen der einander entsprechenden Naphtole und Naphtylamine mit wasserentziehenden Agentien dargestellt.

5 g β -Naphtylamin, ebensoviel β -Naphtol und 10 g Chlorcalcium lieferten beim achtstündigen Erhitzen auf 270—280° 6.3—6.7 g β -Dinaphtylamin.

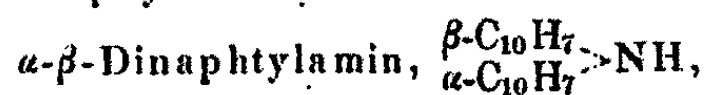
Chlorzink wirkt nur zu heftig und erhielt ich bei dessen Anwendung ein zunächst ganz dunkel gefärbtes β -Dinaphtylamin, welches unter 100° schmolz. Doch konnte es durch Destillation im Vacuum, dann Krystallisation unschwer rein erhalten werden.

α -Dinaphtylamin entstand nie so ausgiebig, wie das isomere β -Amin. Die Ausbeute betrug beim achtstündigen Erhitzen von 5 g α -Naphtol, 5 g α -Naphtylamin und 10 g Chlorcalcium auf 260° nur 2.2 g.

Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, dass die Isolirung des α -Dinaphtylamins wegen der sehr unerquicklichen Beschaffenheit des Rohprodukts Umstände macht und nicht ohne viele Einbusse gelingt.

Ich machte bei diesen Versuchen die merkwürdige Beobachtung, dass die Ausbeute an den beiden Dinaphtylaminen stets etwas höher war, wenn ich als wasserentziehendes Mittel statt wasserfreies Chlorcalcium das schon früher erwähnte, noch wasserenthaltende anwandte. Es kann dieses wohl nur von einer innigeren Berührung der auf einander einwirkenden Substanzen mit dem wasserhaltigen Chlorcalcium herrühren.

Durch Einwirkung von β -Naphtol auf α -Naphtylamin und von α -Naphtol auf α -Naphtylamin sollte ein und derselbe Körper, das



entstehen, nämlich im Sinne der Gleichungen:



Das gemischte Dinaphtylamin scheint noch nicht bekannt zu sein.

Um es zu erhalten, erhitze ich zunächst je 1 Theil α -Naphtylamin und β -Naphtol mit 2 Theilen Chlorcalcium unter Verschluss und während 8 Stunden auf 280°.

Das Reaktionsprodukt erschien als eine zweiseichtige, oben honigfarbene syrupöse, unten weisse, krystallinisch erstarrte Masse. Dieselbe wurde mit salzsäurehaltigem Wasser erhitzt, wobei ein dickes, dunkles Oel sich ausschied, während das unveränderte Naphtylamin, sowie ein Theil des noch vorhandenen Naphtols in Lösung ging.

Das Oel habe ich mit Lauge gekocht, um alles Naphtol zu entfernen, und hierauf wiederholt im Vacuum destillirt. Derart erhielt ich eine nur noch wenig gelbe, syrupöse Masse, die bald erstarrte.

Sie wurde in einer warmen Mischung von Aether mit wenig Weingeist gelöst. Die grün gefärbte Lösung lieferte beim Abdunsten flache, zusammengewachsene Prismen, später, auf den ersten Bildungen sitzend, wiederum gleiche Gestalten, aber auch lange, dicke und glasglänzende Prismen. Die Krystalle waren eine Spur grünlich gefärbt. Sie lösten sich reichlich namentlich in warmem Benzol, Aether und Weingeist, nur spärlich in Petroläther. Schmelzpunkt constant 110° bis 111° .

Die Elementaranalyse führte zur erwarteten Formel eines Dinaphtylamins, $C_{20}H_{15}N$.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Kohlenstoff	89.22	89.37	89.17 pCt.
Wasserstoff	5.58	5.96	5.66 »

Die Ausbeute an α - β -Dinaphtylamin war nicht gerade sehr bedeutend. Sie betrug ungefähr 35 pCt. vom Gewicht des angewandten β -Naphtols mehr α -Naphtylamins.

Als ich auf die Mischung von β -Naphtol und α -Naphtylamin nicht Chlorcalcium sondern Chlorzink wirken liess, entstand mehr gemischtes Amin; aber seine Reinigung war wegen vieler Schmiere eine weit umständlichere und ist deshalb das Chlorcalcium vorzuziehen.

Wasserhaltiges Chlorcalcium erwies sich übrigens, wie bei der Darstellung der einfachen secundären Naphtylamine (aus den primären Naphtolen und Naphtylaminen) so auch hier als noch wirksamer wie das wasserfreie Salz. Die Ausbeute an α - β -Dinaphtylamin stellte sich um etwa 3 pCt. höher.

Durch Erhitzen von β -Naphtylamin und α -Naphtol mit Chlorcalcium, übrigens unter Wahrung derselben Verhältnisse wie für das α -Naphtylamin und β -Naphtol, habe ich das gemischte secundäre Naphtylamin nicht erhalten.

Schon der Röhreninhalt sah ganz anders aus. Syrupöse Theile waren nicht zu erkennen.

Die Destillation der von Naphtol und primärem Amin befreiten Masse lieferte eine hellgelbe, sofort erstarrende Substanz; sie löste sich in warmem Benzol und krystallisirte daraus in weissen, glänzenden Blättchen, welche alle Eigenschaften des β -Dinaphtylamins hatten, so

bei 170—171° schmolzen. Auch die Mutterlange lieferte dieselbe Verbindung.

Es war also gegen alle Erwartung nicht α - β -Dinaphtylamin, sondern das β -Dinaphtylamin entstanden, was wohl nur von der Tendenz des β -Mononaphtylamins, sich unter Hervorgehen von β -Dinaphtylamin und von Ammoniak zu zersetzen, herrühren kann. In der That enthielt das Versuchsrohr nicht unerhebliche Mengen von Ammoniak.

Ueber die Pikrate und Acetylalkömmlinge der secundären Naphtylamine.

Pikrat des α - β -Dinaphtylamins.

Werden α - β -Dinaphtylamin und Pikrinsäure in ätherischer Lösung vermischt, so färbt sich diese sofort dunkel und scheidet sich ein braunrother, glänzender, krystallinischer Körper aus. Aus verdünnten Lösungen erhält man kleine braunschwarze, sternförmig gruppirte Nadeln, welche bei 172—173° schmolzen und diesen Schmelzpunkt auch nach dem Umkrystallisiren aus Aether zeigten.

Die Analyse der Verbindung führte zu der Formel:



Dinaphtylamin	37.00	37.12 pCt.
Pikrinsäure	63.00	63.36 »

Acetyl- α - β -Dinaphtylamin.

α - β -Dinaphtylamin und Chloracetyl entwickeln schon in der Kälte Chlorwasserstoff; die Reaktion wurde auf dem Wasserbade zu Ende geführt.

Die hierbei erhaltene braune Flüssigkeit habe ich in überschüssiges Wasser gegossen und einige Zeit damit gekocht. Das zunächst ausgeschiedene braune Oel ging in eine zähe Masse über, welche auch beim Erkalten nicht erstarrte.

Aus Lösungsmitteln, so aus einer warmen Mischung von Benzol und Ligroin, kann diese Masse krystallisirt werden. Durch mehrfaches Umkrystallisiren desselben aus obiger Mischung bekam ich dicke, farblose und nahezu sternförmig gruppirte Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 124.5—125° lag und beim weiteren Umkrystallisiren, auch aus andern Lösungsmitteln, z. B. Alkohol, sich nicht änderte.

Durch die Analyse wurde die erwartete Formel $(C_{10}H_7)_2NC_2H_3O$ bestätigt.

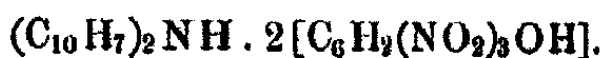
	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	84.89	85.05 pCt.
Wasserstoff	5.47	5.66 »

Pikrat des α -Dinaphtylamins.

Das bei der Bereitung dieser Verbindung benutzte α -Dinaphtylamin war aus α -Naphthol durch Chlorzinkammoniak dargestellt, möglichst gereinigt und schliesslich im Vacuum destillirt worden.

Die Lösung des Präparates in Aether schied auf Zusatz einer ätherischen Pikrinsäurelösung kleine, schwarze, glänzende Nadeln aus. Sie erlangten nach mehrmaliger Umkrystallisation aus Benzol, in dem sie sich weniger lösen als in Aether, einen constanten Schmelzpunkt, nämlich 168—169°.

Der Pikrinsäuregehalt der Verbindung stimmte nur annähernd auf die Formel:



	Berechnet	Gefunden
Pikrinsäure	63.00	64.30 pCt.

Analysen anderer Präparate lieferten noch etwas höhere Werthe.

Acetyl- α -Dinaphtylamin.

α -Dinaphtylamin und Chloracetyl reagiren leicht; schliesslich wurde auf dem Wasserbade erwärmt. Die Reaktionsmasse lieferte, in Wasser gegossen, ein dunkel gefärbtes Oel, welches beim Aufkochen hellgelb, auch zäh wurde und nun beim Erkalten erstarrte. Aus Alkohol mehrmals umkrystallisirt, bildete diese Substanz kleine, ein wenig gelblich gefärbte, sternförmig gruppirte Nadeln vom Schmelzpunkt 217°.

Die Verbrennung des Präparates stimmte auf die Formel:

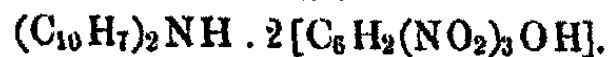


	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	84.89	84.82 pCt.
Wasserstoff	5.47	5.79 »

Pikrat des β -Dinaphtylamins.

Durch Pikrinsäure entsteht in einer Lösung des β -Dinaphtylamins in Benzol eine rothbraune, voluminöse Ausscheidung; sie löste sich in vielem siedenden Benzol und schoss daraus beim Erkalten in langen, haarfeinen und zu Büscheln gestellten Nadeln an. Schmelzpunkt 164—165°.

Ihre Analyse führte zur Formel:



	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Pikrinsäure	63.00	62.28	62.19 pCt.

Acetyl- β -Dinaphtylamin.

Dargestellt aus β -Dinaphtylamin durch Chloracetyl. Das in überschüssiges Wasser gegossene Reaktionsprodukt setzte eine braungelbe,

zähe Masse ab, welche beim Aufkochen erstarrte und nahezu weiss wurde. Aus ihrer Lösung in Benzol und Petroläther krystallisirten kleine, farblose Nadeln oder auch weisse Warzen. Bildungen der letzten Art entstehen namentlich bei der Krystallisation aus concentrirten Lösungen. Schmelzpunkt constant 114—115°.

Der acetylrte Körper löst sich reichlich in warmem Benzol, Alkohol und Aether, in Petroläther nur wenig.

Seine Analyse bestätigte die Formel:



	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	84.89	84.51 pCt.
Wasserstoff	5.47	5.60 »

Zusammenfassung.

Wird β -Naphthol mit überschüssigem Chlorcalciumammoniak erhitzt, so entsteht in reichlicher Menge, nämlich bis zu 80 pCt. vom Gewicht des Naphthols, Mononaphtylamin, daneben etwas Dinaphtylamin.

Aehnlich verläuft auch die Reaktion des Chlorcalciumammoniaks mit α -Naphthol.

Die Benutzung von Chlorzinkammoniak an Stelle des Chlorcalciumammoniaks veranlasste, wie beim α , so auch beim β -Naphthol, dass die Bildung des primärenamins sehr abnahm, das secundäre dagegen in grossen Mengen auftrat — bis zu 65 pCt. vom Gewichte des angewandten α -Naphthols und bis zu 80 pCt. von demjenigen des β -Naphthols.

Die secundären Dinaphtylamine entstehen auch beim Erhitzen der Naphthole mit den Mononaphtylaminen und Chlorcalcium, das α -Dinaphtylamin spärlich, dagegen das β -Isomere in grosser Menge bis zu 65 pCt. vom Gewicht des β -Naphthols + β -Naphtylamins.

Wird statt des Chlorcalciums Chlorzink angewandt, so ist die Ausbeute an den beiden Dinaphtylaminen eine grössere, aber ihre Reinigung bietet mehr Schwierigkeiten.

Durch Erhitzen von α -Naphthol und β -Naphtylamin mit Chlorcalcium war das gemischte secundäre Amin nicht zu erhalten, sondern es entstanden, in Folge einer ausschliesslichen Zersetzung des β -Naphtylamins, β -Dinaphtylamin und Ammoniak.

Diese Metamorphose erfährt das primäre Amin beim Erhitzen schon für sich allein, in grösserem Betrage mit Chlorcalcium und endlich in einer beinahe erschöpfenden Weise mit Chlorzink.

Dagegen lässt sich das gemischte secundäre Amin durch Erhitzen von β -Naphthol und α -Naphtylamin mit Chlorcalcium unschwer darstellen. Die Ausbeute beträgt etwa 35 pCt. vom Gewicht der organischen Mischung.

Das α - β -Dinaphtylamin, welches noch nicht beschrieben worden ist, krystallisirt aus Aether-Alkohol in Prismen vom Schmelzpunkt 110—111°. Es schliesst sich im Gesamtcharakter den beiden ungemischten Dinaphtylaminen an.

Die drei secundären Amine liefern mit Pikrinsäure insgesamt wenig lösliche und gut krystallisirte Verbindungen, welchen die Collectivformel:



zukommt.

Der Schmelzpunkt des Pikrats vom α -, β -, ferner α - β -Dinaphtylamin liegt bei 168—169°, 164—165° und 172—173°.

Durch Chloracetyl werden die drei secundären Amine in Acetyldinaphtylamine:



übergeführt, welche unschwer krystallisiren und bei 217° (2 α -), 114—115° (2 β -), sowie 124—125° (α - β -Verbindung) schmelzen.

Universität Zürich, Laboratorium des Prof. Merz.

3. W. Staedel: Bromacetophenon- und Acetophenon-abkömmlinge.

(Eingegangen am 6. Januar; vorlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Zur Vervollständigung meiner früheren Mittheilungen über das Bromacetophenon habe ich das Folgende nachzutragen: Die Bromirung des Acetophenons in Schwefelkohlenstoff gelöst verläuft unter Beobachtung der von mir näher bezeichneten Vorsichtsmaassregeln¹⁾ dann sehr glatt, wenn das Brom rein ist. Aus meinen Notizen ersehe ich, dass ich bei verschiedenen Versuchen der Darstellung des Bromacetophenons Ausbeuten bis zu 94 pCt. der Berechnung erhielt. Ganz constant sind die Resultate nicht, was wohl darin seinen Grund hat, dass es sehr schwierig ist, die für die Reingewinnung des Bromacetophenons höchst lästige Bromwasserstoffsäure aus der Reaktionsmasse vollkommen zu entfernen, ehe man zum Verjagen des Schwefelkohlenstoffs schreitet. Das neuerdings von R. Möhlau²⁾ beschriebene Verfahren zur Darstellung des Bromacetophenons ist ein sehr eleganter Versuch, der sich in Vorlesungen zur Demonstration des Substitutionsvorgangs anstellen lässt; es ist einfach und ohne grosse Mühe auszuführen. Dass dieses Verfahren jedoch eine bessere Ausbeute gäbe als die von Hunnius zuerst empfohlene und von mir später modificirte

¹⁾ Diese Berichte XIII, 887.

²⁾ Diese Berichte XIV, 2464.

Methode möchte ich bestreiten. Bei einer kürzlich im hiesigen Laboratorium nach R. Möhlau's Vorschrift ausgeführten Darstellung des Bromacetophenons wurden nur 60 pCt der theoretischen Ausbeute erhalten. Die Schuld an diesem Resultate möchte ich der unvollkommenen Reinheit des angewandten Broms zuschreiben, welches kleine Mengen von Jod enthielt. Andererseits möchte ich doch darauf hinweisen, dass es wichtig ist bei der Bromirung des Acetophenons in Schwefelkohlenstoff das Brom nicht in Tropfen, sondern dampfförmig in die Lösung treten zu lassen, wie das bei der von mir seiner Zeit empfohlenen Anordnung des Versuchs auch geschieht.

In Betreff der Eigenschaften des Bromacetophenons habe ich anzuführen, dass dasselbe aus ätherischer Lösung in prachtvollen, grossen rhombischen Krystallen leicht erhalten werden kann. Hr. Bertram, der im Institute des Hrn. Prof. C. Klein in Göttingen die Untersuchung dieser Krystalle durchführte¹⁾, fand, dass das Bromacetophenon anscheinend isomorph mit Chloracetophenon²⁾ ist.

Die grosse Reaktionsfähigkeit des Bromacetophenons dem Ammoniak und den Ammoniakbasen gegenüber ist durch meine Untersuchungen über das Isoindol und über die Einwirkung des Bromacetophenons auf Dimethylanilin³⁾ festgestellt. Diese letztere Reaktion führte zur Auffindung einer interessanten Verbindung, eines Anilides, in welchem der Stickstoff nicht direkt mit dem Kohlenstoff einer Carboxylgruppe verbunden ist, wie das bei den eigentlichen Aniliden der Fall ist. Die erwähnte Verbindung $C_6H_5N \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2\text{COC}_6H_5 \end{matrix}$ entstand nicht allein bei Einwirkung von Bromacetophenon auf Dimethylanilin, sondern auch aus Monomethylanilin und Bromacetophenon, weiter wird sie sich bilden lassen durch Einwirkung von Methylbromid auf das von Engler⁴⁾ und später von Möhlau⁵⁾ beschriebene »Acetophenonanilid«⁶⁾. Dass die Reaktion des Bromacetophenons auf primäre, secundäre und tertiäre Basen sich mannigfaltig variiren lässt, liegt auf der Hand, es wird sich eine Anzahl neuer interessanter Verbindungen darstellen lassen. So lieferten beispielsweise Diäthylanilin und Monoäthylanilin sehr leicht und unter analogen Erscheinungen, wie die entsprechenden Methylverbindungen neue Basen. Ich habe Hrn. Dr. A. Weller veranlasst, diese

¹⁾ Rud. Bertram, Krystallographische Untersuchungen; Inauguraldissertation, Göttingen 1882; siehe auch Beibl. z. d. Annalen d. Physik u. Chemie 1882, 779.

²⁾ Friedländer, Zeitschrift für Krystallographie III, 179.

³⁾ Diese Berichte XIV, 983.

⁴⁾ Diese Berichte XI, 932.

⁵⁾ Diese Berichte XIV, 171; XV, 2466.

⁶⁾ Methyljodid wird voraussichtlich leicht weiter zersetzen (siehe meine frühere Publikation.)

Verbindungen zu untersuchen; dieselbe theilt in der folgenden Notiz Einiges darüber mit.

Die eigenthümliche Wirkung des Bromacetophenons auf Dimethylanilin legte den Gedanken nahe, zu untersuchen, wie sich Bromacetophenon gegen solche tertiäre Basen verhalte, bei welchen nicht, wie beim Dimethylanilin, eine Methylgruppe abgespalten werden kann. Darum wurde die Einwirkung des Bromacetophenons auf Chinolin untersucht. Chinolin löst Bromacetophenon unter starker Abkühlung auf; ganz gelindes Erwärmen der klaren Lösung führt zum Eintritt einer Reaction, die man am besten durch nachherige Abkühlung von aussen zu mässigen sucht. Der Geruch, nach Bromacetophenon verschwindet bald nahezu vollständig; das Produkt erstarrt nach einiger Zeit zu einer braunen, amorphen Masse. Diese löst sich zum grössten Theil in kaltem Wasser und aus dieser Lösung erhält man dann zuerst prachtvolle, lange und dicke Säulen und später kurze, dicke Prismen, welche letztere an der Luft rasch verwittern. Beide Arten von Krystallen sind in Wasser leicht löslich; ihre Lösungen geben mit Ammoniak prachtvolle, carminrothe Niederschläge, die sich unmittelbar nach der Fällung in Salzsäure wieder lösen, nach einigem Stehen aber mehr und mehr verblassen und in verdünnter Salzsäure unlöslich werden. Ich behalte mir vor, über diese Verbindungen eingehender zu berichten.

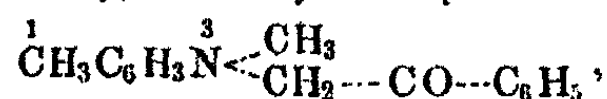
Um die Reaction, welche mich zur Gewinnung des Isoindols und damit zur Entdeckung des Vertreters einer neuen Körpergruppe geführt hat, weiter zu verfolgen, habe ich einige Homologe des Acetophenons als Ausgangspunkte genommen, aus diesen durch Bromiren Bromsubstitutionsprodukte dargestellt und diese Substanzen alsdann zunächst der Einwirkung von Ammoniak unterworfen. Die Arbeit, welche ich aus vielfachen äusseren Gründen häufig unterbrechen musste, ist auch heute noch nicht beendet; ich möchte mir aber durch diese vorläufige Anzeige das Untersuchungsgebiet reserviren. Ich darf wohl darauf ein Recht beanspruchen, weil ich zuerst die Aufmerksamkeit der Chemiker auf die Einwirkung des Ammoniaks auf die Halogensubstitutionsprodukte der Ketone gelenkt habe. Vorerst habe ich folgende Ketone in Angriff genommen: Phenylaceton, $C_6H_5CH_2COCH_3$; Bromprodukt reagirt heftig mit Ammoniak; es entsteht eine in schönen, dicken Säulen krystallisirende Substanz. Desoxybenzoïn, $C_6H_5CH_2CO C_6H_5$; Dibromprodukt giebt mit Ammoniak feine lange Nadeln, in Alkohol sehr schwer löslich. Dibenzylketon, $C_6H_5CH_2COCH_2C_6H_5$; Bromprodukt (schöne Nadeln, Schmp. 47°) giebt mit Ammoniak zwei Verbindungen, lange, seidenglänzende Nadeln, in Alkohol nicht allzuschwer löslich, und schöne sechsseitige Täfelchen, in Alkohol schwer löslich. Isopropylphenylketon, $C_6H_5COCH(CH_3)_2$; aus dem Bromprodukt liess sich auf

einem Umwege durch Vermittelung des Ammoniak eine in prachtvollen wohl ausgebildeten rhombischen Prismen krystallisierende Substanz erhalten, welche stickstofffrei ist¹⁾.

Zum Schluss möchte ich mir einen Vorschlag zur Nomenclatur der oben erwähnten Acetophenonderivate erlauben.

Der Name Monobromacetophenon ist nicht unmissverständlich, indem derselbe uns im Zweifel lässt darüber, ob das Brom an Kohlenstoff des Phenyls oder des Methyls gebunden ist; besser ist schon der Name Bromacetylbenzol analog Chloracetylbenzol, welchen Namen Graebe vorgeschlagen hat. Acetophenonbromid ist jedenfalls eine ungenügende Bezeichnung. Wenn der Graebe'sche Vorschlag nun auch für das Chlor- und Bromderivat des Acetophenons passend ist, so können wir doch auf Grund desselben die stickstoffhaltigen Abkömmlinge des Acetophenons nicht unmissverständlich bezeichnen. Ich schlage daher für das Bromacetophenon den Namen Phenacylbromid vor und empfehle die bis jetzt bekannten Abkömmlinge des Acetophenons mit folgenden Namen zu belegen:

Phenacylanilid, $C_6H_5NH(CH_2CO C_6H_5)$, (Acetophenonanilid von Engler und Möhrlau); Phenacylmethylanilid, $C_6H_5N \begin{smallmatrix} CH_3 \\ \swarrow \\ (CH_2CO C_6H_5) \end{smallmatrix}$, (Base aus Phenacylbromid und Dimethyl- resp. Monomethylanilin); Phenacylmethyl-*m*-toluid,



(Base aus Phenacylbromid und Dimethyl-*m*-toluidin); Phenacyläthylanilid, $C_6H_5N \begin{smallmatrix} C_2H_5 \\ \swarrow \\ (CH_2CO C_6H_5) \end{smallmatrix}$, (siehe die folgende Mittheilung).

Als »Phenacyl« ist in diesen Verbindungen die Gruppe $C_6H_5COCH_2 \cdots$ bezeichnet. Es ist einleuchtend, dass man in ähnlicher Weise auch für die Abkömmlinge der Homologen des Acetophenons entsprechende Namen bilden kann, wie beispielsweise die folgenden:

Tolacylbromid für $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH_3 \\ \swarrow \\ COCH_2 \end{smallmatrix} Br$.

Benzacylbromid für $C_6H_5CH_2COCH_2Br$.

Methacylbromid für CH_3COCH_2Br .

Phenylmethacylbromid für $CH_3COCHBrC_6H_5$.

Phenylphenacylbromid für $C_6H_5COCHBrC_6H_5$.

Homophenacylbromid für $C_6H_5COCH_2CH_2Br$.

Methylphenacylbromid für $C_6H_5COCHBrCH_3$.

¹⁾ Diese Substanz habe ich in einiger Zeit in Gemeinschaft mit Hrn. A. Einhorn dargestellt.

Die Nomenclatur der durch Wasseraustritt aus den, diesen Bromiden entsprechenden primären Aminbasen entstehenden Stickstoffverbindungen macht auch keine Schwierigkeit, wenn man die bis jetzt noch unbekannte Substanz $\text{CH}_2\text{---CH}$ als Amphinitril¹⁾ bezeichnet. Das

$$\begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{---} \quad \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \end{array}$$

Isoindol $\text{C}_6\text{H}_5\text{---C}$ würde dann α -Phenylamphinitril

und die dem Isoindol isomere, bis jetzt noch unbekannte Substanz $\text{C}_6\text{H}_5\text{---CH---CH}$ β -Phenylamphinitril zu nennen sein. Die

$$\begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{---} \quad \text{CH} \quad \text{---} \quad \text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \end{array}$$

consequente Anwendung dieser Nomenclatur führt zu durchaus unmissverständlichen Namen.

Darmstadt, 4. Januar 1883. Chemisches Laboratorium der
technischen Hochschule.

4. A. Weller: Ueber Phenacyläthylanilid.

[Vorläufige Mittheilung.]

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

Auf Anregung des Hrn. Prof. Staedel habe ich das Studium der durch Einwirkung von Phenacylbromid (Bromacetophenon²⁾) auf Diäthylanilin entstehenden Base begonnen. Die Reaktion dieser beiden Stoffe aneinander verläuft fast ganz analog der von Staedel und Siepermann³⁾ beschriebenen Reaktion von Bromacetophenon auf Dimethylanilin. Phenacylbromid mit Diäthylanilin, im Verhältniss von 1 Molekulargewicht des ersteren auf 2 Molekulargewichte des letzteren, zusammengebracht, löst sich unter Abkühlung auf. Man unterstützt die Reaktion durch längeres, gelindes Erwärmen und lässt dann erkalten, wobei die zähe Flüssigkeit völlig zu einer gelben Krystallmasse erstarrt. Diese behandelt man zunächst mit Wasser, dann mit ganz verdünnter Salzsäure, um das gebildete Triäthylphenylammoniumbromid, sowie etwa unangegriffenes Diäthylanilin zu entfernen, und krystallisirt den Rückstand aus kockendem Alkohol um. Bei dem Lösen in Alkohol bleibt, ganz wie Staedel und Siepermann bei der ent-

¹⁾ Ich ziehe den Namen Amphinitril dem von Wallach empfohlenen Namen »Motanitril« deshalb vor, weil der Gebrauch des Praefixes »Meta«, wegen dessen Verwendung zur Bezeichnung der Isomeren unter den Benzolderivaten, zu Verwechslungen führen könnte.

²⁾ Siehe vorherige Abhandl.

³⁾ Diese Berichte XIII, 842.

sprechenden Methylbase beobachtet¹⁾, eine kleine Menge eines weissen, pulverigen, äusserst schwer löslichen Körpers zurück, der sich in grösserer Menge zu bilden scheint, wenn man einen Ueberschuss von Phenacylbromid anwendet.

Die aus der alkoholischen Lösung in feinen, schwach grünlich gefärbten Nadelchen krystallisirte Base würde, dem Vorgange von Staedel²⁾ folgend, Phenacyläthylanilid zu nennen sein.

Die Base ist unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in Alkohol, leichter in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 94—95°. In Salzsäure ist sie leicht und klar löslich, durch Zusatz von Wasser wird sie theilweise wieder gefällt. In ihren Reaktionen zeigt die Base grosse Aehnlichkeit mit den Alkaloiden. Eine salzsaure Lösung giebt mit Kaliumquecksilberjodid und mit Gerbsäure weisse, mit Pikrinsäure und Phosphormolybdänsäure gelbe Fällung, mit Platinchlorid einen gelblich weissen, mit einer Lösung von Jod in Jodkalium einen braunen Niederschlag, welcher sich sehr bald zu schwarzen, harzigen Tröpfchen zusammenzieht. Sehr charakteristisch ist das Verhalten gegen Salpetersäure: versetzt man eine salzsaure Lösung der Base mit einem Tropfen verdünnter Salpetersäure, so färbt sich die Flüssigkeit, je nach der Concentration fast momentan oder nach kurzer Zeit, prachtvoll mennigroth. Ist die Menge der vorhandenen Base nicht zu gering, so entsteht zugleich ein rother Niederschlag³⁾. Die Reaktion steht an Empfindlichkeit der Reaktion auf Brucin, mit welcher sie grosse Aehnlichkeit zeigt, wohl nicht nach; noch etwa $\frac{1}{100}$ mg der Base in 0.2 ccm Salzsäure gelöst, zeigte auf Zusatz eines Tropfens Salpetersäure eine ganz deutliche rosaroth Färbung. Die rothe Färbung verwandelt sich bald in eine gelbrothe, schliesslich wird die Flüssigkeit missfarbig. Uebersättigt man die rothe Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron, so erhält man einen grünen, ebenfalls bald missfarbig werdenden Niederschlag.

Beim Erwärmen der Base mit Methyljodid auf 100° wird die Phenacylgruppe unter Bildung von Jodacetophenon, welches durch die Isoindolreaktion nachgewiesen wurde, abgespalten.

Das weitere Studium dieser Verbindung in der von Staedel und Siepermann vorgezeichneten Richtung, sowie die durch Einwirkung von Salpetersäure auf die substituirten Phenacylanilide entstehenden Derivate möchte ich mir vorbehalten.

Darmstadt, chem. Laborat. der techn. Hochschule, 3. Jan. 1883.

¹⁾ Diese Berichte XIII, 842.

²⁾ Siehe vorherige Abhandlung.

³⁾ Die entsprechende Methylbase zeigt ein ganz ähnliches Verhalten.

5. W. Stædel: Brom- und Jodhydrate aromatischer Basen.
(Eingegangen am 6. Januar; vorlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Anilinbrom- und Jodhydrat sind bereits von A. W. Hofmann dargestellt und beschrieben worden. Das Bromhydrat des Anilins ist ein durch seine Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnetes Salz; leicht erhält man es in grossen, rechteckigen, farblosen, luftbeständigen Tafeln. Fast noch schöner krystallisirt das Jodhydrat, welches grosse, rhombische Prismen bildet; an der Luft färben sich diese Krystalle bald violett, später braun. Folgende Brom- und Jodhydrate sind dagegen früher noch nicht beschrieben worden.

o-Toluidinbromhydrat, C_7H_9NHBr , grosse, rhombische Prismen, sehr leicht krystallisirend; eine Krystallbeschreibung hat Hr. R. Bertram¹⁾ gegeben. *o*-Toluidinjodhydrat, C_7H_9NHJ , dünne, rhombische Prismen; wird durch viel Wasser theilweise versetzt, wobei sich *o*-Toluidin in Tröpfchen abscheidet. *p*-Toluidinbromhydrat, C_7H_9NHBr , bildet weisse Krystallblätter. *p*-Toluidinjodhydrat, C_7H_9NHJ , ist dem vorigen sehr ähnlich; es ist wie das Jodhydrat des *o*-Toluidins etwas hygroskopisch. Xylidinbromhydrate, $C_8H_{11}NHBr$; löst man käufliches Xylidin in mässig concentrirter Bromwasserstoffsäure in der Wärme auf, so krystallisirt beim Erkalten zuerst eine nicht unbeträchtliche Menge feiner Nadeln eines Xylidinbromhydrates aus, später erscheinen grosse, wohl ausgebildete rhombische Krystalle eines Xylidinbromhydrates, deren genaue Beschreibung Hr. R. Bertram²⁾ gegeben hat. Die nadelförmigen Krystalle bilden das Bromhydrat des *a*-Amido-*m*-xylols, C_6H_3 ^{1 3 4}
 $CH_3CH_3NH_2$ (Schmelzpunkt der Acetverbindung 127°). Das in den grossen rhombischen Krystallen enthaltene Xylidin ist wahrscheinlich *a*-Amido-*o*-xylol (Schmelzpunkt der Acetverbindung 129—130°); seine Constitution soll noch festgestellt werden. *m*-Chloranilinbromhydrat, $C_6H_6ClNHBr$, schöne, grosse, hellrosaroth, glänzende Tafeln. *p*-Bromanilinbromhydrat, $C_6H_6BrNHBr + \frac{1}{2} H_2O$, grosse weisse, anscheinend monokline Säulen, an der Luft verwitternd und undurchsichtig werdend. *m*-Nitroanilinbromhydrat, $C_6H_6(NO_2)NHBr(?)$, schöne, gelbe Tafeln, die an der Luft rasch verwittern und Bromwasserstoff abgeben. *o*- und *p*-Nitroanilin lösen sich gleichfalls leicht in Bromwasserstoff; aus der Lösung des letzteren krystallisirt ein Bromhydrat in grossen Säulen aus. *m*-Phenetidin-

¹⁾ Inauguraldiss., Göttingen 1882; s. auch Beibl. z. Ann. Chem. Phys. 1882, 779.

²⁾ l. c.

bromhydrat, $C_6H_4 \begin{matrix} \cdot OC_2H_5 \\ | \\ NH_2 \end{matrix} \cdot HBr (?)$ (freie Base ist flüchtig; Chlorostannat, schöne, glänzende Blätter), bildet leicht lösliche Blätter.

Alle die genannten Brom- und Jodhydrate, mit Ausnahme der Salze des *p*-Toluidins und *m*-Nitroanilins, zeigen eine ausserordentliche Krystallisationsfähigkeit; ihre Lösungen reagiren sauer, sie nehmen reichliche Mengen der freien Basen auf, ohne die saure Reaktion zu verlieren.

Darmstadt, 3. Januar 1883. Chemisches Laboratorium der technischen Hochschule.

6. H. Reinhardt und W. Staedel: Methylierung und Aethylierung des Anilins und Toluidins.

(Eingegangen am 6. Januar; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Erhitzt man die in den vorstehenden Mittheilungen beschriebenen Brom- oder Jodhydrate mit den berechneten Mengen Methylalkohol oder Aethylalkohols auf 145—150° resp. 125°, so bilden sich reichlich die entsprechenden secundären, resp. tertiären Basen. Die Ausbeuten sind meist sehr gut. Die folgende Tabelle (s. Seite 30) enthält eine Zusammenstellung der mit Anilin, *o*- und *p*-Toluidin erhaltenen Resultate.

Die Bromhydrate wurden ca. 8 Stunden lang auf 145—150°, die Jodhydrate ebensolange auf 125° erhitzt. Die secundären Basen wurden nach dem von E. Fischer¹⁾ angegebenen Verfahren isolirt; an Methylalkohol wurde in der Regel ein Ueberschuss von 5 pCt., an Aethylalkohol von 5—10 Proc. bei der Darstellung der tertiären Basen angewendet.

Die bei den oben erwähnten Versuchen erhaltenen Verbindungen sind mit Ausnahme des Mono- und Diäthyl-*o*-toluidins bereits bekannt. Wir geben im Folgenden eine Zusammenstellung der Siedepunkte sämtlicher oben erwähnter Basen, sowie einige Eigenschaften mehrerer, aus diesen Basen dargestellter, Abkömmlinge.

Monomethylanilin, Sdp. 192° bei 754 mm. Acetverbindung bildet aus Wasser krystallisirt lange Säulen oder kurze Prismen; Schmp. 101°.

Dimethylanilin, Sdp. 192°. Chloroplatinat bildet entweder grosse, viereckige, rothgelbe, wasserfreie Tafeln oder tiefrubinrothe Säulen, welche nach der Formel $(C_6H_5NHCl)_2PtCl_4 \cdot 2H_2O$ zusammengesetzt sind.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 190, 151.

Base	gewonnen aus		Ausbeute	
	primärem Amin	Alkohol	in pCt. der berechnot. Menge	in pCt. des Basenge-misches
Monomethylanilin . .	1 Mol. Bromhydrat	1 Mol. CH ₃ OH	pCt. 34.4	pCt. 35.5
» »	1 Mol. Jodhydrat .	1 Mol. CH ₃ OH	37.0	39.4
Monomethyl- <i>o</i> -toluidin	» »	» »	46.4	46.6
Monoäthylanilin . . .	1 Mol. Bromhydrat	1 Mol. C ₂ H ₅ OH	51.3	52.85
» »	1 Mol. Jodhydrat .	» »	54.0	56.4
Monoäthyl- <i>o</i> -toluidin .	» »	» »	28.0	28.52
Dimethylanilin	» »	2 Mol. CH ₃ OH	95	—
Diäthylanilin	1 Mol. Bromhydrat	2 Mol. C ₂ H ₅ OH	97—98	—
» »	1 Mol. Jodhydrat .	» »	99	—
Dimethyl- <i>o</i> -toluidin .	» »	2 Mol. CH ₃ OH	94.4	—
» »	1 Mol. Bromhydrat	» »	92.44	—
Diäthyl- <i>o</i> -toluidin . . .	» »	2 Mol. C ₂ H ₅ OH	90.53	—
» »	1 Mol. Jodhydrat .	» »	90.3	—
Dimethyl- <i>p</i> -toluidin . .	» »	2 Mol. CH ₃ OH	91.65	—
» »	1 Mol. Bromhydrat	» »	95.4	—
Diäthyl- <i>p</i> -toluidin . .	» »	2 Mol. C ₂ H ₅ OH	95.47	—
» »	1 Mol. Jodhydrat .	» »	93.37	—

Monoäthylanilin, Sdp. 202 — 204°. Acetverbindung¹⁾, $C_6H_5N \left(\begin{array}{l} C_2H_5 \\ COCH_3 \end{array} \right)$, siedet bei 248 — 250°; Schmp. 54.5°; blieb lange flüssig, konnte aber durch ein winziges Kryställchen von Monomethylacetanilid zum Krystallisiren gebracht werden; es bildet, aus Wasser krystallisirt, prachtvolle, monokline Säulen oder Prismen. Die krystallographische Untersuchung dieser schönen Verbindung hatte Hr. Prof. Klein in Göttingen die Freundlichkeit zu übernehmen²⁾.

Diäthylanilin, Sdp. 211 — 211.5° bei 745.4 mm; Chloroplatinat gelbrothe Krystalle.

Monomethyl-*o*-toluidin, Sdp. 207° bei 755 mm; Acetverbindung, Sdp. 250 — 251°.

Dimethyl-*o*-toluidin, Sdp. 183°; Chloroplatinat flache, rothgelbe Nadeln.

¹⁾ Seither unbekannt.

²⁾ Eine eingehende chemische Untersuchung dieser Verbindung habe ich Hrn. Dr. A. Weller zu unternehmen veranlasst.

Monoäthyl-*o*-toluidin, Sdp. 213 — 214°; Acetverbindung, Sdp. 254 — 256°.

Diäthyl-*o*-toluidin, Sdp. 208 — 209° bei 755 mm; Chloroplatinat grosse, rothgelbe, rhombische Tafeln.

Dimethyl-*p*-toluidin, Sdp. 208°; Chloroplatinat kleine, spitze Blättchen, schwer löslich in Wasser.

Diäthyl-*p*-toluidin, Sdp. 227 — 228°.

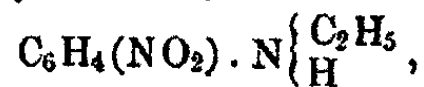
Darmstadt, chem. Laborat. der techn. Hochschule, 3. Jan. 1883.

7. A. Weller: Nitroäthylanilin.

[Vorläufige Mittheilung.]

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

Zur Darstellung des Nitroäthylanilins ging ich vom Aethylacetanilid aus, dessen nähere Beschreibung in der vorhergehenden Mittheilung gegeben ist. Diese Verbindung wurde in die vierfache Menge kaltgehaltener Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.52 eingetragen, worin sie sich unter schwacher Erwärmung und ohne heftige Reaction auflöste. Das erhaltene Produkt wurde nach kurzer Zeit in viel kaltes Wasser gegossen, wobei sich, besonders rasch bei starkem Schütteln, Aethylacetnitranilid, $C_6H_4(NO_2) \cdot N \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_3O \end{matrix}$, in kleinen weissen Blättchen ausschied. Das saure Filtrat wurde mit Soda übersättigt, wobei noch eine kleine Menge der Nitroverbindung erhalten wurde, verunreinigt durch braune, schmierige Substanzen. Das Aethylacetnitranilid ist in Wasser nur schwer löslich und kann durch Umkrystallisiren leicht rein erhalten werden. In Ligroin und Schwefelkohlenstoff ist die Verbindung unlöslich, schwer löslich in Aether, leicht löslich in Alkohol, Aetheralkohol und Benzol. Sie krystallisirt aus ersteren Lösungsmitteln in Blättchen oder auch in platten, kurzen, schief abgeschnittenen, anscheinend monosymmetrischen Säulen. Aus Benzol erhält man sehr schön ausgebildete, durchsichtige, glänzende, rautenförmige Tafeln, wahrscheinlich auch dem monosymmetrischen Systeme angehörig, welche an der Luft rasch verwittern und demnach Krystallbenzol zu enthalten scheinen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 117.5°. Erhitzt man diese in Wasser suspendirte Verbindung mit der nöthigen Menge reinen Aetzkalis einige Zeit zum Kochen, so erhält man eine unter Wasser geschmolzene, beim Erkalten in grossen Blättern erstarrende Krystallmasse, das Nitroäthylanilin,



welches durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol völlig rein erhalten wird. Der Schmelzpunkt dieser Substanz liegt bei 95—95.5°, sie ist in Wasser nur sehr wenig löslich, mit Wasserdämpfen etwas flüchtig. In Ligroin und Schwefelkohlenstoff ist sie ebenfalls nur sehr wenig löslich, leicht dagegen in warmem Alkohol, Aether und Benzol. Aus Alkohol krystallisirt die Substanz in prachtvollen, grossen, anscheinend monosymmetrischen Säulen, bei langsamem Verdunsten scheidet sie sich öfters in ganz regelmässig ausgebildeten kurzen Säulen von rhomboëdrischem Habitus aus. Auch aus Benzol erhält man schöne Krystalle. Die Krystalle besitzen eine rein gelbe Körperfarbe mit prachtvollem, violettblauem Flächenschiller.

Mit dem weiteren Studium dieser Verbindung bin ich beschäftigt und hoffe bald eingehender darüber berichten zu können.

Darmstadt, 3. Januar 1883. Chemisches Laboratorium der technischen Hochschule.

8. H. vom Baur und W. Staedel: Dimethylxylidine, Dimethyl-*m*-chloranilin und Dimethyl-*m*-phenetidin.

[Vorläufige Mittheilung.]

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

Durch Erhitzen der beiden aus käuflichem Xylidin und Bromwasserstoffsäure erhaltenen Bromhydrate (siehe diese Berichte 5. Mittheilung) mit 2 Molekülen Methylalkohol während 8 Stunden auf 150° wurden leicht zwei isomere Dimethylxylidine erhalten. Das an der citirten Stelle erwähnte Bromhydrat des α -Amido-*m*-xylols gab ein bei 203 bis 205° siedendes Dimethylxylidin; dasselbe ist eine farblose Flüssigkeit, bildet leicht lösliche Salze (Chloroplatinat,



bildet kleine gelbe Krystalle) und vereinigt sich nur langsam mit Jodmethyl; es giebt dem Anschein nach keine Nitrosoverbindung. Das isomere, in grossen rhombischen Krystallen gewonnene Bromhydrat gab ein bis 200—202° siedendes Dimethylxylidin, welches dem vorigen sehr ähnlich ist.

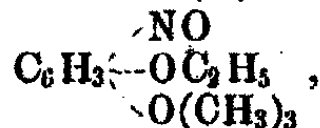
Dimethyl-*m*-chloranilin, $\text{C}_6\text{H}_4\text{ClN}(\text{CH}_3)_2$, entsteht sehr leicht und in guter Ausbeute beim Erhitzen des *m*-Chloranilinbromhydrats mit 2 Molekülen Methylalkohol auf 145°. Die Basis bildet eine farblose Flüssigkeit; Siedep. 231—233°; ihre Salze sind schön krystallisirbar. Bromhydrat, rosenrothe Blätter; Oxalat, weisse Tafeln;

Chlorhydrat, feine Nadeln; Chloroplatinat, feine gelbe Nadeln. Die Substanz bildet leicht eine Nitroverbindung, deren Chlorhydrat,



schöne, goldgelbe Blättchen darstellt.

Dimethyl-*m*-phenetidid, $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \vdots \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array} \right\rangle$, entsteht ebenso leicht aus dem *m*-Phenetinbromhydrat und Methylalkohol. Es stellt eine farblose Flüssigkeit dar; bildet krystallisirende Salze und ein Nitrosoderivat, das Nitrosodimethylphenetidid,



dessen Chlorhydrat in sehr schönen, goldgelben, glänzenden Blättern erscheint.

Diese und die vorher beschriebenen Verbindungen sollen weiter untersucht werden.

Darmstadt, chemisches Laboratorium der techn. Hochschule,
3. Januar 1883.

9. Emil Fischer und Hans Kuzel: Ueber Orthonitro-cinnamyl-acetessigäther.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 30. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch Verseifung des Benzoylacetessigäthers entsteht nach Bonn¹⁾ Acetophenon. In gleicher Weise stellte Herr Gevekoth²⁾ im hiesigen Laboratorium vor Kurzem die verschiedenen Nitroderivate desselben dar. Diese Bildung des Acetophenons kann in verschiedener Weise erklärt werden. Entweder entsteht aus dem Benzoylacetessigäther zunächst durch Abspaltung von Essigsäure der kürzlich von Baeyer³⁾ beschriebene Benzoylessigäther, welcher weiter in Kohlensäure, Alkohol und Acetophenon zerlegt wird — oder es bildet sich zuerst das noch unbekannte Benzoylacetone, welches schliesslich in Essigsäure und Acetophenon zerfällt.

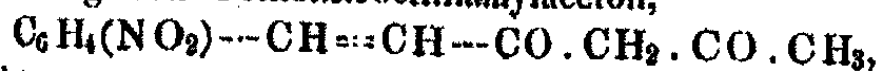
Um zu entscheiden, welche von beiden Annahmen die richtige ist, haben wir aus praktischen Gründen denselben Verseifungsprocess

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 187, 1.

²⁾ Diese Berichte XV, 2034.

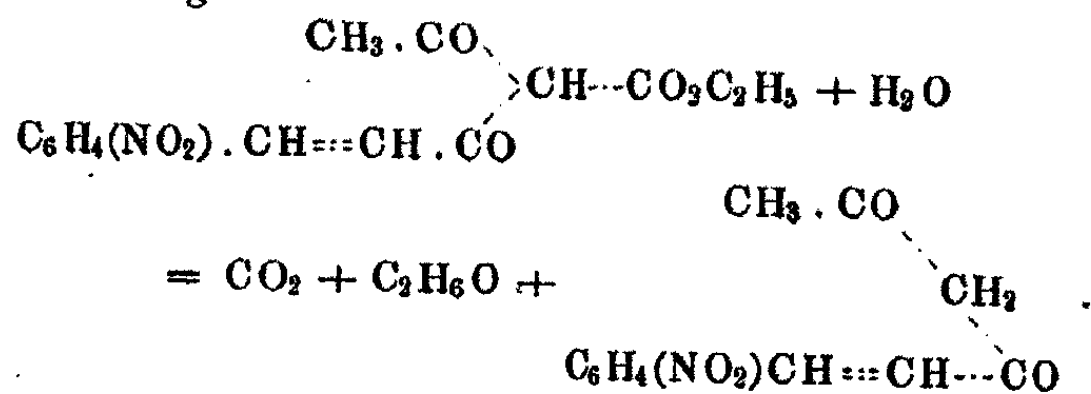
³⁾ Diese Berichte XV, 2705.

zunächst bei dem schön krystallisirenden Orthonitroacetessigäther genauer untersucht und es ist uns hier in der That gelungen, die intermediäre Bildung von Orthonitrocinnamylacetone,



zu beobachten.

Dasselbe entsteht in reichlicher Menge beim Kochen des entsprechenden Acetessigäthers mit verdünnter Schwefelsäure nach folgender Gleichung:



Bei fortgesetzter Einwirkung der Säure zerfällt dann dieses Doppelketon, wie zu erwarten war, in Essigsäure und das kürzlich von Baeyer und Drewsen¹⁾ beschriebene Orthonitrocinnamylmethylketon.

Das Orthonitrocinnamylacetone ist der erste Repräsentant einer Klasse von Doppelketonen, die durch Eintritt von Säureradikalen in das Acetone entstehen. Seine Eigenschaften erinnern in mancher Beziehung an den Acetessigäther. Es löst sich wie jener leicht in Alkalien und wird beim Kochen damit verseift.

Orthonitrocinnamyl-acetessigäther.

Zur Darstellung dieser Verbindung dient das Chlorid der Orthonitrozimmtsäure, welches man leicht in folgender Weise gewinnt: In erwärmtes Phosphoroxychlorid trägt man abwechselnd 1—2 g Nitrozimmtsäure und Phosphorpentachlorid ein, welche beide sofort unter lebhafter Salzsäureentwicklung in Lösung gehen. Das gebildete Säurechlorid bleibt hierbei in dem Phosphoroxychlorid gelöst. Das Reaktionsprodukt ist eine hellgelbe, klare Flüssigkeit, welche zur Entfernung der Phosphorchloride im luftverdünnten Raume auf [dem Wasserbade abdestillirt wird. Hierbei bleibt das Säurechlorid als gelbe Flüssigkeit zurück, welche beim Erkalten krystallinisch erstarrt.

Die Verbindung ist in Aether und Benzol leicht löslich, schmilzt bei 64.5°, hat die Zusammensetzung $\text{C}_9\text{H}_6\text{NO}_3\text{Cl}$ (verlangt 16.8 pCt. Cl, gefunden 16.9 pCt. Cl) und wird durch Wasser vollständig in Nitrozimmtsäure zurück verwandelt.

¹⁾ Diese Berichte XV, 2858.

Fügt man die concentrirte ätherische Lösung dieses Chlorids zu der berechneten Menge von Natracetessigäther, der in der achtfachen Menge Aether suspendirt ist, so färbt sich die Masse tief gelb; nach einiger Zeit scheidet sich unter geringer Erwärmung neben Chlornatrium eine reichliche Menge des substituirten Acetessigäthers aus. Zur Vollendung der Reaction wird die Mischung noch einige Stunden am Rückflusskühler erwärmt und schliesslich der Aether abdestillirt. Der Rückstand wird mit Wasser gewaschen, von der Kochsalzlösung abfiltrirt und aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Hierbei scheidet sich der schwer lösliche, substituirte Acetessigäther zuerst in gelben, glänzenden Prismen ab, während die in kleinerer Menge regenerirte Nitrozimmtsäure in der Mutterlauge bleibt.

Der Orthonitrocinnamyl-acetessigäther schmilzt bei 120.5° , ist leicht löslich in Chloroform, schwer löslich in heissem Alkohol und Aether.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_{15}H_{15}O_6N$	Gefunden	
		I.	II.
C	59.02	59.10	58.90 pCt.
H	4.92	5.01	4.95 »
N	4.59	4.80	— »

Mit Alkalien bildet die Verbindung beständige, in Wasser mit rothgelber Farbe lösliche Salze; das Natronsalz scheidet sich aus der nicht zu verdünnten Lösung beim Stehen in feinen orangegelben Nadeln aus. Beim Kochen mit überschüssiger Natronlauge wird dasselbe unter Abspaltung von Nitrozimmtsäure vollständig zerlegt. Mit Eisenchlorid giebt die Verbindung in verdünnter alkoholischer Lösung eine dunkelrothe Färbung. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie in gelinder Wärme ohne Zersetzung gelöst und durch Wasser wieder abgeschieden.

Verseifung des Orthonitrocinnamyl-acetessigäthers.

Kocht man den Aether in Mengen von 20—30 g mit der 5fachen Menge 30procentiger Schwefelsäure, so findet nach kurzer Zeit eine lebhaftere Kohlensäureentwicklung statt; nach etwa 2 Stunden ist die ganze Masse geschmolzen und entwickelt bei fortgesetztem Kochen stetig aber langsam Kohlensäure. Nach 5 Stunden wurde der Process unterbrochen. Das in der Wärme flüssige, beim Erkalten krystallinisch erstarrende Reaktionsprodukt enthält jetzt, soweit wir nachweisen konnten, 4 Substanzen: unveränderten Aether, Nitrozimmtsäure, Nitrocinnamylaceton und Nitrocinnamylmethylketon. Zur Isolirung der beiden letzteren wird die von der Schwefelsäure abfiltrirte Masse zunächst in der Kälte mit überschüssiger Natronlauge verrieben. Hierbei bleibt nur das

Orthonitrocinnamylmethylketon

ungelöst und kann mit Aether extrahirt werden. Beim Verdampfen der ätherischen Lösung scheidet sich die Verbindung als bräunliches, bald erstarrendes Oel aus; durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wurde dasselbe in langen, seideglänzenden Nadeln gewonnen, welche bei 60° schmelzen und bei der Analyse folgende Zahlen gaben:

	Berechnet	Gefunden
für $C_9H_8(NO_2)CH=CH-CO-CH_3$		
C	62.88	62.73 pCt.
H	4.72	4.81 »

Die Verbindung ist unzweifelhaft identisch mit dem von Baeyer und Drewsen auf anderem Wege gewonnenen Produkte. Sie zeigt vor Allem die von jenen Herren beschriebene schöne Indigoreaktion.

Nitrocinnamylaceton.

Dieses Produkt findet sich neben Nitrozimmtsäure und etwas unverändertem Nitrocinnamylacetessigäther in der oben erwähnten alkalischen Lösung des Verseifungsproduktes. Man fällt zunächst mit Salzsäure, filtrirt, trocknet die halb braun gefärbte krystallinische Masse auf dem Wasserbade und laugt dieselbe in der Wärme mit Schwefelkohlenstoff aus, wobei die Nitrozimmtsäure fast vollständig zurückbleibt. Nach dem Verdampfen des Alkohols löst man die Masse in siedendem Alkohol, behandelt mit Thierkohle und überlässt das Filtrat der Krystallisation. Hierbei scheidet sich das *o*-Nitrocinnamylaceton in feinen, schwefelgelben Prismen ab, welche in gleicher Weise 2—3 mal behandelt folgende Zahlen gaben:

	Berechnet	Gefunden		
für $C_9H_7(NO_2)CH=CH.CO-CH_2-CO-CH_3$		I.	II.	III.
C	61.80	61.62	—	61.80 pCt.
H	4.73	4.81	—	5.03 »
N	6.01	6.08	6.09	— »

Die drei für die Analyse dienenden Präparate stammten von verschiedenen Darstellungen her.

In den äusseren Eigenschaften zeigt das *o*-Nitrocinnamylaceton grosse Aehnlichkeit mit dem substituirten Acetessigäther und kann mit demselben leicht verwechselt werden. Die Substanz wird gegen 105° weich und schmilzt vollständig bei 112—113°. Sie ist in heissem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Aether ziemlich schwer löslich. Von Alkalien wird sie mit gelber Farbe aufgenommen und giebt mit Eisenchlorid ebenfalls eine rothe Färbung.

Durch längeres Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird sie grösstentheils in das Nitrocinnamylmethylketon umgewandelt.

Die weitere Untersuchung dieses Körpers behalten wir uns vor; ebenso beabsichtigen wir in gleicher Weise das Benzoyl- und Acetyl-aceton darzustellen.

10. Julius Thomsen: Bildungswärme der Chlorverbindungen des Phosphors und des Arsens.

(Eingegangen am 2. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

1. Phosphorchlorür, PCl_3 .

Da die Bildungswärme der phosphorigen Säure nach meinen Untersuchungen bekannt ist, so lässt sich die Bildungswärme des Phosphorchlorürs aus der Wärmetönung berechnen, die bei der Zersetzung von Phosphorchlorür durch Wasser beobachtet wird. Nun fand ich für diesen Process

$$(\text{PCl}_3 : \text{Aq}) = 65140^\circ,$$

und da die Bildungswärme der phosphorigen Säure in wässriger Lösung

$$(\text{P}, \text{O}_3, \text{H}_3, \text{Aq}) = 227570^\circ$$

beträgt, so folgt aus der Formel

$$- (\text{P}, \text{Cl}_3) - 3 (\text{H}_2, \text{O}) + (\text{P}, \text{O}_3, \text{H}_3, \text{Aq}) + 3 (\text{H}, \text{Cl}, \text{Aq}) = 65140^\circ,$$

dass die Bildungswärme des Phosphorchlorürs

$$(\text{P}, \text{Cl}_3) = 75300^\circ$$

ausmacht; dieser Werth gilt selbstverständlich für regulären Phosphor, gasförmiges Chlor und flüssiges Produkt.

2. Phosphorchlorid, PCl_5 .

Die Bildungswärme des Phosphorpentachlorids kann ebenfalls aus der Wärmetönung bei der Zersetzung des Körpers durch Wasser berechnet werden; dieselbe beträgt nach meinen Versuchen

$$(\text{PCl}_5 : \text{Aq}) = 123440^\circ,$$

und da die Bildungswärme für Phosphorsäure in wässriger Lösung

$$(\text{P}, \text{O}_4, \text{O}_3, \text{Aq}) = 305290^\circ$$

ausmacht, so wird die Bildungswärme des Phosphorpentachlorids

$$(\text{P}, \text{Cl}_5) = 104990^\circ.$$

Da die Messung der Lösungswärme des Phosphorpentachlorids stets etwas unsicher ist, indem die Reaktion theils stürmisch beginnt, theils langsam zu Ende geht, habe ich durch direkte Reaktion

von Chlor auf Phosphortrichlorid die Bildung des Pentachlorids im Calorimeter vollzogen und die Wärmetönung gemessen. In zwei Versuchen wurden 7.107 g Chlor von Phosphorchlorür absorbiert, die dadurch zu einer völlig kompakten Masse krystallisirte. Die Wärmetönung, auf 1 Molekül Chlor berechnet, war

$$(P Cl_3, Cl_2) = 29692^\circ;$$

sie stimmt ganz genau mit der oben gefundenen Differenz zwischen der Bildungswärme der beiden Chloride; die völlige Uebereinstimmung ist selbstverständlich nur ein Zufall, aber bürgt doch dafür, dass keine zu beobachtende Ungenauigkeit in dem schon vor 12 Jahren von mir gefundenen Werthe zugegen sein kann.

3. Arsenchlorür, As, Cl_3 .

Arsen verbindet sich leicht und direkt mit Chlor; die Bildungswärme des Arsenchlorürs habe ich deshalb direkt messen können. In zwei Versuchen wurden 8.181 g Chlor mit Arsen im Calorimeter zu Arsenchlorür verbunden; die Wärmetönung, auf 3 Atome Chlor berechnet, d. h. die Bildungswärme des Arsenchlorürs war

$$(As, Cl_3) = 71463^\circ;$$

dieser Werth gilt für metallisches Arsen, gasförmiges Chlor und flüssiges Produkt.

Die Bildungswärme des Arsenchlorürs lässt sich aber auch, wie diejenige des Phosphorchlorürs, aus der Wärmetönung bei der Zersetzung des Körpers durch Wasser ableiten, wenn die Bildungswärme der arsenigen Säure bekannt ist. Diese beiden Werthe hatte ich schon vor Jahren bestimmt und

$$(As Cl_3 : Aq) = 17583^\circ$$

$$(As_2, O_3, Aq) = 146970^\circ$$

gefunden. Aus denselben findet man, unter Benutzung der Formel
 $-(As, Cl_3) - \frac{3}{2}(H_2, O) + 3(H, Cl, Aq) + \frac{1}{2}(As_2, O_3, Aq) = 17583^\circ$,
 für die Bildungswärme des Arsenchlorürs

$$(As, Cl_3) = 71307^\circ.$$

Dieser Werth stimmt mit dem aus der direkten Messung oben gefundenen 71463° bis auf 156° oder etwa 2 pro Mille überein, und ich setze demnach die Bildungswärme des Arsenchlorürs gleich 71390° .

Die Uebereinstimmung der beiden Werthe bestätigt aber gleichzeitig die Genauigkeit der benutzten Bildungswärme der arsenigen Säure. Dieselbe war (vgl. diese Berichte VII, 1002 ff.) aus der Wärmetönung bei der Oxydation einerseits von Arsen durch Bromwasser, andererseits von arseniger Säure durch eine verdünnte Lösung von Jodsäure gemessen; die also gefundene Bildungswärme der arsenigen Säure stützt sich demnach auf diejenige der Bromwasserstoffsäure und der Jodsäure in wässriger Lösung. Die Genauigkeit des letzten Werthes ist nach der benutzten doppelten Methode zweifellos (vgl. Journ. für

prakt. Chemie [2] 11, 147 ff.), dagegen hat Berthelot für die Bildungswärme der Bromwasserstoffsäure in wässriger Lösung einen um 1060° höheren Werth, als der von mir bestimmte, gefunden. Wäre nun dieser Werth richtig, so würde die Bildungswärme des Arsenchlorürs, aus der Wärme bei der Zersetzung desselben durch Wasser berechnet, um 5300° geringer ausfallen, d. h. gleich 66007° ; die direkte Messung dieser Grösse giebt aber 71463° , ebenso wie sich, mit Zugrundelegung meiner Messung der Bildungswärme des Bromwasserstoffs, 71307° aus der Zersetzung des Arsenchlorürs ableitet. Man darf demnach den Schluss ziehen, dass die von Berthelot bestimmte Bildungsweise des Bromwasserstoffs um 1060° zu hoch ist.

Für die Chlorverbindung des Phosphors und Arsens gelten demnach folgende Werthe:

Reaktion	Wärmetönung	Erklärungen
(P, Cl_3)	75300°	} Direkte Bildung aus regulärem Phosphor
(P, Cl_5)	104990°	
(PCl_3, Cl_2)	29690°	Bildung von PCl_5 aus PCl_3 und Cl_2
$(PCl_3 : Aq)$	65140°	} Lösungswärme
$(PCl_5 : Aq)$	123440°	
(As, Cl_3)	71390°	Direkte Bildung aus metallischem Arsen
$(AsCl_3 : Aq)$	17580°	Lösungswärme.

Kopenhagen, Universitätslaboratorium, December 1882.

II. Julius Thomsen: Bildungswärme der Chloride und Oxyde des Antimons und des Wismuths.

(Eingegangen am 2. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

1. Antimonchlorür, $SbCl_3$.

Metallisches Antimon verbindet sich direkt mit Chlor und bildet, je nach der Menge des Chlors, Chlorür oder Chlorid. Da die ersten 3 Chloratome mit weit grösserer Energieentbindung, als die 2 letzten aufgenommen werden, muss die Bildung des Pentachlorids verhindert werden, wenn eine genaue Messung der Bildungswärme des Trichlorids beabsichtigt wird. Da aber das Pentachlorid leicht unter starker Wärmeentbindung von metallischem Antimon in Chlorür übergeführt wird, ist eine Bildung desselben leicht zu umgehen. Aus 4 Versuchen, in welchen $8,327$ g Chlor durch metallisches Antimon

absorbirt wurden, folgte die Bildungswärme des Antimonchlorürs

$$(\text{Sb}, \text{Cl}_3) = 91390^\circ;$$

dieser Werth gilt für metallisches Antimon, gasförmiges Chlor, und krystallisirtes Produkt. Die Bildungswärme ist demnach beträchtlich höher, als diejenige des Phosphorchlorürs und Arsenchlorürs, beziehungsweise 75300° und 71390° .

2. Antimonchlorid, SbCl_5 .

Die Bildungswärme des Antimonpentachlorids lässt sich am genauesten aus der Wärmetönung bei der Chlorirung des Antimontrichlorids berechnen. Letzterer Körper wurde aus dem Pentachlorid, durch Destillation mit Antimon erhalten; man erhält ihn in dieser Weise völlig rein und wasserfrei als einen ungefärbten, spröden, stark krystallinischen Körper. Aus zwei Versuchen, in welchen Antimonchlorür durch Aufnahme von 7.420 g Chlor in Pentachlorid übergeführt wurden, folgt die Wärmetönung, welche der Aufnahme der beiden letzten Chloratome entspricht,

$$(\text{SbCl}_3, \text{Cl}_2) = 13840^\circ.$$

Die Wärmetönung bei der Aufnahme der beiden letzten Chloratome des Pentachlorids ist demnach nur gering; sie ist 6740° für ein Atom Chlor, während die Aufnahme der ersten drei Atome Chlor eine Wärmemenge von 3 Mal 30460° entwickelt. In der geringen Bindungswärme der zwei Chloratome des Antimonpentachlorids liegt die Erklärung seiner starken chlorirenden Wirkung.

Durch Addition des gefundenen Werthes zur Bildungswärme des Chlorürs, findet man die Bildungswärme des Antimonpentachlorids

$$(\text{Sb}, \text{Cl}_5) = 104870^\circ;$$

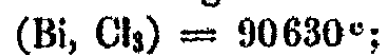
sie ist fast gleich derjenigen des Phosphorpentachlorids, 104990° wobei jedoch zu beachten ist, dass dieses als fester Körper, das Antimonpentachlorid dagegen als Flüssigkeit durch die Reaktion erhalten wird.

3. Wismuthchlorür, BiCl_3 .

Metallisches Wismuth entzündet sich, selbst in fein gepulvertem Zustande, nicht oder wenigstens höchst unsicher im Chlorgase; sobald aber eine ganz geringe Menge Antimon zugegen ist, wird die Reaktion zwischen Chlor und Wismuth sogleich eintreten, und die Chlorirung des Wismuth geht dann regelmässig zu Ende; es ist dieses ein ähnliches Phänomen, wie die von mir vorher besprochene, leichte Entzündung und regelmässige Chlorirung von metallischem Tellur in Chlorgas durch eine minimale Quantität Schwefel; die fortwährende

Bildung und Zersetzung von Antimonpentachlorid, resp. Schwefelchlorür, ist selbstverständlich die Ursache dieser Erscheinung.

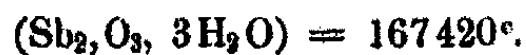
In 4 Versuchen wurden 12.404 g Chlor mit Wismuth verbunden, und aus denselben folgt die Bildungswärme des Wismuthchlorürs



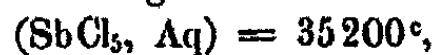
dieses Resultat gilt für festes, krystallinisches Produkt. Die Bildungswärme des Wismuthchlorürs fällt demnach sehr nahe derjenigen des Antimonchlorürs, 91390°, während sie diejenige des Phosphors und Arsenchlorürs weit überschreitet.

4. Antimonoxyd und Antimonsäure.

Die Zersetzung von Antimonchlorür durch Wasser ist bekanntlich nicht vollständig; der Niederschlag besteht wesentlich aus $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$. Dieser Zersetzung entspricht eine Wärmeentwicklung von 8910°, während die völlige Zersetzung des Chlorürs zu Sb_2O_3 eine Wärmeentwicklung von 7730° zufolge haben würde. Die völlige Zersetzung giebt also eine geringere Wärmetönung als die partielle, und dieses ist wahrscheinlich die Ursache, weshalb die Zersetzung des Antimonchlorürs durch Wasser nur partiell wird (vgl. Thermoch. Unters., Band 2, Seite 331 ff.). Aus der Zersetzungswärme des Antimonchlorürs folgt nun in gewöhnlicher Weise die Bildungswärme des Antimonoxyds



Das Antimonpentachlorid zersetzt sich dagegen vollständig durch Wasser mit einer Wärmetönung von



woraus dann die Bildungswärme der Antimonsäure



gefunden wird.

5. Wismuthoxyd und Wismuthoxychlorür.

Die Bildungswärme des Wismuthoxychlorids, $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$, folgt aus der Wärmetönung bei der Zersetzung des Chlorürs durch Wasser; letztere beträgt auf 1 Molekül BiCl_3 7830°, und aus diesem Werthe folgt dann die Bildungswärme des Wismuthoxychlorürs



Wie beim Antimonchlorür die völlige Zersetzung durch Wasser eine geringere Wärmemenge als die partielle entwickelt, so ist es, aber in weit höherem Grade, auch der Fall mit dem Wismuthchlorür. Die völlige Zersetzung des Wismuthchlorürs würde eine um 14180° geringere Wärmemenge als die partielle Zersetzung geben, so dass eine vollständige Zersetzung von Wismuthchlorür durch Wasser zu Wismuth-

oxyhydrat unter beträchtlicher Wärmeabsorption stattfinden würde, nämlich -6350° . Die Ursache dieser Erscheinung ist selbstverständlich der basische Charakter des Wismuthoxyds; die Verbindung $\text{BiOCl} + \text{H}_2\text{O}$, ist das chlorwasserstoffsäure Salz der Basis BiO_2H , und die Reaktionswärme (Neutralisationswärme) der letzteren auf Chlorwasserstoff bezogen, hat den angegebenen Werth 14180° . Aus diesen Zahlen findet man nun in gewöhnlicher Art

$$(\text{Bi}_2, \text{O}_3, 3\text{H}_2\text{O}) = 137740^\circ,$$

als Bildungswärme des Wismuthoxyds.

Die Untersuchung über die Chloride und Oxyde des Antimons und Wismuths hat also folgende Werthe gegeben:

Reaktion	Wärmetönung	Erklärungen
(Sb, Cl_3)	91390°	} Bildungswärme
(Sb, Cl_5)	104870°	
$(\text{SbCl}_3, \text{Cl}_2)$	13480°	SbCl ₅ aus SbCl ₃ und Cl ₂ gebildet
$(\text{SbCl}_3 : \text{Aq})$	7730°	Vollständige Zersetzung
	8910°	Bildung von Sb ₄ O ₅ Cl ₂
$(\text{SbCl}_5 : \text{Aq})$	35200°	Vollständige Zersetzung
$(\text{Sb}_2, \text{O}_3, 3\text{H}_2\text{O})$	167420°	} Produkt: SbO ₃ H ₃
$(\text{Sb}, \text{O}_2, \text{H}, \text{H}_2\text{O})$	117890°	
$(\text{Sb}_2, \text{O}_5, 3\text{H}_2\text{O})$	228780°	} Produkt: SbO ₄ H ₃
$(\text{Sb}, \text{O}_3, \text{H}, \text{H}_2\text{O})$	148570°	
$(\text{SbO}_3\text{H}_3, \text{O})$	30680°	
(Bi, Cl_3)	90630°	} Bildungswärme
$(\text{Bi}, \text{O}, \text{Cl}, \text{H}_2\text{O})$	38180°	
$(\text{BiCl}_3 : \text{H}_2\text{O}, \text{Aq})$	7830°	Bildung von BiOCl.H ₂ O aus BiCl ₃
$(\text{BiCl}_3 : 3\text{H}_2\text{O}, \text{Aq})$	-6350°	» » BiO ₃ H ₃ » BiCl ₃
$(\text{BiO}_3\text{H}_3, \text{HClAq})$	$+14180^\circ$	» » BiOCl.H ₂ O » BiO ₃ H ₃
$(\text{Bi}_2, \text{O}_3, 3\text{H}_2\text{O})$	137740°	} Produkt: BiO ₃ H ₃
$(\text{Bi}, \text{O}_2, \text{H}, \text{H}_2\text{O})$	103050°	

Universitäts-Laboratorium zu Kopenhagen, December 1882.

12. Rudolph Fittig und Hugo Erdmann: Synthese
des α -Naphthols.

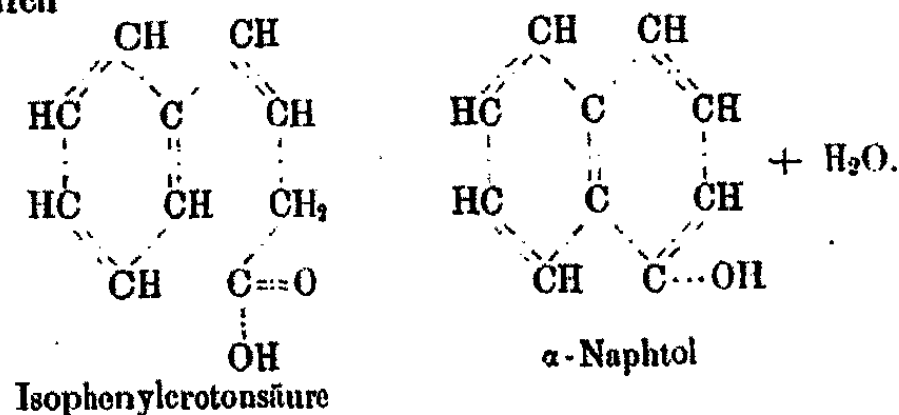
[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Strassburg.]
(Eingegangen am 6. Januar; vorlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer soeben erschienenen Abhandlung¹⁾ haben wir in einer Note bemerkt, dass die Zersetzung der Phenylparaconsäure in der Wärme, bei welcher Jayne Isophenylcrotonsäure und Phenylbutyrolacton erhielt, unter gewissen Verhältnissen in ganz anderer Weise verlaufen kann. Als wir nämlich, um uns Isophenylcrotonsäure zu anderen Versuchen darzustellen, einmal eine grössere Menge der Lactonsäure, die gut krystallisirt, oder nicht vollständig von den harzigen Nebenprodukten gereinigt war, destillirten, erhielten wir nur wenig Isophenylcrotonsäure und anstatt derselben einen gut krystallisirenden, in kohlensaurem Natrium unlöslichen Körper, der nach der Formel $C_{10}H_8O$ zusammengesetzt war, also die Elemente von 1 Molekül Wasser weniger enthielt, als die Isophenylcrotonsäure.

Die nähere Untersuchung dieses Körpers, sein Schmelzpunkt und Geruch, sein Verhalten gegen Essigsäureanhydrid und Brom, seine Reaction mit Eisenchlorid und Chlorkalk lassen nicht den geringsten Zweifel, dass er α -Naphthol ist.

Das α -Naphthol ist ein weiteres Zersetzungsprodukt der zuerst gebildeten Isophenylcrotonsäure und man kann es mit grösster Leichtigkeit aus dieser selbst darstellen. In kleiner Menge bildet es sich schon bei der Destillation dieser Säure, in grosser, wenn man die reine Säure in einem Proberöhrchen 5—10 Minuten in gelindem Sieden erhält. Die kälteren Theile der Röhre beschlagen sich dabei mit Wassertröpfchen und man braucht dann die bräunlich gefärbte Masse nur in Natronlauge aufzulösen, fremde Körper durch Filtration oder besser durch Ausschütteln mit Aether zu entfernen, darauf die alkalische Lösung mit Kohlensäure zu sättigen und dann abermals mit Aether auszuschütteln, um ansehnliche Mengen von fast vollständig reinem α -Naphthol zu erhalten.

Die Bildung des Naphthols aus der Isophenylcrotonsäure ist leicht verständlich



¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 216, 113.

Die Reaktion ist durchaus analog derjenigen, welche Baeyer von der Isophenylmethancarbonsäure zum Phenylanthranol führte.

Es kann diese sehr interessante Naphtolbildung wohl als eine Bestätigung der heute fast allgemein angenommenen Formel des Naphtalins und zugleich davon angesehen werden, dass die α -Wasserstoffatome des Naphtalins an Kohlenstoffatomen sitzen, die der Verbindungsstelle benachbart sind.

Strassburg, den 4. Januar 1883.

13. **Edmund O. von Lippmann: Ueber das Vorkommen von Coniferin in den verholzten Geweben der Zuckerrübe.**

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

Vor einigen Jahren¹⁾ habe ich nachgewiesen, dass der schon seit langem beobachtete vanilleartige Geruch und Geschmack gewisser Rübenroh Zucker durch einen Gehalt derselben an Vanillin verursacht wird, und fast zu gleicher Zeit hatte auch Scheibler²⁾ das Auftreten von Vanillin im Rohzucker beobachtet und gleichfalls dessen Identität mit dem aromatischen Prinzip der natürlichen Vanille festgestellt. Die Frage, wie die Entstehung und das Vorkommen dieses Körpers zu erklären sei, musste damals offen gelassen werden; ich glaubte in einigen, in älteren Arbeiten Stammer's erwähnten Thatsachen einen Hinweis darauf zu erblicken, dass das Vanillin bei der Scheidung des Rübensaftes durch die Einwirkung des Kalkes auf gewisse lösliche Bestandtheile des Rübenzellgewebes gebildet werde. Scheibler schreibt über diesen Punkt: »Ich vermuthete die Muttersubstanz des Vanillins (Coniferin?) namentlich im Mark der Rüben, da gerade die aus Macerations-Fabriken, also aus der Verarbeitung sehr pülpereicher Säfte hervorgehenden Zucker den Geruch nach Vanillin zeigten;« da aber Scheibler aus Rübenmark kein Vanillin zu gewinnen vermochte, wohl aber dasselbe dem mit verdünnter Schwefelsäure stark angesäuerten Rübensafte durch Aether entziehen konnte, so gab er später die obige Ansicht auf und war der Meinung, dass jene Muttersubstanz nicht in dem unlöslichen Rübenmarke, sondern unter den löslichen Nichtzuckerbestandtheilen des Saftes zu suchen sei. Die folgenden Zeilen werden zeigen, dass sowohl meine wie Scheibler's Vermuthungen Richtiges enthielten; die Muttersubstanz des Vanillins ist in der That

¹⁾ Zeitschrift des Vereins für Rübenzuckerindustrie B. 30, S. 134. — Diese Berichte XIII, 663.

²⁾ Ebd., XIII, 335.

das Coniferin und dieses tritt in der Rübe als löslicher Bestandtheil des Zellgewebes auf.

Das Coniferin, welches zuerst von Hartig, später von Kubel, sowie von Tiemann und Haarmann im Cambialsafte aller Nadelhölzer, besonders aber in dem des Fichtenholzes aufgefunden wurde, ist bekanntlich das Glycosid des Coniferylalkohols, welcher bei der Oxydation, ebenso wie das Coniferin selbst, Vanillin liefert; es besitzt die Eigenschaft, in Berührung mit Phenol und concentrirter Salzsäure, sehr rasch und im Sonnenlichte fast augenblicklich eine intensiv blaue Farbe anzunehmen, welche Erscheinung dem längst bekannten Nachweis von Phenol durch mit Salzsäure befeuchtetes Fichtenholz zu Grunde liegt. Bereits 1867 machte Wiesner in seiner »Technischen Mikroskopie« darauf aufmerksam, dass das verholzte Zellgewebe der Zuckerrübe eine ähnliche Reaction zeige; v. Höhnel¹⁾ folgerte aus der Untersuchung von über hundert Holzarten, welche sämmtlich die oben erwähnte Blaufärbung ergaben, dass das Coniferin ein constanter Begleiter der Holzsubstanz sei, und zum gleichen Schlusse kam auch Singer²⁾, welcher auch auf die wahrscheinlich allgemeine Verbreitung des Vanillins im Pflanzenreiche hinwies und die Eigenschaft desselben entdeckte, sämmtliche für verholzte Gewebe charakteristische Farbenreactionen zu zeigen. Keiner dieser Forscher hat jedoch durch Isolirung des Coniferins einen unzweifelhaften Beweis für die erwähnten Behauptungen geliefert.

Da es nun nahe lag, das Coniferin auch als Quelle des in den Produkten der Zuckerfabrikation auftretenden Vanillins zu betrachten, so war ich seit dem Erscheinen meiner zu Anfang erwähnten Arbeit fortwährend bemüht, das Vorkommen dieser Substanz in der Rübe nachzuweisen. Bei den diesbezüglichen Versuchen stiess ich jedoch auf mannigfaltige Schwierigkeiten; erst nach vielen vergeblichen Bemühungen, auf die ich hier nicht weiter eingehen will, gelang es, dieselben zu überwinden und auf dem unten beschriebenen Wege das gewünschte Ziel zu erreichen.

Als Rohmaterial diente eine stark verholzte, jedoch zuckerreiche, vollkommen reife Rübe, deren Zellgewebe die Reaction mit Phenol und Salzsäure in ganz besonderer Stärke zeigte. Etwa fünfzig Centner dieser Rübe wurden in feinste Schnitzel geschnitten und diese Schnitte in einem kupfernen Gefässe mit Rückflusskühler partienweise so lange mit absolutem Alkohol ausgekocht, bis die alkoholische Flüssigkeit keine Polarisation mehr ergab. Ein drei- bis viermaliges anderthalb-

¹⁾ Berichte der Wiener Akademie, 1877.

²⁾ Monatshefte für Chemie, B. 3, S. 395.

bis zweistündiges Kochen erwies sich zur vollständigen und sicheren Erreichung dieses Zweckes nothwendig; ein bloß zweimaliges Extrahiren genügte zwar zuweilen, lieferte aber in andern Fällen Schnitzel, die noch Zucker enthielten. Nachdem hierauf der Alkohol abgesogen war (jedes Pressen oder Quetschen ist unbedingt zu vermeiden) und die Schnitzel sich vollkommen erkaltet zeigten, wurden sie unter öfterem langsamem Umrühren zwei- bis dreimal je einen Tag mit kaltem Wasser stehen gelassen; da das Coniferin in starkem Alkohol, sowie in kaltem Wasser nur sehr wenig löslich ist, so war zu erwarten, dass es seiner Hauptmenge nach in dem nun vom weitaus grössten Theile der löslichen Stoffe befreiten Zellgewebe enthalten sein müsse, worauf auch die andauernd starke Färbung des Letzteren mit Phenol und Salzsäure hinwies. Die Schnitte wurden deshalb nunmehr mit siedendem Wasser übergossen und stark aufgekokt; da heisses Wasser das Coniferin leicht löst, so glaubte ich dasselbe ohne Schwierigkeit in den Extrakt überführen und den Fortgang der Auflösung mittels der Phenolreaktion am Zellgewebe verfolgen zu können. Merkwürdigerweise leistet aber das Coniferin dem Lösungsmittel einen sehr bedeutenden Widerstand, wie dies inzwischen auch Singer in seiner oben erwähnten Arbeit fand, und man muss nicht nur Stunden, sondern viele Tage und selbst Wochen lang kochen, bis das Zellgewebe keine oder nur mehr eine schwache Reaktion giebt. Diesen Punkt abzuwarten, erweist sich jedoch nicht als zweckmässig, weil die Schnitzel während der langen Kochdauer stark aufquellen, theilweise selbst zerfallen und an das Wasser schleimige und gummöse Substanzen abgeben, die später grosse und, falls sie in beträchtlicher Menge vorhanden sind, unüberwindliche Schwierigkeiten verursachen. Sobald sich daher obige Erscheinungen bemerkbar machen, was je nach der Natur der in Arbeit genommenen Rüben verschieden lange dauert, stellt man das Kochen ein, presst die in ein Tuch eingeschlagenen Schnitte vorsichtig aus, vereinigt die Filtrate, die vollkommen klar sein müssen und in der Regel nur schwach gefärbt sind, und kocht dieselben ein; wenn die Hauptmenge des Wassers verjagt ist, versetzt man die Lösung mit etwas Bleizucker und, falls dieser keine oder (wie zumeist) nur eine schwache Fällung liefert, das Filtrat mit Bleiessig und etwas Ammoniak, welche Reagentien das Coniferin in wässriger Lösung nicht fällen. Mittels dieser, auch von Tiemann und Haarmann bei ihren Untersuchungen angewandten Methode lässt sich die Lösung leicht reinigen und klären; es ist aber wesentlich, dass der Zusatz des Bleiessigs nur in kleinen Antheilen und mit der grössten Vorsicht geschehe, weil der anfängliche Niederschlag Gummistoffe enthält, die sich im Ueberschuss des Fällungsmittels wieder auflösen und dann nicht mehr zu entfernen sind. Eine Regel

lässt sich hierbei nicht aufstellen, doch ist es bei genauer Beobachtung nicht schwer den richtigen Punkt zu treffen. Man filtrirt, nimmt einen etwaigen kleinen Rest von Blei durch Kohlensäure weg und filtrirt abermals; giebt dieses Filtrat mit Schwefelwasserstoff noch eine Reaktion auf Blei, so enthält es organische, durch Kohlensäure nicht zerlegbare Bleisalze, und in diesem Falle ist eine weitere Reinigung nicht zu erzielen und jede fernere Arbeit fruchtlos. Andernfalls dampft man dasselbe vorsichtig zum dicken Syrup ein, wobei Färbung eintritt und der Geruch nach Vanille sich deutlich bemerkbar macht. Von diesem Syrup erhält man, auch wenn man grössere Particen Rüben in Arbeit genommen hat, nur eine ganz geringe Menge. Die eingedickte Masse, die in mehreren kleinen Schälchen wochenlang über concentrirter Schwefelsäure stand, zeigte keine Neigung zum Festwerden und färbte sich langsam aber sichtlich dunkler, während der Geruch nach Vanille stetig zunahm; als aber nach Ablauf dieser Zeit in jedes Schälchen einige Stückchen reinen, aus Fichtencambialsaft gewonnenen Coniferins eingerührt wurden, begannen sich nach Kurzem Kryställchen abzuscheiden, und es gelang eine zwar geringe aber zur näheren Untersuchung ausreichende Menge derselben rein zu gewinnen. Die durchwegs dunkel gefärbten Krystalle wurden in möglichst wenig heissem Wasser gelöst, die Lösung mit viel Aether versetzt und die ausgefällte Substanz wiederholt derselben Behandlung unterworfen; der letzte Rest der Farbstoffe lässt sich nur, mittelst Thierkohle entfernen, doch führt die Anwendung derselben einen namhaften Verlust an Material herbei. Die zuletzt aus wässriger Lösung gewonnenen Krystalle bilden weisse, sternförmig geordnete Nadeln von lebhaftem Glanze, die sämtliche Eigenschaften des Coniferins zeigten; insbesondere ergab Phenol und Salzsäure eine prachtvoll blaue, concentrirte Schwefelsäure eine intensiv rothviolette Färbung, und Eisenchlorid wirkte nicht ein. Die Krystalle schmolzen bei 180° (unkorr.) und ergaben in wasserfreiem Zustande bei der Analyse folgende Werthe:

	Berechnet für $C_{16}H_{22}O_8$	Gefunden
C	56.14	56.00 pCt.
H	6.43	6.52 >
O	37.43	37.48 >

Ursprünglich sind zwei Moleküle Krystallwasser vorhanden, die jedoch schon bei 100° sehr leicht entweichen; 0.1146 g wasserhaltige Krystalle ergaben 0.1040 g wasserfreie (berechnet: 0.1036 g). In wässriger Lösung erwies sich die Substanz linksdrehend, doch reichte die Menge derselben zu näheren Bestimmungen nicht aus.

Wenn nun nach Obigem die Möglichkeit aus dem verholzten Zellgewebe der Rübe Coniferin zu gewinnen, als erwiesen angesehen

werden darf, so ist doch hiermit die eigentliche Herkunft dieses Stoffes nicht klargelegt. Man wird kaum annehmen können, dass derselbe in grösserer Menge schon fertig gebildet im Zellgewebe enthalten sei, wenigstens wäre dann die Schwierigkeit ihn in Lösung zu bringen nicht leicht erklärlich; vielmehr scheint es, dass das Coniferin nur zum kleinsten Theile in freier Form präexistirt, seiner Hauptmenge nach aber erst während des Kochens aus einem complicirteren Stoffe (Lignin) abgespalten wird. Da jedoch das Studium dieser Frage in den Arbeitskreis Singer's eingreift, will ich auf dieselbe nicht weiter eingehen.

Für sicher halte ich jedoch, dass auch in der Zuckerrübe das Coniferin die Muttersubstanz des Vanillins ist. Bei der Saftgewinnung geht dasselbe in Lösung, und zwar jedenfalls in desto grösserer Menge, je länger und inniger die Berührung zwischen Wasser und Rübe ist, woraus sich Scheibler's Beobachtung betreffs der Zucker aus Mreccations-Fabriken leicht erklären lässt. Bei der Behandlung der Rübensäfte mit Kalk wird das Coniferin zersetzt und es spaltet sich Vanillin ab, welches vermuthlich zum Theil an Basen gebunden wird; hierauf scheint mir die Beobachtung zu deuten, dass Aether, selbst aus stark nach Vanille riechenden Rohzuckern, erst nach der Neutralisation mit einer Säure beträchtlichere Mengen Vanillin extrahirt. Aber auch beim andauernden Kochen von Coniferin-Lösungen tritt schon derselbe Zerfall ein und es wird Vanillin gebildet, dessen charakteristischer Geruch unverkennbar hervortritt, während die tieferen Zersetzungsprodukte des Traubenzuckers die Lösung dunkel färben; in der That konnte in sämmtlichen Nebenprodukten, die bei der Darstellung des Coniferins entfielen, Vanillin nachgewiesen werden, welches zumeist nur in öligen Tropfen aus der ätherischen, von der Fällung des fast reinen Coniferins herrührenden Lauge, aber auch in feinen Krystallen erhalten wurde. Es kann sein, dass ein ähnlicher Process bereits innerhalb der lebenden Zelle vor sich geht und wäre dann das Vorkommen von freiem Vanillin auch im frischen Rübensafte leicht erklärlich; diesem aber Vanillin zu entziehen ist mir wenigstens nur dann gelungen, wenn, wie dies auch Scheibler angiebt, vorher stark angesäuert wurde. Da aber in diesem Falle auch die Möglichkeit einer Zersetzung des ursprünglich vorhandenen Glykosids gegeben ist, so bleibt dieser Punkt noch weiterer Aufklärung bedürftig.

14. S. M. Losanitsch: Ueber die Einwirkung von Jod auf
Mono- und Dinitrodiphenylthiocarbamid (meta).

[Mitgetheilt in der Sitzung der serb. gelehrten Gesellschaft.]

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

Hr. Prof. A. W. Hofmann zeigte die Zersetzung des Diphenylthiocarbamids unter Einwirkung des Jods in alkoholischer Lösung¹⁾. Ich habe Mono- und Dinitrodiphenylthiocarbamid nach dieser Richtung untersucht, jedoch verläuft hierbei die Reaktion in etwas anderer Weise, indem nicht Nitrophenylsenfö, sondern dessen Verbindung mit Alkohol, Nitrophenylmonothiourethan, entsteht.

Zur heissen, alkoholischen Lösung des *m*-Dinitrodiphenylthiocarbamids (Schmp. 160°) habe ich Jod im Ueberschuss zugegeben, aus dem Reaktionsgemisch den Alkohol im Wasserdampfstrom abdestillirt und als Rückstand eine gelbe, weiche Masse und eine gelbe, wässrige Lösung erhalten. Aus der wässrigen Lösung krystallisirt nach dem Erkalten jodwasserstoffsäures Trinitrotriphenylguanidin in weissen Blättchen; aus der Mutterlauge scheidet sich auf Zusatz von Kalilauge *m*-Nitranilin (Schmp. 112°) aus. Die gelbe Masse wurde mit verdünnter wässriger Kalilauge behandelt; diese löste Nitrophenylmonothiourethan, ungelöst blieb Dinitrodiphenylcarbamid.

In ähnlicher Weise liess ich Jod auf eine alkoholische Lösung von *m*-Nitrodiphenylthiocarbamid (schmilzt bei 155°) einwirken und aus dem Reaktionsgemisch habe ich folgende Verbindungen abgeschieden: Nitranilin, Phenylsenfö, *m*-Nitrophenylmonothiourethan, *m*-Nitrotriphenylguanidin.

m-Nitrophenylmonothiourethan,



Ausser der oben erwähnten Bildungsweise entsteht es auch [neben $\text{CS}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2$] aus *m*-Nitranilin, wenn man dasselbe mit Schwefelkohlenstoff in schwach alkalischer alkoholischer Lösung längere Zeit kocht. Es krystallisirt aus Alkohol in grossen, gelben Prismen; schmilzt bei 115° und ist in Alkohol leicht, in Wasser unlöslich. Es löst sich auch in Kalilauge und wird daraus durch Säuren niederschlagen. Die Analyse bestätigt die angegebene Formel.

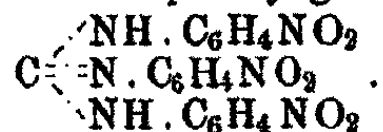
	Theorie	Versuch
C	47.79	47.55
H	4.42	4.90
N	12.39	12.77.

¹⁾ Diese Berichte II, 452.

m-Dinitrodiphenylcarbamid, $\text{CO}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2$.

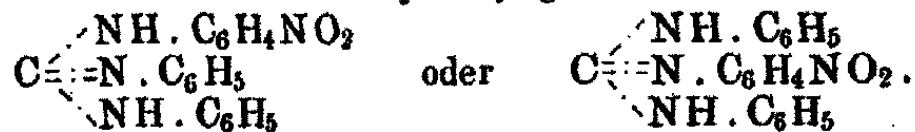
Es krystallisirt aus Alkohol in hellgelben Nadeln, schmilzt bei 233° und ist in heissem Alkohol leicht, in Wasser unlöslich. Die Stickstoffbestimmung bestätigt die Formel:

	Theorie	Versuch
N	18.54	18.49.

m-Trinitrotriphenylguanidin,

Es krystallisirt in gelben, glänzenden Blättchen, schmilzt bei 189° und löst sich in heissem Alkohol. Durch Kalilauge wird es unter Zersetzung mit rother Farbe aufgelöst. Die Analyse bestätigt die Formel.

	Theorie	Versuch
N	19.90	19.82.

m-Nitrotriphenylguanidin,

Es krystallisirt aus Alkohol in gelben Blättchen und schmilzt bei 159° . Die Analyse bestätigt die Formel.

	Theorie	Versuch
N	16.87	16.90.

Durch Entschwefelung von *m*-CS $\begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ in Gegenwart von Anilin bekam Brückner¹⁾ eine Verbindung von der ersten Formel, hat jedoch nicht den Schmelzpunkt desselben angegeben, so dass es fraglich ist, ob seine Verbindung mit der meinigen identisch oder isomer ist.

Belgrad, Chem. Laboratorium an der königl. Hochschule.

¹⁾ Diese Berichte VII, 1236.

15. S. M. Losanitsch: Ueber die Bildung des Dibromdinitromethans und Villiér'sches Tetranitroäthylenbromid.

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

Ich habe mitgetheilt, dass sich Dibromdinitromethan bildet, wenn man gewöhnliches Tribromanilin (Schmp. 119°) mit concentrirter Salpetersäure erhitzt¹⁾. Später habe ich die Beobachtung gemacht, dass das Dibromdinitromethan auch aus anderen aromatischen oder der Fettreihe angehörnden Bromiden entstehen könne, wenn man auf diese concentrirte Salpetersäure einwirken lässt. So erhält man z. B. aus Bromphenol oder Dibrom-*p*-toluidin (Schmp. 72—73°) Dibromdinitromethan, wenn man diese Verbindungen mit Salpetersäure destillirt. Aethylenbromid verwandelt sich auch theilweise in Dibromdinitromethan beim Erhitzen mit rauchender Salpetersäure.

Einige Monate später, nach der Publikation meiner Arbeit, theilte Villiér's mit, dass er aus Aethylenbromid und rauchender Salpetersäure ein Oel bekommen habe, welches mit Kalilauge die explosive Verbindung gab: $C_2(NO_2)_4Br_2 \cdot 2KOH$ ²⁾. Aus diesem Kaliumsalze glaubte er mit verdünnten Säuren Tetranitroäthylenbromid, $C_2(NO_2)_4Br_2$, ausgeschieden zu haben, und erwähnte nur: »c'est un liquide instable dont je donnerai ultérieurement les propriétés.«

Aus Aethylenbromid und rauchender Salpetersäure bekam ich ein Oel (gemengt mit unzersetztem Aethylenbromid), welches denselben Geruch hatte wie das von mir dargestellte Dibromdinitromethan. Aus diesem Oel und Kalilauge stellte ich die explosive Verbindung dar, und diese zeigte sich als identisch mit dem Kaliumderivat, $CBrK(NO_2)_2$, des Dibromdinitromethan (Brom gefunden 35.3, berechnet 35.8, die Villiér'sche Formel verlangt 33.3 pCt.). Mein und das Villiér'sche Salz explodiren gleichzeitig gegen 147—150° (Villiér's 145°). Aus diesem Kaliumsalze habe ich durch verdünnte Säuren Dibromdinitromethan ausgeschieden. Dass dabei mindestens zwei Moleküle dieses Salzes ein Molekül Dibromdinitromethan liefern, ist leicht zu ersehen. In der That bekommt man bei der Zersetzung des Kaliumsalzes eine geringe Ausbeute an Dibromdinitromethan, und gleichzeitig findet eine Gasentwicklung statt. Damit habe ich erwiesen, dass das Villiér'sche Tetranitroäthylenbromid nichts anderes ist als mein Dibromdinitromethan.

Bei dieser Gelegenheit will ich nur noch erwähnen, dass sich bei Einwirkung von Kalilauge auf Dibromdinitromethan, ausser dem Kaliumsalze, noch eine weisse, krystallinische, leicht flüchtige, kampher-

¹⁾ Diese Berichte XV, 471.

²⁾ Bull. de la soc. chim. de Paris XXXVII, 451.

artig riechende Verbindung gebildet hat, welche noch nicht weiter untersucht werden konnte.

Einige Reduktionsversuche habe ich mit Dibromdinitromethan ausgeführt, aber es ist mir nicht gelungen, ein Reduktionsprodukt zu erhalten. Ammoniumsulfid (H_2S und alkoholische Ammoniaklösung) wirkt zersetzend auf das Dibromdinitromethan unter Bildung von Ammoniumbromid. Bei der Einwirkung von Natriumamalgam bildet sich das Natriumsalz, welches nicht weiter reducirt wird. In saurer Lösung (Zn und HCl) findet keine Reduktion statt; eine schwache, grünliche Färbung zeigt sich dabei, aber die grösste Menge des angewendeten Dibromdinitromethans bleibt unverändert.

Belgrad, im November 1882. Chem. Laboratorium an der königl. Hochschule.

16. W. A. Noyes: Ueber die Oxydation der Nitrotoluole mit Ferridcyankallium.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Minnesota.]

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

Bekanntlich üben negative Atome oder Atomgruppen, welche sich in der Orthostellung gegen Kohlenwasserstoffreste im Benzolkern befinden, einen schützenden Einfluss auf diese Reste aus, wenn die Verbindungen mit Chromsäure oxydirt werden¹⁾; hingegen werden solche Reste, welche in der Meta- oder Parastellung sind, mit Chromsäure leicht oxydirt.

Scheinbar üben zuweilen negative Atome in der Orthostellung solchen Schutz gegen Oxydation mit Salpetersäure aus.

Wirkt dagegen übermangansaures Kalium in alkalischer Lösung, so wird der in Orthostellung befindliche Rest oxydirt.²⁾

Wird diese verschiedenartige Wirkung durch den besonderen Charakter jedes oxydirenden Mittels oder durch ihren alkalischen oder sauren Charakter bestimmt?

Ich stellte eine Reihe von Versuchen zur Lösung dieser Frage an und zwar durch Studiren der Wirkung eines neuen alkalischen oxydirenden Mittels, Ferridcyankallium und Aetzkali.

¹⁾ Remsen, Amer. Chem. Journ. 1879, 32. 145.

²⁾ R. Meyer und A. Baur, diese Berichte XIII, 1495.

Oxydation der Nitrotoluole.

Das Orthonitrotoluol war von Kahlbaum in Berlin bezogen. Es siedete bei 221—229° und war nicht frei von Paranitrotoluol.

50 g Ferridecyankalium und 23 g Aetzkali wurden in 200 g heissen Wassers gelöst und die Lösung in einen Kolben mit 2 g Nitrotoluol eingegossen. Darauf wurde 2 bis 3 Stunden über freier Flamme am Rückflusskühler erhitzt. Das unoxydirte Nitrotoluol wurde mit Wasserdampf verflüchtigt, der Eisenoxydniederschlag abfiltrirt, das Filtrat mit Salzsäure angesäuert und mit Aether extrahirt. Der ätherische Auszug hinterliess beim Verdunsten einen Rückstand, der aus zwei Säuren bestand.

Sie liessen sich durch ihre ungleiche Löslichkeit in Wasser und durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Baryumsalze von einander trennen.

Die schwer lösliche Säure war Paranitrobenzoësäure. Sie schmolz bei 240°. Das Baryumsalz war schwer löslich in Wasser und krystallirte in dünnen, schwach gelben Prismen. Die Analyse gab die

für die Formel $(\text{C}_6\text{H}_4\begin{matrix} \text{COO} \\ \text{NO}_2 \end{matrix})_2\text{Ba} + 5\text{H}_2\text{O}$ berechneten Zahlen:

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Ba	24.51	24.62	24.90 pCt.
5 H ₂ O	16.10	15.93	16.06 »

1 g reines Paranitrotoluol (Schmp. 53—54°) wurde auf obige Weise oxydirt. Es gab eine Säure, welche bei 240—241° schmolz. Die Analyse gab 24.48 pCt. Baryum und 16.06 pCt. Wasser.

Die zweite Säure war Orthonitrobenzoësäure. Sie war in Wasser viel leichter löslich als die erste. Die reine Säure löste sich in Kali mit intensiv gelber Farbe. Sie schmolz bei 146°. Claus und Mallmann¹⁾ geben 146.5° als den Schmelzpunkt der Orthonitrobenzoësäure an. Das Baryumsalz war sehr leicht löslich und schied sich als orangegelbe, concentrisch gruppirte Krystalle aus.

Die Analyse ergab:

Für $(\text{C}_6\text{H}_4\begin{matrix} \text{COO} \\ \text{NO}_2 \end{matrix})_2\text{Ba} + 3\text{H}_2\text{O}$			
	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Ba	26.20	26.30	26.32 pCt.
3 H ₂ O	10.33	10.69	10.64 »

Ein Theil des Salzes war nach dem Umkrystallisiren schwach orangegelb und gab 10.54 pCt. Wasser. Leider ging die Baryumbestimmung verloren.

¹⁾ Diese Berichte XI, 760.

Diese Versuche beweisen, dass Ortho- und Paranitrotoluol auf dieselbe Weise durch Ferridcyankalium wie durch übermangansaures Kalium in alkalischer Lösung oxydirt werden.

Die Arbeit wird durch Studiren der Bromtoluole fortgesetzt.

Minneapolis, Ver. St. v. Nord-Amerika, den 20. December 1882.

17. C. Liebermann: Nachtrag zu der Mittheilung über die Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf Dinitroanthrachinon.

(Eingegangen am 9. Januar.)

In der erwähnten Mittheilung (diese Berichte XV, S. 1801) habe ich vor Kurzem gemeinschaftlich mit Hrn. Hagen die Natur und Entstehungsart der Reactionsproducte von concentrirter Schwefelsäure auf Binitroanthrachinon genauer besprochen, zugleich aber auch angeführt, dass, da zur Gewinnung grösserer Mengen des Farbstoffs beträchtliche Quantitäten Dinitroanthrachinon erforderlich waren, letzteres aus diesem Grunde nicht völlig rein, d. h. frei von Mononitroanthrachinonen und isomeren Binitroanthrachinonen zur Anwendung gelangen konnte, zumal bisher scharfe Trennungsmethoden für diese durch ihre Schwerlöslichkeit noch besonders schlecht trennbaren Verbindungen fehlen. Bei Fortsetzung der Untersuchung, welche sich auch auf die Nitrirung des Anthrachinons richten musste, hat sich nun gezeigt, dass in concentrirter Schwefelsäure gelöstes Anthrachinon bei weitem schwerer, als bisher angenommen, in Binitroanthrachinon übergeht, und von schwächerer Salpetersäure sogar grossentheils in Mononitroverbindungen verwandelt wird. Letzteres ist z. B. der Fall, wenn 1 Theil Anthrachinon in 6 Theilen concentrirter Schwefelsäure mit 2 Theilen Salpetersäure von 1.22 specifischem Gewichte etwa 1 Stunde auf 100° erwärmt wird. Auch unter den von uns bei der Darstellung unseres Rohmaterials zuletzt eingehaltenen Bedingungen (2—3ständiges Erhitzen mit obigem Nitrirungsgemisch auf 150° C.) enthält das Product neben dem Binitroanthrachinon noch recht beträchtliche Mengen Mononitroanthrachinon. Es ist daher nicht ausgeschlossen, dass die durch concentrirte Schwefelsäure aus diesem Material erzeugten Farbstoffe zum Theil vom Mononitroanthrachinon abstammen, und dass sich damit vielleicht die Differenzen in der Zusammensetzung zwischen unseren Verbindungen und der von Böttger und Petersen analysirten erklären. Um letzteres genauer festzustellen, habe ich Hrn. Lifschütz zu einer Untersuchung in dieser Richtung veranlasst. Das Dinitroanthrachinon wurde hierbei

genau nach der von Böttger und Petersen gegebenen Vorschrift¹⁾ dargestellt. Obwohl hierbei in der That hauptsächlich Binitroanthrachinon entsteht, — ich selbst habe letzteres früher²⁾ in fast gleicher Weise hergestellt, — so ist doch auch dieses Product keineswegs einheitlich, vielmehr scheinen nebeneinander mehrere sehr schwer trennbare Verbindungen zu entstehen. Ohne diese vorläufig weiter zu trennen, — da dies auch Böttger und Petersen nicht gethan haben, — wurde das so erhaltene Binitroanthrachinon mit concentrirter Schwefelsäure auf 200° erhitzt. Alle von Hagen und mir beobachteten Erscheinungen wurden auch diesmal von Hrn. Lifschütz beobachtet. Die erhaltenen Farbstoffe waren nicht einheitlich, ein Theil blieb beim Auskochen mit Barytwasser ungelöst zurück, ein Theil war nur in heissem, ein anderer schon in kaltem Barytwasser löslich. Der in der Kälte in Barytwasser lösliche Farbstoff wurde mit Salzsäure ausgefällt und viermal aus Alkohol umkrystallisirt. Er krystallisirt weit weniger gut, als der von Hagen und mir untersuchte, und konnte nur in ziemlich undeutlichen kleinen Nadeln erhalten werden. Die Analyse ergab:

	Gefunden		Gefunden						pCt.
	Lifschütz		Böttger und Petersen						
C	62.79	63.22	62.30	62.61	61.17	—	—	—	—
H	4.45	4.40	3.65	3.59	3.10	—	—	—	»
N	8.81	—	—	—	—	11.16	10.65	9.53	»

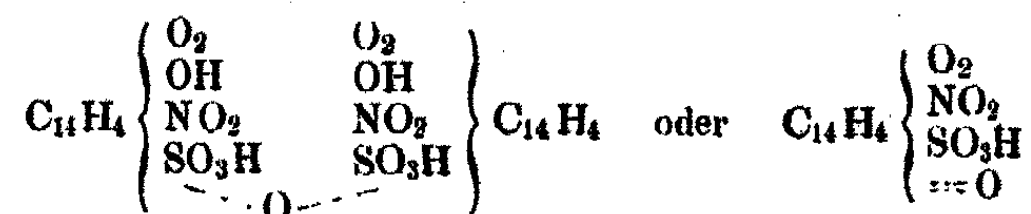
Wie die Zusammenstellung zeigt, kommen diese Zahlen denjenigen von Böttger und Petersen allerdings viel näher, als dies bei den von Hagen und mir für unsere Verbindung erhaltenen der Fall war. Zu einer unzweifelhaft reinen und einheitlichen Verbindung, aus der sich die Formel mit Sicherheit ableiten liesse, ist Hr. Lifschütz indess nicht gekommen, und dies wird wohl auch erst dann möglich sein, wenn man von einem ganz einheitlichen Binitroanthrachinon auszugehen vermag. Hierzu dürfte sich nach Beendigung der von Dr. H. Römer in meinem Laboratorium begonnenen Untersuchung über die Nitrirung des Anthrachinons und des Methylantrachinons, dessen Nitroproducte leichter rein darzustellen sind und sich gegen concentrirte Schwefelsäure ganz wie die des Anthrachinons verhalten, bald Gelegenheit finden.

Noch möchte ich mir erlauben, zu der Mittheilung von Claus und Engelsing (diese Berichte XV, 1521) über die Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf α -Nitroanthrachinonsulfosäure einige Worte zu bemerken. Nach Claus und Engelsing entstehen hierbei nämlich zwei durch ihre Färbungen unterschiedene Verbindungen. Die

¹⁾ Annalen der Chemie Bd. 160, S. 147.

²⁾ Diese Berichte IV, 230.

eine, blauviolette, welche sie Aetheroxynitroanthrachinonsulfosäure nennen, soll die Formel

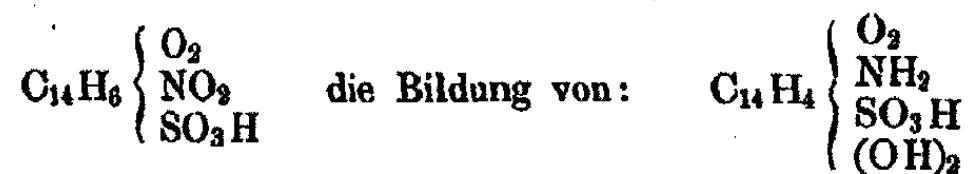


besitzen, die andere, rothe, soll eine Aetherschwefelsäure der ersteren von der Zusammensetzung:



sein. Nach Claus' eigenen Angaben lassen sich diese Verbindungen nicht rein darstellen; die letztere Verbindung konnte sogar nicht einmal analysirt werden. Auf eine Kritik der nicht analysirten rothen Verbindung gehe ich deshalb gar nicht ein; dagegen beabsichtige ich durch das Folgende zu zeigen, dass auch für die analysirte blaue Verbindung Claus' Formeln keineswegs sicher begründet sind, und dass nicht allein eine einfachere, sondern auch eine solche Formel wenigstens möglich ist, welche die Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf Nitroanthrachinonsulfosäure der auf Nitroanthrachinon stattfindenden ganz analog erscheinen lässt.

Die Wirkung der concentrirten Schwefelsäure auf Nitroanthrachinon besteht nach meiner Mittheilung (diese Berichte XV, 1806) darin, dass die Nitrogruppen sich zu Amidgruppen reduciren, indem der Kern sich gleichzeitig hydroxyliert; vielleicht werden auch gelegentlich noch Amidgruppen durch Hydroxyl ersetzt. Unter diesen Bedingungen sollte aus:



Nitroanthrachinonsulfosäure

Dioxyamidoanthrachinonsulfosäure

erwartet werden. Trotzdem diese Formel von den von Claus angenommenen gänzlich verschieden ist, stimmen dennoch die von Claus gefundenen Analysenzahlen zu derselben mindestens ebensogut, wie zu den von ihm berechneten; wenigstens sind die Analysenfehler nicht grösser als sie Claus selbst für seine Formeln zulässt.

	Berechnet nach Claus' Formeln	Gefunden Claus	Berechnet Liebermann
C	47.1 oder 48.4	48.7	50.1 pCt.
H	1.4 » 1.5	2.4	2.7 »
N	3.9 » 4.0	4.7	4.2 »

Für das Baryumsalz stimmen die von meiner Formel geforderten Zahlen mit den von Claus gefundenen Werthen gut überein.

	Berechnet nach Claus' Formel	Gefunden Claus	Berechnet Liebermann
Ba	16.2 oder 16.5	16.7; 16.7; 16.9	17.0 pCt.
S	7.6 » 7.7	7.8; 7.7; 7.3	7.9 »

Andere analytische Daten liegen nicht vor. Dagegen hat Claus seine blaue Verbindung durch Erwärmen mit Alkalien in eine Substanz übergeführt, die er als Dioxynitroanthrachinonsulfosäure betrachtet. Wäre die Richtigkeit dieser Auffassung für letztere Verbindung bewiesen, so könnte meine obige Formel dem blauen Körper nicht zukommen, da nicht wohl anzunehmen ist, dass aus einer Amidverbindung beim Erwärmen mit Alkali die entsprechende Nitroverbindung entsteht. Eine Verbindung der von mir vorgeschlagenen Formel sollte durch Alkalien vielmehr einfach in ihr Alkalisalz übergehen. Claus' Dioxynitroanthrachinonsulfosäure könnte nun durch die zahlreichen Analysen, welche Claus von ihr ausgeführt hat, als sicher festgestellt erscheinen, ist es aber bei genauerer Betrachtung keineswegs. Wie sehr man bei derartigen polyatomen Verbindungen auch die Analysenzahlen auf ihren wahren Werth controliren muss, ergibt sich vielleicht aus diesem Beispiel besonders deutlich. Claus giebt allerdings an, die freie Sulfosäure analysirt zu haben, ohne indessen zu erwähnen, wie sie aus ihren Salzen darstellbar sei. Sollte er sie aus ihrem Alkalisalz einfach durch Zusatz von Mineralsäuren u. s. w. frei gemacht haben, so liegt, dem Verhalten der anthrachinonsulfosauren Salze nach, welche selbst von starker Salpetersäure nicht zerlegt werden, die Gefahr wenigstens sehr nahe, dass er schliesslich nicht die freie Säure, sondern deren Alkalisalz in Händen hatte. Der Gehalt solcher Salze an Alkali ist zufolge ihres hohen Moleculargewichts ziemlich gering ($C_{14}H_8NSO_7Na$ enthält 6.4 pCt. Na). Claus giebt nun nicht an, ob er auf Asche geprüft habe, der geringe Gehalt an solcher konnte aber auch bei stattgehabter Vorprüfung leicht für eine blosse Verunreinigung der nach Claus schwer zu reinigenden Substanz gehalten werden. Das Natriumsalz der von mir erwarteten Dioxyamidoanthrachinonsulfosäure würde nun — abgesehen von dem nicht festgestellten Aschengehalt — für die übrigen Elemente Zahlen verlangen, welche mit Claus' Analysen ebensogut stimmen, wie jene der von ihm aufgestellten Formel, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	Berechnet Claus für $C_{14}H_7NSO_9$	Gefunden Claus	Berechnet Liebermann für $C_{14}H_8NSO_7Na$
C	46.0	46.5; 46.4; 46.0	47.1 pCt.
H	1.9	2.5; 2.4; 2.1	2.2 »
N	3.8	4.3; 3.8; —	3.9 »
S	8.7	8.6; — —	8.9 »

Ausserdem sprechen auch die von Claus angegebenen äusseren Kennzeichen seiner Verbindung (rothrothes Pulver mit grünlichem Metallreflex) dafür, dass dieselbe zu den Amidouanthrachinonderivaten gehöre, und dass demnach die Wirkung der concentrirten Schwefelsäure auf Nitroanthrachinonsulfosäure analog derjenigen auf Nitroanthrachinone verläuft.

18. O. Hesse: Zur Geschichte der Cuprearinden.

(Eingegangen am 9. Januar.)

Vor längerer Zeit habe ich in diesen Berichten IV, 818, darauf hingewiesen, dass eine falsche Chinarinde, welche damals wiederholt in den Handel kam, wirklich Chinaalkaloide enthalte und an einem andern Orte,¹⁾ dass durch diese Thatsache der von J. E. Howard noch kurz vorher (1869) bekräftigte sogenannte Erfahrungssatz, nach welchem ein solcher Gehalt nur den echten Chinarinden zukomme, hinfällig werde. Da jene Rinde unser Interesse neuerdings mehrfach in Anspruch nahm, so mag es mir gestattet sein, wenn ich auf dieselbe nochmals zurückkomme.

Bekanntlich nannte ich diese Rinde 1871 in Uebereinstimmung mit Flückiger, dem ich eine Probe davon gegeben hatte, *China cuprea*. Volle sieben Jahre später bemerkte man diese Rinde nicht mehr im Handel; erst im Mai 1879 tauchte dieselbe wieder in London auf. Von nun ab begegnen wir ihr öfter in dem fraglichen Verkehr und schliesslich in solch' colossalen Mengen, dass sie den betreffenden Markt ganz wesentlich beeinflusste.

Der Grund dieser umfangreichen Importation ist darin zu suchen, dass man in den Wäldern der Berge, östlich von Bucaramanga, im columbischen Staate Santander, den Baum, welcher unsere *China cuprea* liefert, in grosser Anzahl entdeckt hatte und nun mit Hilfe von etwa 1700 Arbeitern diese Entdeckung möglichst rasch auszunutzen suchte. Zwar sind heute diese Quellen nahezu versiecht, allein weitere Nachforschungen ergaben, dass fraglicher Baum noch in grosser Menge, in südlicher Richtung von Bucaramanga, insbesondere bei Tolima angetroffen werde, so dass fragliche Importation noch längere Zeit anhalten dürfte.

Trotz der in Hülle und Fülle in den Handel gelangenden *China cuprea* blieb uns gleichwohl der betreffende Baum in botanischer Be-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 166, 218.

ziehung lange unbekannt. Zwar nannten Einige diese Pflanzenspecies *Cinchona cuprea*, allein schon ein Blick mittelst des Mikroskopes auf den Zellenbau dieser Rinde würde ihnen genügt haben, diesen Irrthum klar zu legen. Erst Triana gelang es in *Remijia pedunculata* den Baum zu ermitteln, der die *China cuprea* liefert.

Freilich ist dieser Nachweis nicht über allem Zweifel erhaben, insofern sich derselbe nur auf die Rinde aus den südlicheren Distrikten, auf Proben bei Susumuco, Villavicencio, Papamene und an den Ufern des Guavire u. s. w. gesammelt, erstreckte, nicht auf die von Bucaramanga und die originale Rinde. Ich habe deshalb diese Rinden nachträglich unter dem Mikroskop mit einander verglichen, wobei als Repräsentant der Rinde aus den südlicheren Distrikten eine solche von Tolima diente, und kann beifügen, dass diese Rinden bezüglich des anatomischen Baues befriedigend mit einander übereinstimmen; ich glaube daher, dass ihre sonstigen Unterschiede z. B. in der Farbe und im Gehalt von Alkaloiden nicht gegen die Annahme sprechen, dass die verschiedenen Chinin enthaltenden Cuprearinden von ein und derselben Pflanzenspecies, von *Remijia pedunculata*, abstammen, die beiläufig bemerkt Triana und Karsten zwischen Susumuco und Villavicencio entdeckten.

Bemerkenswerth ist, dass gegenwärtig diese Rinden bezüglich der Farbe von der originalen Rinde, welche ausgesprochen kupferroth gefärbt ist, mehr oder weniger abweichen. Diese Differenz mag jedoch dadurch bedingt sein, dass man in der Folge beim Einsammeln der Rinde auf ihre äussere Erscheinung weniger Rücksicht nahm wie früher. Auch scheinen klimatische Verhältnisse von Einfluss auf die Farbe unserer Cuprearinde zu sein.

Bezüglich des Alkaloidgehaltes dieser Rinde zeigte ich 1871, dass dieselbe Chinin, Conchinin, Cinchonin und amorphe Basen in wechselnden Mengen enthalte, dagegen kein Cinchonidin und Pariein. Das gleiche Resultat ist später bei jeder echten Cuprearinde erzielt worden. Nachträglich habe ich aber beizufügen, dass wenn man das aus dieser Rinde erhaltene Chinin, Conchinin und Cinchonin in saurer Lösung mit Kaliumpermanganat zersetzt, dann kleine Mengen der betreffenden Hydrobasen (Hydrochinin, Hydroconchinin und Hydrocinchonin) erhalten werden. Ferner erhält man sehr kleine Mengen Cincholin, wenn man die oben erwähnte amorphe Partie mit Wasser kocht. Nach Beseitigung des Cincholins bleibt als Rückstand Diconchinin, $C_{40}H_{46}N_4O_3$, das aus der fraglichen Remijiarinde ganz besonders leicht rein dargestellt werden kann, weil diese kein Dicinchonin, Chinamin und Conchinamin enthält, welche Basen die Darstellung des Diconchinins aus den Cinchonarinden erheblich erschweren.

Die Salze dieses interessanten Alkaloïdes¹⁾ besitzen indess zur chemischen Untersuchung derselben wenig einladende Eigenschaften, ausgenommen das saure Platinsalz, $C_{40}H_{46}N_4O_3, 2PtCl_6H_2 + 4H_2O$, welches ein schön gelbes, dichtes Pulver bildet.

Wie oben angegeben, so wurde von mir bei der Untersuchung von echten Cuprearinden niemals Cinchonidin (und ich kann heute ergänzend beifügen: auch niemals Homocinchonidin) gefunden. Inzwischen (Herbst 1880) beobachtete einer meiner Mitarbeiter, Hr. J. A. Tod, eine eigenthümliche Krystallisation, wenn er das aus einigen Cuprearinden erhaltene Chininsalz der Liebig'schen Chininprobe unterwarf. Ueber ein Jahr später signalisirten gleichzeitig D. Howard und Hodgkin, Paul und Cownley, sowie G. Whiffen das Vorkommen eines neuen Alkaloïds in den fraglichen Rinden, während bald darauf C. H. Wood und E. L. Barret das Vorkommen desselben in Abrede stellten und es für eine Verbindung von Chinin und Conchinin zu gleichen Theilen erklärten.

Später bin ich für die Existenz dieses von Howard und Hodgkin Homochinin genannten Alkaloïdes eingetreten und möchte nur noch beifügen, dass eine Probe von dem neuen Alkaloïd, welche ich Hrn. Dr. Paul verdanke und die von seiner gemeinschaftlich mit Cownley geführten Untersuchung herrührt, keine Spur von Conchinin enthielt und in jeder Weise mit dem von Hrn. Tod im Laufe der Zeit gesammelten Alkaloïd übereinstimmte. Andererseits habe ich mich aber vergeblich bemüht, eine Verbindung von Chinin und Conchinin, beide aus Cuprearinde absolut rein dargestellt, nach der Vorschrift von Wood und Barret darzustellen.

Nach diesen Erörterungen möchte ich anführen, dass unter dem Namen *China cuprea* eine Zeit lang auch die alkaloïdfreie Rinde von *Buena magnifolia* im Handel figurirte. In der That, diese Buenarinde hat grosse Aehnlichkeit mit der fraglichen Remijiarinde, namentlich wenn letztere von alten Bäumen stammt. Diese Verwechslung scheint sogar früher (vor 22 Jahren) in entgegengesetzter Richtung stattgefunden zu haben d. h. es wurde die Remijiarinde für *China nova* (oder Buenarinde) angesprochen.

Eine andere Cuprearinde, welche ebenfalls wie die vorige, aus Santander stammt, bemerkte Arnaud. Diese Rinde ist jedoch härter und specifisch schwerer als die Rinde von *Remijia pedunculata*; ihre Zellen sind zum Theil mit einer rothen harzigen Masse erfüllt, wodurch ihr Bruch hornartig wird. Triana leitet diese Rinde von

¹⁾ Interessant deshalb, weil der Chinolog Kerner es im Archiv für Pharmacie mit »Geheimmitteln und Schnäpsen« vergleicht. Meines Wissens hatte bisher kein Alkaloid eine ähnliche Vergleichung zu bestehen.

Remijia Pardiana ab, welche Species Purdie in den Wäldern von Antiopia (Columbien) auffand. Arnaud zeigte, dass diese Rinde ausser 0.8—1 pCt. Cinchonin noch eine besondere Base, das Cinchonamin, enthält. Letzteres Alkaloid findet sich nach meinen Beobachtungen in den Rinden von *Remijia pedunculata* nicht vor.

Im Pharm. J. Trans, (3) 12, 517 habe ich auf eine weitere Cuprearinde hingewiesen. Dieselbe traf 1881 wiederholt in bisweilen mehrere Tausend Kilogramm umfassenden Posten in London und Paris ein, doch scheint sie wenig Interesse für sich erweckt zu haben und ist daher wohl gegenwärtig aus dem bezüglichen Verkehr verschwunden. Diese Rinde ist sehr dünn, innen meist blassroth, aussen grau. Unter dem Mikroskop erkennt man, dass die langgestreckten, mit gelblicher Harzmasse erfüllten Bastzellen strahlenartig das Parenchymgewebe durchsetzen.

In der citirten vorläufigen Mittheilung, die sich auf die Alkaloidmenge basirte, welche ich aus etwa 100 kg Rinde erhalten hatte, wurde angegeben, dass diese Rinde ausser Cinchonin und einem neuen Alkaloid grosse Mengen Aricin und Cusconin enthalte.

Was zunächst das angedeutete neue Alkaloid betrifft, so habe ich dasselbe schon in diesen Berichten XV, 855, kurz unter dem Namen Hydrocinchonin erwähnt und bin heute der Ansicht, dass dasselbe mit dem von Caventou und Willm entdeckten Hydrocinchonin identisch ist; nur würden dann einige ältere Angaben über Hydrocinchonin, insbesondere die von Skraup, nicht korrekt sein. Ich werde darauf in meiner ausführlichen Mittheilung über Hydrocinchonin zurückkommen.

Was ferner die für Cusconin angesprochene Base unserer Rinde betrifft, welche den Hauptantheil des bezüglichen Alkaloidgehaltes ausmacht, so zeigt dieselbe zwar das gleiche Verhalten gegen Säuren, Basen u. s. w. wie das Cusconin, auch giebt sie in salzsaurer Lösung mit Platinchlorid ein Platinsalz, das die gleichen Eigenschaften und die gleiche Zusammensetzung also $(C_{23}H_{26}N_2O_4)_2, PtCl_6H_2 + 5H_2O$ hat wie das Cusconinplatinsalz und besitzt die pure Base, wenn entwässert, die gleiche Zusammensetzung und Formel wie das Cusconin, dagegen unterscheidet sich dieses Alkaloid, das ich Concusconin nennen will, in folgenden Punkten vom wirklichen Cusconin:

- 1) es schmilzt wasserfrei bei $144^{\circ} C.$ (Cusconin bei 110°);
- 2) krystallisirt aus Alkohol mit 1 Molekül Krystallwasser (Cusconin mit $2H_2O$);
- 3) löst sich schwerer in kaltem Alkohol als das Cusconin;
- 4) lenkt die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts ab (Cusconin nach links; bei $p = 2, t = 15, 97$ procentigen Alkohol ist für Concusconin $(\alpha)_D = + 36.8^{\circ}$, für Cusconin $(\alpha)_D = - 54.3^{\circ}$).

Das Concusconin steht somit in denselben Beziehungen zu dem Cusconin, wie das Conchinin zu dem Chinin.

Bezüglich der anderen für Aricin gehaltenen Base, die aus der in Rede stehenden Rinde in derselben Art und Weise dargestellt worden war wie das Aricin aus der Cuscorinde und welche im allgemeinen die gleichen Eigenschaften besitzt wie das Aricin, hat die eingehendere Untersuchung derselben ebenfalls eine Berichtigung ergeben. Zwar hat sich meine frühere Schmelzpunktbestimmung, welche -184° C. (Aricin 188°) ergab, als richtig erwiesen, dagegen ergab sich, dass diese Base nach rechts (Aricin ist linksdrehend) dreht, so zwar, dass bei $p = 2$, $t = 15$ in 97 procentigem Alkohol $(\alpha)_D = +121,1^{\circ}$ beträgt. Aber auch ihre Zusammensetzung ist eine andere, nämlich $C_{19}H_{24}N_2O$. Diese Base bläut in alkoholischer Lösung rothes Lackmuspapier und neutralisirt die Säuren vollständig. In saurer schwefelsaurer Lösung giebt dieselbe weder Fluorescenz, noch mit Chlor und überschüssigem Ammoniak grüne Färbung. Mit Platinchlorid giebt die salzsaure Lösung einen gelben flockigen Niederschlag $(C_{19}H_{24}N_2O)_2, PtCl_6H_2$, mit Goldchlorid einen rothbraunen Niederschlag. Das neutrale Sulfat krystallisirt aus Alkohol in derben, farblosen, nach $(C_{19}H_{24}N_2O)_2, SO_4H_2$ zusammengesetzten Prismen, welche sich schwer in Alkohol, leicht in Wasser lösen. Wird letztere Lösung langsam verdunstet, so scheidet sich etwas Alkaloïd ab und bleibt im weiteren ein amorpher Rückstand. Bei $p = 2$, $t = 15$ und Wasser ist $(\alpha)_D = +36,8^{\circ}$, und wenn als Lösungsmittel Wasser $+ 2$ Moleküle SO_4H_2 dient $(\alpha)_D = +35,7^{\circ}$.

Das fragliche Alkaloïd wird in saurer Lösung durch Kaliumpermanganat oxydirt; es unterscheidet sich daher in dieser Beziehung von seinen Isomeren, dem Hydrocinchonin und Hydrocinchonidin. Dagegen stimmt es befriedigend mit Arnaud's Cinchonamin überein. Die kleinen Differenzen, welche die beiderseitigen Beobachtungen ergeben haben, darf ich wohl darauf zurückführen, dass ich mit Material von vollendeter Reinheit arbeitete.

Ausser diesen Alkaloïden enthält die fragliche Cuprearinde noch ein weiteres Alkaloïd, das dem Cusconidin entspricht und ich daher Concusconidin nenne. Dasselbe ist nach $C_{23}H_{26}N_2O_4$ zusammengesetzt, ist ein amorphes, gelblich weisses, bei 124° schmelzendes Pulver, und giebt mit Schwefelsäure ein Salz, das sich aus kochendem Wasser gallertartig abscheidet. Indess verwandelt sich diese Masse bald in zarte Nadeln. Auch die übrigen Salze, so weit dieselben bis jetzt untersucht werden konnten, krystallisiren. Das Platinsalz $(C_{23}H_{26}N_2O_4)_2, PtCl_6H_2 + 5H_2O$ ist jedoch ein amorpher, flockiger Niederschlag. Das Concusconidin polarisirt sehr schwach nach rechts.

Mit dem Concusconidin scheint indess die Zahl der Alkaloïde unserer Cuprearinde noch nicht abgeschlossen zu sein. Da mir die Firma Friedr. Jobst in Stuttgart über 100 kg von fraglicher Rinde gütigst zur Untersuchung überlassen hat, so hoffe ich diese Frage erledigen zu können. Auch gedenke ich mich mit der Untersuchung des Concusconins, Concusconidins und Cinchonamins weiter zu befassen.

19. H. Weiske: Ueber das Vorkommen von grossen Magnesiumammoniumphosphatkrystallen im Menschenharn.

(Eingegangen am 10. Januar.)

In Bd. XV dieser Berichte S. 37 theilt Hr. Schwanert mit, dass er in einem Harn, der circa 100 Jahre lang in einer verstöpselten Flasche aufbewahrt worden war, drei grössere, durchscheinende, monokline Krystalle aufgefunden habe, welche sich bei der chemischen Untersuchung als Magnesiumammoniumphosphat erwiesen. Der grösste dieser Krystalle war 8 mm lang.

Eine Abscheidung derartig grosser, gut ausgebildeter Krystalle von Magnesiumammoniumphosphat hatte ich vor einiger Zeit Gelegenheit, gleichfalls zu beobachten; jedoch war in diesem Falle die Bildung der Krystalle schon nach verhältnissmässig kurzer Zeit erfolgt. Der betreffende Harn war stark sauer, von dunkelgelber Farbe und setzte einige Zeit nach dem Entleeren aus der Blase reichlich ein Sediment von eiterähnlichem Aussehen ab, welches sich bei näherer Untersuchung als Ammoniumurat erwies. Nach zweimonatlichem Stehen dieses Harns in einem mit Papier bedeckten Becherglas hatte sich an der Oberfläche desselben in bekannter Weise eine dicke Pilzhaut mit vielen Krystallen durchsetzt gebildet. Mehrere dieser Krystalle ragten aus der Pilzhaut weit hervor und besaßen eine Länge bis zu 7 mm. Der trübe, dunkelgefärbte Harn roch deutlich nach Ammoniak und reagirte stark alkalisch. Am Boden und an den Wandungen des Becherglases fanden sich neben zahlreichen kleineren Krystallen vier grössere vor, deren einer 9 mm lang war. Einige dieser wasserhellen Krystalle wurden zur Untersuchung verwendet, wobei sich ergab, dass sie sich in Wasser nicht lösten und beim Kochen weisslich, und an der Oberfläche perlmutterglänzend wurden. In Essigsäure und Mineralsäuren lösten sie sich; die Lösungen entwickelten, mit Natronlauge erwärmt, reichlich Ammoniak; gaben mit Ammoniummolybdat versetzt, einen starken Niederschlag von Ammoniumphosphormolybdat, resp. mit Ammoniak übersättigt, einen weissen

krystallinischen Niederschlag u. s. w.; diese Krystalle erwiesen sich mithin als aus Magnesiumammoniumphosphat bestehend.

Der betreffende Harn, welcher noch starke Phosphorsäurereaktion gab, wurde nach dem Filtriren noch vier Monate stehen gelassen, ohne dass jedoch hierbei eine weitere Abscheidung von Magnesiumammoniumphosphatkrystallen erfolgte.

Breslau, 8. Januar 1883.

20. **G. L. Ciamician und M. Dennstedt: Einwirkung des Chlorcyans auf die Kaliumverbindung des Pyrrols.**

(Eingegangen am 11. Januar.)

Um das gasförmige Chloreyan auf Pyrrolkalium einwirken zu lassen, haben wir vermittelst einer Saugpumpe das wohlgetrocknete Gas durch einen Ballon streichen lassen, in welchem die Kaliumverbindung möglichst fein gepulvert in absolutem Aether suspendirt war. Die Flüssigkeit erwärmt sich, so dass Kühlen mit kaltem Wasser nothwendig wird. Man setzt das Einleiten des Gases fort bis der Aether den durchdringenden Geruch des Chlorgases angenommen hat, filtrirt sodann die gelbbraun gefärbte Flüssigkeit vom gebildeten Chlorkalium ab und destillirt den Aether auf dem Wasserbade.

Der Destillationsrückstand ist eine braun gefärbte Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch. Sie wurde der fraktionirten Destillation unterworfen. Nachdem zunächst die letzten Spuren Aether übergegangen waren, stieg die Temperatur auf 130°. Die Temperatur hob sich ohne einen besonderen Siedepunkt erkennen zu lassen bis auf 210°. Wir haben die verschiedenen Fraktionen wiederholt einer sorgfältigen Fraktionirung unterworfen, ohne dass es uns gelungen wäre eine Substanz von constantem Siedepunkt zu gewinnen. Wir beobachteten stets, dass der kleine im Destillationsgefäss zurückbleibende Rückstand sich beim Erkalten in eine feste krystallinische Masse verwandelte.

Es war vorauszusehn und der Versuch hat es bestätigt, dass bei der Analyse der einzelnen Fraktionen keine Zahlen erhalten werden würden, aus welchen sich eine Formel hätte berechnen lassen.

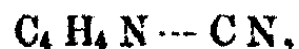
Die Fraktionen, welche um 130° siedeten, enthielten einen grossen Theil des bei der Reaktion regenerirten Pyrrols; alle Fraktionen jedoch der Einwirkung der Luft und des Lichtes ausgesetzt, nahmen in kurzer Zeit eine gelbbraune Farbe an.

Behandelt man diese Flüssigkeiten mit Silbernitrat, sei es in wässriger oder alkoholischer Lösung, so erhält man krystallinische

Niederschläge, welche sich jedoch auch nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Alkohol, selbst bei Anwendung grösster Sorgfalt ausserordentlich leicht im Licht zersetzen. Diesem Umstande ist es wohl zuzuschreiben, dass auch diese Substanzen bei der Analyse keine einer Formel genügenden Zahlen lieferten. *

Die unter diesen Umständen bei Seite gestellten Substanzen hatten sich im Verlauf der Sommerferien zum grössten Theil in eine krystallisirte Masse verwandelt. Die Krystalle jeder einzelnen Fraktion wurden von der Flüssigkeit abfiltrirt und mit kaltem Alkohol, in welchem sie nahezu unlöslich sind, gewaschen. Auf diese Weise erhielten wir eine Reihe von Fraktionen entsprechend den einzelnen Fraktionen des Liquidums; es waren lange, dünne, weisse Nadeln, welche sich alsbald durch denselben Schmelzpunkt als identisch erwiesen.

Die einzelnen Fraktionen wurden deshalb vereinigt und wiederholt aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Die so gereinigte Substanz zeigt den Schmelzpunkt 210°. Die Analysen gaben Zahlen, welche der Formel



d. h. derjenigen eines Cyanpyrrols oder Tetrocyanamids entsprechen:

I. 0.2973 g Substanz gaben 0.7099 g Kohlensäure und 0.1262 g Wasser.,

II. 0.1197 g Substanz entwickelten 32.5 ccm Stickstoff, gemessen bei 19° und einem Druck von 746.5 mm.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_3H_4N_2$
	I.	II.	
C	65.12	—	65.22 pCt.
H	4.72	—	4.35 »
N	—	30.62	30.42 »
	100.46		99.99 pCt.

Trägt man jedoch der Art und Weise Rechnung, in welcher die beschriebene Substanz erhalten wurde, zieht man ferner den hohen Schmelzpunkt in Betracht, so erscheint es sehr wahrscheinlich, dass dieselbe ein Polymeres von $C_3H_4N_2$ ist. Wir glauben der Wahrheit näher zu kommen, wenn wir für sie die dreifache Formel $3[C_3H_4N_2]$ annehmen und sie also als ein Tetrocyanuramid oder Tetro-melamin auffassen.

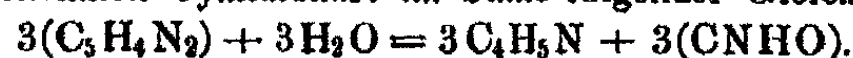
Eine Bestimmung der Dampfdichte ergab kein Resultat, weil sich die Substanz, obgleich sublimirbar, nicht ohne theilweise Zersetzung verflüchtigt.

Das Tetrocyanamid, wir wollen es kurz so nennen, ist unlöslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem und wenig löslich in siedendem Alkohol. Aus dem letzteren Lösungsmittel erhält man es in Form

dünnen Nadeln, welche wie Glaswolle oder Watte erscheinen und sich ausserordentlich schwer pulverisiren lassen.

Es verflüchtigt sich unter Zersetzung oberhalb 300°. Salzsäure und verdünnte Salpetersäure greifen es nicht an, es bleibt sogar unverändert, wenn man die alkoholische Lösung mit Chlorwasserstoffsäure kocht. Beim Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure nimmt es eine rothbraune Farbe an, welche beim Erwärmen in schwarz übergeht.

Von wässriger Kalilösung wird es weder angegriffen noch gelöst; beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung erhält man Pyrrol und wahrscheinlich Cyanursäure im Sinne folgender Gleichung:



Erhitzt man mit ganz concentrirtem, alkoholischem oder mit festem Kali, so erhält man Pyrrol, Kohlensäure und Ammoniak.

Im geschlossenen Rohr mit Chlorwasserstoffsäure auf 200° erhitzt, verharzt es vollständig.

Seine alkoholische Lösung giebt mit Silbernitrat keine unlösliche Verbindung, während man, wie oben erwähnt, eine solche aus den flüssigen Fraktionen, aus denen es entsteht, erhalten kann.

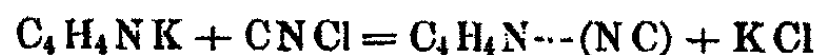
Das Verhalten des Tetrolcyanamids ist ganz analog demjenigen des Diphenylcyanamids, welchem es seiner Constitution nach vollständig entspricht:



In der That ist auch dieses letztere, von Weith¹⁾ in analoger Weise, d. h. aus Chlorcyan und Diphenylamin erhalten, ein Polymeres der Verbindung »C₁₃H₁₀N₂«, schmilzt bei 292° und widersteht der Einwirkung siedender Chlorwasserstoffsäure, während es sich mit schmelzendem Kali in Kohlensäure, Ammoniak und Diphenylamin zersetzt.

Es erscheint nach dem Vorstehenden wahrscheinlich, dass die Flüssigkeit, welche man bei der Einwirkung des Chlorcyans auf Pyrrolkalium erhält, die einfache Verbindung der Formel C₅H₄N₂ enthalte, welche sich alsdann langsam in die beschriebene polymerisirte Verbindung umwandelt.

Es wird sich allerdings die Reaktion nicht so einfach nach der Gleichung



vollziehen, sondern nebenbei secundäre Reaktionen verlaufen, welche zur Entstehung anderer Substanzen Veranlassung geben, welche mit dem Tetrolcyanamid gemischt das Studium des letzteren erschweren.

Rom, Chemisches Institut der Universität.

¹⁾ Diese Berichte VII, 843.

21. Max Pröpper: Einwirkung von rother rauchender Salpetersäure auf Acetessigäther und Monochloracetessigäther.

(Eingegangen am 12. Januar.)

Die soeben erschienene Abhandlung von Victor Meyer und M. Ceresole »Ueber die Constitution der Nitrosokörper«¹⁾ veranlasst mich zu folgender kurzer Mittheilung:

Vor einiger Zeit gab ich in diesen Berichten²⁾ in einem vorläufigen Berichte an, dass ich durch Einwirkung von rother rauchender Salpetersäure auf Acetessigäther und Monochloracetessigäther zwei entsprechende Nitrosokörper und zwar Nitrosoessigäther und Monochlornitrosoessigäther erhalten habe. Im Verlauf des weiteren Studiums dieser Verbindungen bin ich nun zu der Meinung gekommen, nicht Nitroso-, sondern Oximidokörper vor mir zu haben und zwar aus folgenden Gründen.

Acetessigäther wird von rother rauchender Salpetersäure mit heftiger Reaktionserscheinung so gespalten, dass sich als Nebenprodukt Oxalsäure und der betreffende stickstoffhaltige Körper von der Zusammensetzung $C_4H_7O_3N$ bildet. Monochloracetessigäther spaltet rothe rauchende Salpetersäure mit weit weniger heftiger Reaktion ebenfalls in Oxalsäure und den entsprechenden monochlorirten stickstoffhaltigen Körper, $C_4H_6ClO_3N$. Dichloracetessigäther wird aber nicht mehr von rother rauchender Salpetersäure angegriffen. Wenn nun, die Nitrosogruppe in die neu gebildeten Körper einträte, so müsste sie auch, wie bei den beiden ersten Produkten, in den dichlorirten Körper eintreten. Da das aber nicht geschieht, so scheint mir die Annahme berechtigt, dass in die beiden gebildeten stickstoffhaltigen Körper nicht die einwerthige Nitrosogruppe, sondern die zweiwerthige Oximidogruppe eintritt, die eben in das dichlorirte Produkt nicht mehr einzutreten vermag.

Wird Oximidoessigäther mit verdünnter Salzsäure gekocht, so wird er gespalten in salzsaures Hydroxylamin, Oxalsäure und Chloräthyl, ebenso wird Monochloroximidoessigäther mit reinem Wasser gekocht in salzsaures Hydroxylamin, Oxalsäure und Alkohol gespalten.

Auf Grund dieser Erscheinungen bin ich unabhängig von den Herren V. Meyer und M. Ceresole zu der Ansicht gekommen, es nicht mit Nitrosokörpern, wie ich anfangs glaubte, sondern mit Oximidokörpern zu thun zu haben.

Leipzig, d. 10. Januar 1883. Physik.-Chem. Institut d. Universität.

¹⁾ Diese Berichte XV, 3067.

²⁾ Diese Berichte XV, 1154.

22. E. Besthorn und O. Fischer: Ueber eine neue Klasse von Farbstoffen II.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. d. K. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 13. Januar.)

Vor einigen Monaten (diese Berichte XIV, S. 1500) machten Ch. Rudolph und der Eine von uns der Gesellschaft die Mittheilung, dass gewisse Acetylverbindungen aromatischer Basen unter dem Einfluss wasserentziehender Mittel bei hoher Temperatur neue Farbstoffe zu liefern im Stande sind.

Als typischer Repräsentant dieser Gruppe war das aus Acetanilid entstehende »Flavanilin« kurz beschrieben worden. Am Schlusse der citirten Abhandlung war von diesem Farbstoff die Ansicht ausgesprochen, dass derselbe ein Chinolinabkömmling sei.

Die hier folgenden Beobachtungen bestätigen diese Voraussetzung.

I. Flavolin.

Wie früher durch Analysen nachgewiesen, besitzt das »Flavolin« die empirische Zusammensetzung $C_{16}H_{13}N$. Wir haben diese Zusammensetzung neuerdings auch durch Bestimmung der Dampfdichte nach der Methode von V. Meyer controlirt.

Berechnet	Gefunden	
für $C_{16}H_{13}N$	I.	II.
7.58	7.44	7.3

Bezüglich der Eigenschaften des Flavolins ist noch hier nachzutragen, dass sein Geruch im reinen Zustande nur sehr schwach ist, beim Erwärmen der Substanz aber deutlich an die Chinolinbasen erinnert. Der starke Chinolingeruch des rohen Flavolins dürfte einer Beimengung zuzuschreiben sein.

Verhalten gegen Salpetersäure.

Bei der Nitrirung des Flavolins entstehen mehrere Nitroderivate, wovon eines sich durch Reduktionsmittel in »Flavanilin« (Monoamidoflavin) überführen lässt. Um dieses Mononitroprodukt zu gewinnen, wurde Flavolin in der 10fachen Menge rauchender Salpetersäure gelöst und diese Lösung so lange bei 50—60° digerirt, bis eine Probe nach dem Neutralisiren mit Alkali einen gelben Niederschlag abscheidet. Ist dieser Punkt erreicht, so wird mit Wasser verdünnt und mit Natronlauge übersättigt. Zur Trennung der verschiedenen gebildeten Nitrosbstanzen digerirt man nun den Niederschlag kalt mit Salzsäure, wodurch das Mononitroflavin, welches noch schwach basische Eigenschaften besitzt, in Lösung gebracht wird. Die salzsaure Lösung scheidet auf Zusatz von Alkali einen röthlich gelben Körper

aus, welcher der Hauptmenge nach das gesuchte Mononitroflavolin enthält. Das hieraus durch Zink und Eisessig gewonnene Amido-flavolin ist identisch mit Flavanilin. Dasselbe führten wir in das zweifachsalzsaure Salz über, welches ebenso krystallisirte, wie das früher beschriebene salzsaure Flavanilin. Um jeden Zweifel an der Identität der beiden Substanzen auszuschliessen, wurde das Amido-produkt aus Flavolin in das charakteristische »Flavenol« übergeführt.

II. Flavenol.

Zur Darstellung dieses Körpers aus Flavanilin eignet sich ausser dem früher beschriebenen Verfahren auch noch das folgende, besonders wenn man grössere Quantitäten von Flavanilin auf einmal verarbeiten will. Die stark mit Wasser verdünnte Lösung des Farbstoffes in überschüssiger Salzsäure wird, wie früher angegeben, mit Natriumnitrit behandelt, nach dem Aufkochen jedoch nicht mit Ammoniak, sondern mit concentrirter Salzsäure versetzt. Es scheidet sich nach dem Erkalten das salzsaure Flavenol in farblosen, zu Büscheln vereinigten Nadeln ab. Sollte das Salz noch gefärbt sein, so löst man die ausgeschiedene Krystallmasse in Wasser, und kocht mit Thierkohle, bis eine farblose Lösung resultirt. Das Flavenol wird aus dem reinen salzsauren Salz durch wässriges Ammoniak abgeschieden und ist nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol rein.

Das salzsaure und schwefelsaure Flavenol enthalten Krystallwasser. Beim Trocknen oder beim Liegen an der Luft färben sich die Salze gelb. Die Alkalisalze des Flavenols sind intensiv gelb gefärbt, krystallisiren in Blättchen oder Tafeln und besitzen schwaches Färbvermögen. Das Natronsalz z. B. scheidet sich aus nicht zu sehr verdünnter Lösung in schönen gelben Blättchen ab, sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in überschüssigem Alkali. Das Ammoniaksalz wird leicht erhalten durch Versetzen der alkoholischen Lösung des Flavenols mit starker Ammoniakflüssigkeit. Die intensivgelbe Lösung scheidet allmählich prächtige goldgelbe, in Wasser leicht lösliche Tafeln ab.

Acetylflavenol. Kocht man Flavenol mit überschüssigem Essigsäureanhydrid eine Stunde, verdünnt dann mit Wasser und neutralisirt mit Alkali, so wird das Acetylflavenol meist in Flocken abgeschieden. Vermittelst Alkohol erhält man den Körper in langen, prächtigen Nadeln oder auch wohl in schmalen Blättchen, welche bei 128° schmelzen.

Die früher ausgeführte Analyse hatte zu niedrigen Kohlenstoffgehalt ergeben. Wir haben daher die Verbindung nach sorgfältigster Reinigung und langem Trocknen bei 110° einer nochmaligen Analyse unterworfen.

Ber. für $C_{16}H_{12}NO \cdot C_2H_3O$		Gefunden
C	77.7	78.00 pCt.
H	5.7	5.36 >
N	5.03	5.2 >

Die Substanz ist also in der That Monacetylflavenol.

III. Oxydation des Flavenols.

5 g Flavenol wurden in wenig sehr verdünnter Natronlauge gelöst und nun eine kaltgesättigte Auflösung von übermangansaurem Kali allmählich zugegeben. Die Oxydation geht anfangs rasch von statten, später langsamer, so dass man auf dem Wasserbade erwärmen muss. Nachdem 30 g $KMnO_4$ zugegeben, filtrirt man vom Manganniederschlag ab, stumpft mit verdünnter Salpetersäure das meiste Alkali ab und ehgt nun die nur schwach alkalische Lösung ein. Man kann den hierbei auskrystallisirten Salpeter entfernen, die abfiltrirte Lösung kalt genau mit verdünnter Salpetersäure neutralisiren und nun mit salpetersaurem Blei füllen. Der Bleiniederschlag wird auf der Saugpumpe filtrirt und mit kaltem Wasser gewaschen. Entfernt man darauf das Blei mit Schwefelwasserstoff, verdunstet das Filtrat zur Trockne, so werden gelbgefärbte Nadeln einer Säure erhalten, die durch Umkrystallisiren aus wenig Wasser unter Anwendung von Thierkohle gereinigt wurde. Die Säure behält einen gelben Stich. Ihr Verhalten erinnert an die organischen Amidosäuren. Ihr Platinsalz bildet schöne, goldgelbe, flache Tafeln. Baryt-, Blei- und Silbersalz sind in kaltem Wasser schwer löslich. Das Silbersalz bildet einen voluminösen, ziemlich lichtbeständigen Niederschlag, der beim Kochen dichter wird. Das Nickelsalz ist leicht löslich.

Die Säure schmilzt bei 182° unter stürmischer Kohlensäureentwicklung, hierbei entsteht ein öliges Destillat, welches den charakteristischen Geruch der Chinolinbasen besitzt. Dieses Oel bildet sich sehr reichlich, wenn die Säure mit Kalkhydrat erhitzt wird. Dasselbe wurde in das Platinsalz übergeführt, welches schmale Blättchen bildet, nach dem Trocknen auf 105° einen Platingehalt von 28.0 pCt. besass. Für das Platinsalz eines Methylchinolins (Lepidins) würde sich 27.95 pCt. berechnen. Es scheint daher ein Lepidin vorzuliegen. Leider stand uns nur sehr wenig Material zur Verfügung. Das Oxydationsprodukt des Flavenols würde demgemäss eine Lepidincarbonsäure und zwar nach der Analyse ihres Silber- und Platinsalzes eine Monocarbonsäure des Lepidins sein. Das Silbersalz ergab 36.3 pCt. Ag, während sich für $C_{11}H_9NO_2Ag$ 36.7 pCt. berechnen. Das Platinsalz enthielt nach dem Trocknen bei 100° 24.6 pCt. Pt. Für $(C_{11}H_{10}NO_2Cl)_2 + PtCl_4$ berechnet sich 24.8 pCt. Pt.

Sobald mehr Material zur Verfügung steht, wird die Säure eingehender untersucht.

Picolintricarbonsäure. Wenn man, anstatt auf 1 Theil Flavenol 6 Theile Permanganat zu nehmen, die neunfache Menge des Oxydationsmittels zugiebt, so wird eine neue Säure gebildet, die nach den Analysen zweifellos als eine Picolincarbonsäure betrachtet werden muss. Ihre Reindarstellung geschah in analoger Weise, wie die der Lepidincarbonsäure vermittelt des schwer löslichen Bleisalzes. Sie krystallisirt aus Wasser in glänzenden, farblosen Nadeln mit 2 Molekülen Krystallwasser, welches letztere durch Erhitzen auf 100° ausgetrieben wird.

	Gefunden	Ber. f. $C_9H_7NO_6 + 2H_2O$
H_2O	13.8	13.79 pCt.

Die wasserfreie Substanz ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_9H_7NO_6$
C	48.19	48.0 pCt.
H	3.24	3.11 »
N	6.21	6.22 »

Das Silbersalz in bekannter Weise dargestellt, bildet einen im frisch gefällten Zustande gelatinösen Niederschlag, der beim Kochen dichter wird. Ziemlich lichtbeständig.

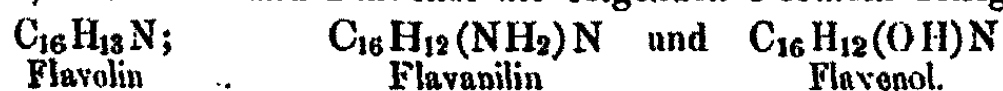
	Gefunden	Ber. für $C_9H_4NO_6Ag_3$
Ag	58.4	59.0 pCt.

Die wässrige Lösung der Carbonsäure färbt sich auf Zusatz von Eisenvitriol dunkelbraunroth. Erhitzt man die Säure im Capillarröhrchen, so färbt sie sich gegen 190° schon etwas dunkel, über 210° braun, schmilzt jedoch erst bei 230—232°, wobei unter lebhafter Kohlensäureentwicklung ein weisses, krystallinisches Sublimat (vielleicht Picolimonocarbonsäure) entsteht.

Kalk-, Baryt- und Bleisalz sind schwer lösliche, weisse Niederschläge. Charakteristisch ist das Verhalten der Säure beim Glühen mit Kalk- oder Barythydrat. Dabei entsteht unter nur sehr geringer Verkohlung ein dünnflüssiges Destillat, welches den penetranten Geruch der Pyridinbasen besitzt.

IV. Theoretische Anmerkungen.

Nach den bisherigen Resultaten der Untersuchung muss man dem Flavolin, Flavanilin und Flavenol die folgenden Formeln beilegen:



Die Ueberführung des Flavanilins in Flavenol und Flavolin, die Rückbildung des ersteren aus dem Flavolin, die Dampfdichte und die Eigenschaften der letzteren Base gestatten kaum noch einen Zweifel über diesen einfachen Zusammenhang der drei fraglichen Substanzen.

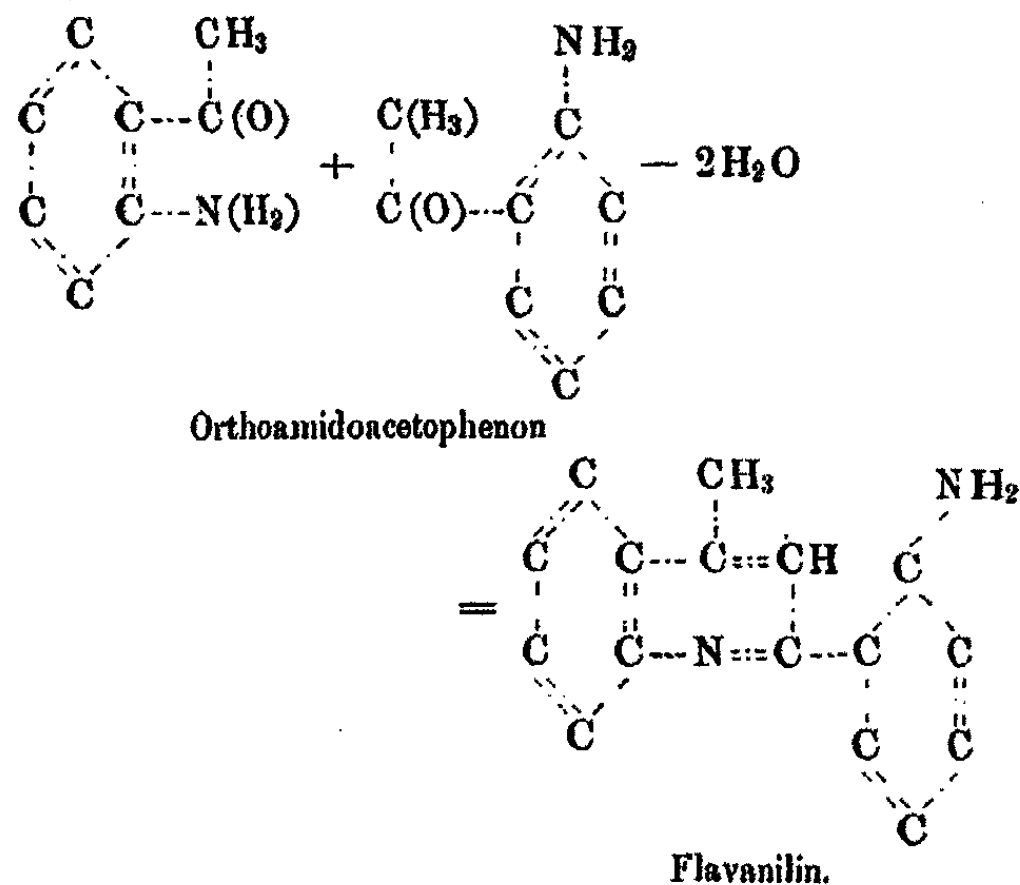
Wie nun die Oxydation des Flavenols zeigt, werden 5 Atome Kohlenstoff desselben zu Kohlensäure verbrannt und dabei gleichzeitig eine Monocarbonsäure des Lepidins gebildet; bei weiterer Oxydation

wird dann aus dieser Lepidincarbonsäure eine Picolintricarbonsäure. Letztere ist sehr beständig, dürfte jedoch sicherlich bei energischer weiterer Oxydation in eine Tetracarbonsäure des Pyridins überzuführen sein.

Da bei der Bildung der Lepidincarbonsäure aus Flavenol fünf Kohlenstoffatome abgespalten, ein sechstes zur Bildung der Carboxylgruppe verwandt wird, da ferner die entstehende Säure das Hydroxyl des Flavenols nicht mehr enthält, so ist wohl der Schluss gerechtfertigt, dass die Lepidingruppe im Flavenol noch mit einem Phenyl und zwar Hydroxyphenyl verbunden ist. Das Flavenol erscheint dann als $C_{10}H_8N \cdot C_6H_4OH$, das Flavolin in Folge dessen als $C_{10}H_8N \cdot C_6H_5$, d. h. als Phenyllepidin, das Flavanilin als Monamidophenyllepidin. Wie bildet sich nun das Flavanilin aus dem Acetanilid? Wenn wir auch diese Frage noch keineswegs erschöpfend beantworten können, so scheint doch die folgende Erklärung immerhin einen gewissen Grad von Wahrscheinlichkeit zu besitzen.

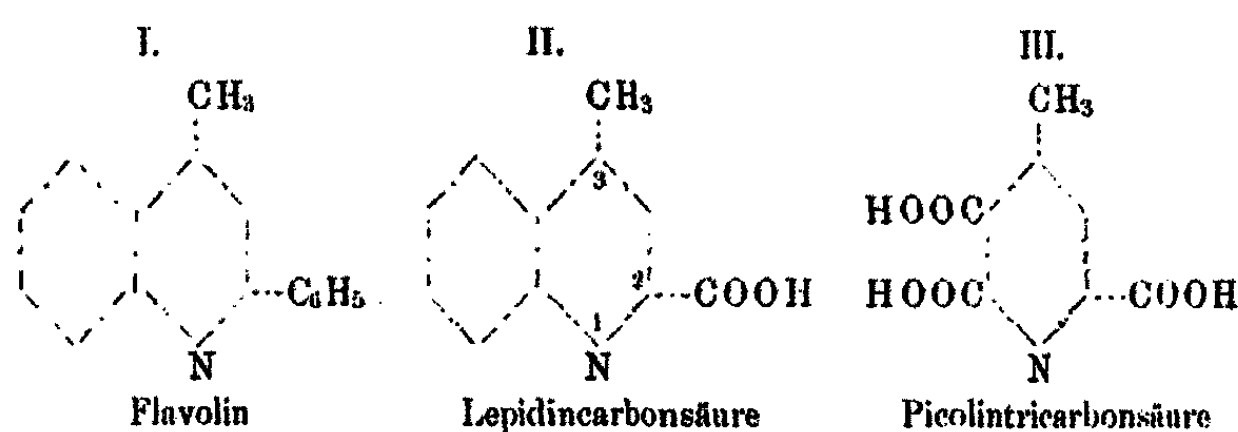
Da das Flavanilin eine primäre Amidogruppe enthält, so muss man wohl annehmen, dass bei der hohen Temperatur, die zur Flavanilinbildung nöthig ist, eine molekulare Verschiebung der Acetylgruppe statthat. Denkt man sich den Vorgang analog den molekularen Umlagerungen, deren Kenntniss wir den Untersuchungen von Hofmann und Martius verdanken, so würde aus dem Acetanilid das isomere Amidoacetophenon sich bilden, und zwar höchst wahrscheinlich als Ortho- und Paraamidoacetophenon.

2 Moleküle Orthoamidoacetophenon würden dann unter Wasserabspaltung in Flavanilin übergehen nach folgendem Schema:



Nach Analogie der Mesitylenbildung würde die CO-Gruppe eines Amidoacetophenonmoleküls unter Wasserabspaltung mit der CH₃-Gruppe des zweiten Moleküls reagiren, die CO-Gruppe des zweiten Moleküls dann unter Reaktion mit der Amidogruppe des ersten Orthoamidoacetophenons den Chinolinring zu Stande bringen.

Unter Annahme dieser Bildungsweise ergeben sich die folgenden Formeln:



Die Beständigkeit des Flavanilins gegen Zinn und Salzsäure dürfte nach dieser Auffassungsweise dem Phenylrest zuzuschreiben sein, welcher gerade an der Stelle des Moleküls angelagert ist, an welcher bei den Chinolinderivaten die Reduktion beginnt.

Um diese angedeutete Erklärungsweise der Flavanilinbildung experimentell zu unterstützen, haben wir zunächst versucht, nachzuweisen, ob sich Acetanilid wirklich in Orthoamidoacetophenon umwandeln lässt. Unterbricht man die Einwirkung von Chlorzink auf Acetanilid, sobald die Farbbildung beginnt, zieht man darauf die Schmelze mit verdünnter Salzsäure aus und treibt durch die mit Soda neutralisirte Flüssigkeit einen Dampfstrom, so geht zunächst Anilin über, später ein Oel, welches den äusserst charakteristischen, sehr anhaftenden Geruch des Orthoamidoacetophenons besitzt, ebenso die Fichtenspanreaktion desselben zeigt¹⁾. Leider ist die Menge desselben sehr gering, da es offenbar im status nascens durch das Chlorzink in den Farbstoff übergeführt wird.

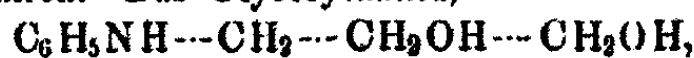
Der Güte von Prof. Baeyer verdanken wir eine kleine Probe von reinem Orthoamidoacetophenon. Wird dieser Körper mit Chlorzink auf 230° erhitzt, so entsteht in der That Flavanilin, welches wir durch sein zweifach salzsaures Salz, sowie durch Ueberführung in Flavenol identificiren konnten.

Leider ist der Process durchaus nicht glatt. Wir hoffen jedoch, diese Versuche demnächst im grösseren Maassstabe wieder aufnehmen zu können.

¹⁾ Vgl. A. Baeyer und F. Bloem, diese Berichte XV, 2147.

Von anderen Bildungsweisen des Flavanilins, welche sich ebenfalls in der angedeuteten Weise erklären lassen, sind noch zu erwähnen, dass der Farbstoff sich schon bei 100° bildet, wenn man Acetylchlorid auf schwefelsaures Anilin oder auch auf Acetanilid bei Gegenwart von Chlorzink einwirken lässt.

Wir wollen ferner hier anführen, dass das Anilid der Propionsäure ebenfalls einen gelben Farbstoff bildet, Formanilid dagegen keinen Farbstoff, sondern schön krystallisirte, farblose Derivate, die wir demnächst untersuchen wollen. Sehr interessant wäre es wohl auch, die Anilide des Glycols, sowie des Glycerins in ihrem Verhalten zu Chlorzink zu examinieren. Das Glycerylanilid,



falls dasselbe sich erhalten lässt, würde wahrscheinlich zum Dihydrochinolin führen.

Die Flavanilinbildung aus Acetanilid, die leider nicht durch besondere Ausbeute ausgezeichnet ist, bietet andererseits für die Farbenchemie einige beachtenswerthe Momente. Das Chinolin erinnert in tinktorialer Hinsicht an das Azobenzol, da in beiden, an sich nicht färbenden Körpern bereits durch Einführung von Hydroxyl oder der Amidogruppe gelbfärbende Substanzen entstehen. Die einfachen, bisher bekannten Derivate des Chinolins, wie das α -Amidochinolin von W. Königs, das Bromamidochinolin von La Coste (diese Berichte XV, 1918) sind nun noch keineswegs brauchbare Farbstoffe, das Flavanilin zeigt jedoch, dass complicirte Chinolinderivate wirklich hübsche Farbstoffe zu liefern im Stande sind. Es scheint daher nicht ausgeschlossen, dass man aus den hochsiedenden Chinolinbasen des Steinkohlentheers, wir wollen z. B. an das Acridin erinnern, durch Nitriren und Amidiren werthvolle Farbstoffe zu gewinnen im Stande ist.

Es ist ferner nicht unmöglich, dass gewisse, natürlich vorkommende Alkaloïdfarbstoffe, wie das Harmalin, einer ähnlichen Ursache ihren färbenden Charakter verdanken.

Base aus Diphenylamin und Eisessig.

Am Schlusse der früheren Abhandlung war kurz einer Verbindung Erwähnung geschehen, die aus Diphenylamin, Eisessig und Chlorzink analog dem Flavanilin entsteht. Wir haben nun diese Base rein dargestellt und analysirt. Zu ihrer Isolirung bedient man sich am besten des schön krystallisirenden, salzsauren Salzes. Die Base selbst krystallisirt aus Ligroïn in messbaren, farblosen, tafelförmigen Krystallen, deren Schmelzpunkt bei 92—94° beobachtet wurde.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}$
C	86.87	87.04 pCt.
H	5.87	5.69 »
N	7.12	7.27 »

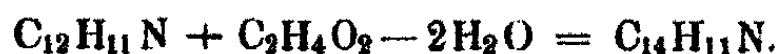
Das salzsaure Salz, welches durch seine prächtige, blaugrüne Fluorescenz der verdünnten wässrigen Lösung ausgezeichnet ist, krystallisirt in schönen, gelben Blättchen. Das Salz besitzt die Zusammensetzung $C_{14}H_{11}NHCl$.

	Gefunden	Berechnet
Cl	15.18	15.46 pCt.

Von Wasser wird das Salz nicht zersetzt.

Eine Dampfdichtebestimmung ergab nicht ganz gute Zahlen, da ein kleiner Theil der Base sich zersetzte, immerhin waren die erhaltenen Daten mit der Zusammensetzung $C_{14}H_{11}N$ leidlich in Uebereinstimmung.

Die Base entsteht aus Diphenylamin und Eisessig nach folgender Gleichung:



Zum Typus des Flavanilins gehört dieselbe also nicht. Deshalb haben wir auch von einer näheren Untersuchung Abstand genommen.

23. E. Noack: Ueber eine neue Darstellung von Kohlenoxyd.

(Eingegangen am 13. Januar.)

Bei Reduktionsversuchen, welche ich an dem Triphenylphosphit¹⁾ durch Erwärmen mit Zinkstaub im Kohlensäurestrom anstellte, machte ich die Beobachtung, dass der in einem Glaser'schen Ofen auf gegen 400° erhitzte Zinkstaub in reichlicher Menge die Kohlensäure zu Kohlenoxyd reducirt. Ich sprach die Ansicht aus, dass man auf diese Weise zu einer bequemen Darstellung von Kohlenoxyd gelangen könnte, und haben später angestellte Versuche diese Vermuthung in der That bestätigt.

Wenn auch schon seit längerer Zeit die reducirende Wirkung hoch erhitzten Zinks auf Kohlensäure bekannt ist, so ist meines Wissens doch bis jetzt weder Zinkstaub zu diesem Zwecke verwendet, noch überhaupt das Verfahren zur Kohlenoxyddarstellung benutzt worden, das ich in Folgendem beschreiben werde — ein Verfahren, welches seiner Billigkeit willen, wie wegen der grossen Reinheit des gelieferten Kohlenoxydgases andere Gewinnungsmethoden weit überreffen dürfte.

Man bedient sich zweckmässiger Weise eines etwas weiten, nicht ausgezogenen Verbrennungsrohres, füllt es unter Freilassung eines Kanals der ganzen Länge nach mit Zinkstaub, welchen man zwischen

¹⁾ Tübingen, Inaug.-Diss. 1832.

zwei Asbestpfropfen einschliesst, und biegt das eine Ende des Rohres etwas nach unten, um nicht durch im Zinkstaub enthaltenes Wasser belästigt zu werden. Man lässt das gebildete Kohlenoxydgas noch eine mit Natronlauge gefüllte Flasche passiren und thut gut, zwischen Kohlensäureapparat und Verbrennungsrohr zur Zurückhaltung etwa mitgerissener Salzsäure eine Flasche mit Sodalösung einzuschalten. Bei schwachem Erhitzen des Rohres, welches sich nicht bis zum Glühen zu steigern braucht, kann man auf diese Weise mit etwa 200 g Zinkstaub einen starken Kohlensäurestrom reduciren und in kurzer Zeit mehr denn 20 L Kohlenoxyd erhalten.

Am vollkommensten gelang mir die Darstellung bei einer Temperatur, welche hoch genug war, die unter dem Verbrennungsrohre befindliche Thonrinne gerade zum Glühen zu bringen, und bei einem Kohlensäurestrom von circa 400 Blasen in der Minute aus einem 4 mm weiten Einleitungsrohre. Steigerung der Temperatur war von keinem bemerkbaren Vortheil.

Um die Volumina der eingeleiteten Kohlensäure und des entstandenen Kohlenoxyds annähernd vergleichen zu können, füllte ich einen Gasometer mit Kohlensäure, verdrängte diese durch Wasser, welches ich vorher mit Kohlensäure gesättigt hatte, und fing das gebildete Kohlenoxyd nach dem Durchleiten durch Natronlauge in einem zweiten Gasometer auf. Nach einstündiger Arbeit setzte ich beide Gase unter gleichen Druck, mass die Quantität des im Kohlensäuregasometer zugelaufenen und des aus dem Kohlenoxydgasometers abgelaufenen Wassers und fand, dass 13 L Kohlensäure 11 L Kohlenoxyd geliefert hatten. Da bei diesem Versuche ein Verlust schwer zu vermeiden war, so erhielt ich die Gewissheit, dass trotz starken Stromes fast sämtliche Kohlensäure reducirt worden war.

Um den Gehalt des Gasgemisches an noch vorhandener Kohlensäure zu ermitteln fing ich das Gas unter Weglassung der Natronlauge direkt über Quecksilber auf. Wie folgende zwei Analysen beweisen ist die Reduktion, namentlich bei schwächerem Kohlensäurestrom, eine nahezu vollständige.

1. Bei schwächerem Strome:	2. Bei stärkerem Strome:
a) Abgelesenes Volumen 125.81, b = 729.6, t = 7.0°, $V_{0m} = 82.22$.	a) Abgelesenes Volumen 161.6, b = 713.7, t = 4.8°, $V_{0m} = 109.0$.
Nach Absorption von CO ₂ durch Kalikugel:	Nach Absorption von CO ₂ durch Kalikugel:
b) Abgelesenes Volumen 123.0, b = 730.8, t = 5.2°, $V_{0m} = 81.62$. CO ₂ = 0.73 pCt.	b) Abgelesenes Volumen 153.0, b = 720.7, t = 4.4°, $V_{0m} = 105.5$. CO ₂ = 3.21 pCt.

Tübingen, Schlosslaboratorium, d. 10. Januar 1883.

Referate.

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ueber das Atomgewicht des Yttriums von P. T. Clève (*Compt. rend.* 95, 1225). Verfasser hat im Jahre 1872 das Atomgewicht des Yttriums zu 89,485 bestimmt. Da jedoch seitdem das Terbium als Bestandtheil des unreinen Yttriums aufgefunden worden ist, so mussten die Atomgewichtsbestimmungen von Neuem aufgenommen werden. So hat sich denn herausgestellt, dass das terbiumfreie Yttrium ein Atomgewicht von 89,02 besitzt (Mittel aus 12 Bestimmungen). Die reine Yttererde ist völlig weiss, Gelbfärbung zeigt die Gegenwart von etwas Terbinerde an.

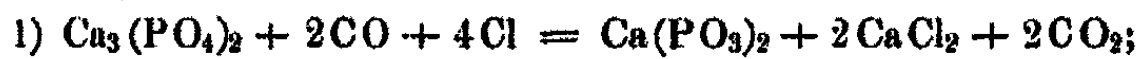
Pinner.

Vorläufige Mittheilung von W. Ostwald (*Journ. pr. Chem.* N. F. 26, 384). Der Verfasser ist mit einer Untersuchung der Zersetzung der Imide und Anilide durch Säuren beschäftigt. Die Affinitätsgrößen misst er nach den entsprechenden Geschwindigkeiten der Umwandlung, während die bisher benutzten Methoden chemisches Gleichgewicht, d. h. die Geschwindigkeit = Null voraussetzten. Das bei der Reaction entstehende Ammoniak bestimmt der Verfasser durch Zerlegung mittelst unterbromigsauren Natrons, welches die Amide nicht angreift.

Schotten.

Ueber eine Methode der Umwandlung von tertiärem Calciumphosphat in gechlorte Phosphorverbindungen von J. Riban (*Compt. rend.* 95, 1160). Wie Cary-Montrand gezeigt hat, wird das Tricalciumphosphat, welches durch Kohle allein nicht verändert wird, durch die gemeinsame Wirkung von Kohle und Chlor in der Rothgluth je nach den Reactionsbedingungen in Phosphor, Phosphor-trichlorid oder Phosphorpentachlorid übergeführt. Verfasser hat nun gefunden, dass Kohle und Chlor bei wesentlich niedriger Temperatur als Rothgluth das Calciumphosphat nicht reduciren, dass dagegen, wenn man gleichzeitig Chlor und Kohlenoxyd über ein Gemenge von Calciumphosphat und Kohle leitet, das Phosphat schon bei verhältnissmässig niedriger Temperatur vollständig in Chlorcalcium und Phosphor-oxychlorid unter Entstehung von Kohlensäure übergeführt wird. Die

Reaktion beginnt schon bei 180°, verläuft aber alsdann sehr langsam, schneller bei 330—340° (im Oelbade). Die Kohle selbst tritt hierbei gar nicht in Reaktion, sie scheint nur dadurch zu wirken, dass sie die ganze Masse poröser macht, weshalb auch Knochenkohle schneller reagirt als ein mechanisch bereitetes Gemenge von Calciumphosphat und Kohle. Die Reaktion selbst verläuft in zwei Phasen, zuerst entsteht Calciummetaphosphat, Chlorcalcium und Kohlensäure und das Metaphosphat wird dann weiter zersetzt:



Daher beobachtet man, dass bei Beginn der Reaktion nur Gase entweichen, erst nach längerer Dauer fängt Phosphoroxychlorid an überzugehen.

Das Phosphoroxychlorid kann seinerseits in Phosphortrichlorid übergeführt werden, wenn es dampfförmig über eine lange Schicht rothglühender Kohlen geleitet wird.

Wie Calciumphosphat werden auch andere Sauerstoffverbindungen durch Kohlenoxyd und Chlor bei verhältnissmässig niederen Temperaturen in Chlorverbindungen verwandelt, so namentlich Thonerde.

Planor.

Ueber die Fällung von Zinnsäure aus Natriumstannat von Peter T. Austen (*Americ. chem. journ.* 4, 285). Natriumstannat giebt bekanntlich, mit Säuren versetzt, einen schleimigen, der Thonerde ähnlichen Niederschlag von Zinnsäurehydrat; kocht man dagegen die mit Natriumhydrat versetzte Lösung mit gepulvertem Natriumbicarbonat, oder leitet Kohlensäure hindurch, so entsteht eine dichte, schwere, sich schnell zu Boden senkende Fällung von Zinnsäure (Darstellungsmethode).

Gabriel.

Organische Chemie.

Ueber einen neuen Kohlenwasserstoff von E. Louise (*Compt. rend.* 95, 1163). Mittelst der Chloraluminiumreaktion hat Verfasser aus Benzylchlorid und Mesitylen das Benzylmesitylen, $\text{C}_9\text{H}_{11} \cdot \text{C}_7\text{H}_7$, dargestellt und als einen langsam erstarrenden, bei 31° schmelzenden, bei 300—303° siedenden Körper erhalten, der mit Pikrinsäure sich verbindet.

Pinner.

Zersetzung des Kupferacetats bei Gegenwart von Wasser von D. Tommasi (*Bull. soc. chim.* 38, 257). Vorbehaltlich einer genaueren Prüfung theilt Verfasser mit, dass sich neben anderen Zersetzungsprodukten Acetylen bilde, wenn man 1procentige oder

noch schwächere (nicht starke) Kupferacetatlösungen im geschlossenen Gefäss auf dem Wasserbade erhitzt.

Gabriel.

Ueber einige Halogenverbindungen des Acetylen von Plimpton (*Chem. Soc.* 1882, I, 391—397). Das Acetylen wurde durch Verbrennen von Gas in dem von Jungfleisch (*Bull. soc. chim.* 81, 482) angegebenen Apparat, Einleiten der Verbrennungsgase in ammoniakalische Kupferchlorürlösung und Zerlegung des Niederschlags durch Salzsäure dargestellt. Bei der Behandlung mit Brom erhielt der Verfasser, wie Reboul und Sabanejeff das Tetrabromid und wenig vom gebromten Dibromid. Das Tetrabromid lieferte mit Alkohol und Zinkstaub behandelt, das bei 110—111° siedende Dibromid. Das Dijodid, nach Sabanejeff (*Ann. Chem. Pharm.* 178, 109) dargestellt, schmilzt bei 73° und siedet unzersetzt bei 192°. Daneben entstehen geringe Mengen des flüssigen, isomeren Jodids und Jodoform. Beim Einleiten von Acetylen, in eine salzsaure Lösung von Chlorjod entsteht ein Jodid, welches bei der Destillation in Jod und Acetylenchlorojodid, Sdp. 119°, zerfällt. Das Jod wird durch unterschwefligsaures Natron entfernt. Unter der Einwirkung des Broms wird das Jod des Chlorojodids durch Brom ersetzt. Man lässt das Brom tropfenweise unter Wasser zufließen, und zwar mindestens zwei Moleküle Brom auf ein Molekül des Jodids. Das Acetylenchlorobromid siedet bei 82° und hat einen angenehmen ätherischen Geruch; es ist isomer mit Chlorbromäthylen, Sdp. 62°. Als Nebenprodukte entstehen Chlordibromjodid und Chlortribromid. Acetylenbromojodid wird durch Einleiten von Acetylen in eine wässrige Lösung von Bromjod und Destillation mit Wasserdampf dargestellt. Im reinen Zustande destillirt es unzersetzt bei 150° und erstarrt bei 8°.

Schotten.

Ueber Aethylenchlorbromid und Abkömmlinge des Aethylenchlorosulfocyanids von J. W. James (*Journ. f. pr. Chem.* 26, 378 bis 384). Aethylenchlorbromid wurde auf folgende Weise dargestellt: 200 g Brom und 1 kg eines Gemisches von gleichen Volumen Salzsäure und Wasser wurden in einem Kolben durch Eis abgekühlt. Nach halbstündigem Stehen wurde unter Umschütteln Chlor eingeleitet, bis alles ungelöste Brom verschwunden und Sättigung eingetreten war; dann wurde Aethylen eingeleitet und das entstandene Oel mit Alkali gewaschen, getrocknet und destillirt. So werden 140 g bei 107 bis 109° siedenden Chlorbromids erhalten. Das letztere liefert mit Rhodankalium behandelt, Aethylenchlorosulfocyanid (*diese Berichte* XII, 2180). Wird dieses mit der wässrigen Lösung des gleichen Gewichtes schwefligsauren Natrons zusammengebracht, so bildet sich neben wenig Chlornatrium und schwefelsaurem Natron das Natronsalz der Sulfocyanäthylsulfonsäure, welches durch concentrirte Salpetersäure leicht in Aethylendisulfosäure übergeführt wird. Die früher (*loc. cit.*)

beschriebene β -Chloräthylsulfonsäure bildet mit Kali, Strontium, Kupfer und Zink gut krystallisirte Salze; das Kalisalz mit Chlorphosphor das bei 200—203° siedende Chloräthylsulfonsäurechlorid, welches in ätherischer Lösung mit Ammoniak behandelt, ein chlorfreies, stickstoff- und schwefelhaltiges Oel liefert, nicht das Amid der Chlorsulfonsäure. Aus Äthylsulfonsäurechlorid entsteht durch Ammoniak leicht das bei 58° schmelzende Amid der Äthylsulfonsäure.

Schotten.

Ueber einige tetrasubstituirte Propionsäuren von Henry B. Hill und Charles F. Mabery (*Americ. chem. journ.* 4, 263—272). Die Abhandlung ist grösstentheils bereits in *diesen Berichten* (XIV, 1679—1682) abgedruckt. Als neu ist hinzuzufügen, dass die aus Dibromacrylsäure und Brom entstehende Tetrabromacrylsäure vom Schmelzpunkt 125—126° sich sehr leicht in Alkohol und Aether löst und aus heissem Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol umkrystallisirt werden kann; die Krystalle der Säure sind trikline Prismen, welche bei der Messung ergaben: $\bar{a} : \bar{b} : \bar{c}' = 1.507 : 1 : 0.934$; $XY = 94^\circ 59'$, $XZ = 104^\circ 28'$, $YZ = 74^\circ 20'$; beobachtete Formen: (100), (010), (001), (011), (110). Für die α -Dichlordibrompropionsäure ist, in den Berichten (l. c.) das Achsenverhältniss $\bar{a} : \bar{b} : \bar{c}'$ irrthümlich $a = 1.034 : 1 : 1.062$ statt $= 1.023 : 1 : 1.052$ angegeben.

Gabriel.

Ueber die Constitution der substituirten Acryl- und Propionsäuren von Henry B. Hill (*Americ. chem. journ.* 4, 273—276). Wenngleich gewisse Gründe (*diese Berichte* XIV, 1682) dafür sprechen, dass die Constitution der aus Mucochlor- resp. Mucobromsäuren erhältlichen Dihalogenacrylsäuren durch die Formel $CX_2 : CH \cdot COOH$ und nicht durch $CHX : CX \cdot COOH$ zu geben sind, so spricht doch wiederum für die letztere Formel der Umstand, dass eine mit der aus Mucobromsäure gewonnene Dibromacrylsäure identische Verbindung aus der bei 92° schmelzenden Bibromacrylsäure, $CH_2Br \cdot CBr_2 \cdot COOH$, entsteht. Die Constitution der letzteren Tribromsäure steht aber fest, da sie aus α -Bromacrylsäure (vergl. Erlenmeyer, *diese Berichte* XIV, 1867), Michael und Norton, *ibid.* 1202, Tollens, *Ann. Chem. Pharm.* 171, 341) bereitet wird. Die Dibromacrylsäure von Fittig und Petri, welche auch aus Brompropionsäure erhältlich ist (*diese Berichte* XII, 659 f.), würde als $CBr_2 : CH \cdot CO_2H$, die Tribrompropionsäure vom Schmelzpunkt 118° als $CHBr_2 \cdot CHBr \cdot CO_2H$, und die Tetrabrompropionsäure als $CHBr_2 \cdot CBr_2 \cdot CO_2H$ aufzufassen sein.

Gabriel.

Krystallform der Tribromacrylsäure von W. H. Melville (*Amer. chem. journ.* 4, 277—279). Monoklines System; $a : b : c = 0.502 : 1 : 0.559$. $XZ = 64^\circ 29.5'$. Nach F. Becke (*Sitzungsber. d. Wien. Akad.* 83, 286) sind die Krystalle triklin.

Gabriel.

Ueber den Entflammungspunkt des Petroleums von John T. Stoddard (*Amer. chem. journ.* 4, 285—288); ist bereits in *den Berichten XV*, 2555 erschienen. Gabriel.

Ueber Trimethylen von A. Freund (*Journ. f. prakt. Chemie* N. F. 26, 367—377). Siehe *diese Berichte XV*, 2362. Schotten.

Ueber neue Körper aus dem Steinkohlentheer von H. Schwarz (*Monatsh. f. Chemie* 3, 726—744) ist vom Verfasser in *diesen Berichten XV*, 2201 das Wesentliche mitgeteilt worden. Pinner.

Ueber Darstellung des Azoxybenzols nach der Methode von Klinger von N. Moltchanowsky (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellschaft* 1882 (1), 350). Die theoretische Ausbeute des Azoxybenzols nach der Methode von Klinger beträgt 48,2 g Azoxybenzol aus 60 g Nitrobenzol und nicht 52 g, wie Klinger selbst angiebt (*diese Berichte XV*, 865). Danach hätte nun Klinger eine theoretische Ausbeute an Azobenzol erzielt; ein Umstand, der den Verfasser veranlasste, diese Methode einer Prüfung zu unterwerfen. Er erzielte aber nur eine Ausbeute von 32 pCt. Azobenzol, ungeachtet dessen, dass er sich streng an die Vorschrift von Klinger hielt und ein Nitrobenzol benutzte, das beim Einwirken von Natriumamalgam 87 pCt. Azoxybenzol gab. Jawein.

Ueber Dioxybenzoësauren und Jodsalicylsäuren von Alex. Miller (*Chem. Soc.* 1882, 1, 398—410). Beim Erhitzen von Brenzcatechin mit Ammoniumcarbonat und Wasser im geschlossenen Rohr nach der Methode von Senhofer und Brunner entsteht vorwiegend Protocatechusäure. In den wässrigen Mutterlaugen bleibt eine Isomere, in welcher die Hydroxylgruppen unter sich und zu der Carboxylgruppe in der Orthostellung stehen. Wird Salicylsäure nach der Methode von Lautemann (*Ann. Chem. Pharm.* 120, 301) mit Jod in alkoholischer Lösung behandelt, so entstehen zwei Monojodsalicylsäuren und eine Dijodsalicylsäure. Durch Kochen mit Wasser und Baryumcarbonat wird ein Gemisch der Barytsalze der beiden Monojodsäuren erhalten. Die freien Säuren werden durch Krystallisation getrennt. Die weniger lösliche Säure ist Parajodsalicylsäure, Schmp. 197°. Beim Schmelzen mit Kali geht sie in Paradioxysalicylsäure über, welche über ihren Schmelzpunkt, 200°, erhitzt, in Kohlensäure und Hydrochinon zerfällt (vergl. Goldberg, *diese Berichte XII*, 1471). Die löslichere Säure ist Orthojodsalicylsäure, Schmp. 198°. Sie geht beim Schmelzen mit Kali in die schon oben erwähnte, mittelst Ammoniumcarbonat erhaltene Orthodioxybenzoësaure über. Die letztere krystallisiert aus Wasser zuweilen mit zwei Molekülen Wasser; sie giebt mit Bleiacetat einen Niederschlag, mit Eisenchlorid eine rein blaue Färbung, die auf Zusatz

von Soda violett-roth wird. Ueber ihren Schmelzpunkt, 204° , erhitzt, zerfällt sie in Kohlensäure und Brenzcatechin. Das Baryumsalz krystallisirt mit 5 Molekülen Wasser; es löst sich in 100 Theilen Wasser von 18° . (Vergl. auch Liechti, *Ann. Chem. Pharm. Suppl.* 7, 133 und Demole, *diese Berichte* VII, 1437.)

Schotten.

Ueber Oxypropyltoluidin und Oxypropyltrimethylammoniumhydrat von F. Morley (*Chem. Soc.* 1882, I, 387—390). Aus einer Lösung von Paratoluidin in Propylenoxyd scheiden sich nach mehrtägigem Stehen Krystalle einer Verbindung beider Körper aus. Das Oxypropyltoluidin, $C_7H_7NH(C_3H_6OH)$, schmilzt bei 74° und siedet unter theilweiser Zersetzung bei 293° ; es ist unlöslich in Wasser; leicht löslich ist dagegen das krystallisirte, saure oxalsaure Salz zum Unterschied von oxalsaurem Paratoluidin. — Das Oxypropyltrimethylammoniumhydrat (*Chem. Soc.* 88, 877) zerfällt beim Erhitzen, analog dem Neurin, in Trimethylamin und Propylenglycol. Als Nebenprodukte entstehen noch andere, nicht näher untersuchte, flüchtige Basen.

Schotten.

Ueber Kyanäthin und daraus hervorgehende neue Basen von E. v. Meyer, 2. Abhandlung (*Journ. pr. Chem.* N. F. 26, 337—366). Wie in der ersten Abhandlung mitgetheilt wird (*diese Berichte* XIII, 1985), entsteht aus dem Kyanäthin beim Erhitzen mit Salzsäure die Base $C_9H_{13}(OH)N_2$, welche durch Phosphorchlorid in $C_9H_{13}ClN_2$ umgewandelt wird. Aus diesem Chlorid lässt sich durch Behandeln mit Zink und Salzsäure ein krystallisirtes Doppelsalz gewinnen von der Formel $ZnCl_2 \cdot C_{18}H_{30}N_4 \cdot 2HCl$. Die freie Base lässt sich aus diesem Salz nicht abscheiden, sie oxydirt sich im freien Zustand alsbald zu Kyanconiin, $C_9H_{14}N_2$. Mittels Zink und Salzsäure lässt sich aus dem Kyanconiin wieder jenes Doppelsalz darstellen. Das letztere reducirt Fehling'sche Lösung, das Kyanconiin nicht. Mit Jodäthyl vereinigt sich Kyanconiin beim Erhitzen; das entsprechende Chlorid bildet mit Platinchlorid ein krystallisirtes Doppelsalz. Eine Verbindung des Kyanconiins mit Acetylchlorid krystallisirt in Nadeln; eine Verbindung mit drei Atomen Brom ist ölig und giebt beim Stehen freiwillig Brom ab. Das aus dieser Zersetzung resultirende krystallisirende Produkt liefert, mit Ammoniak zerlegt, ein bromhaltiges Oel, wahrscheinlich Monobromkyanconiin. Mit Quecksilberchlorid vereinigt sich Kyanconiin zu einer krystallisirten Verbindung. Wird Kyanäthin mit überschüssigem Jodmethyl auf 160° erhitzt, so resultiren jodwasserstoffsäures Methylkyanäthin, wenig Kyanäthin und ein Superjodid des letzteren. Das Superjodid krystallisirt beim Erkalten einer heissen, wässrigen Lösung aus. Das aus dem Filtrat mittels Silberoxyd abgeschiedene Methylkyanäthin destillirt unzersetzt bei $257—258^{\circ}$ und schmilzt bei 74° . Es löst sich reichlich

in Wasser und ertheilt demselben stark alkalische Reaction. Beim Erwärmen trübt sich die wässrige Lösung. Wahrscheinlich enthält die letztere ein Hydrat des Methylkyanäthins; das Kyanäthin löst sich sehr schwer in Wasser. Das Methylkyanäthin treibt Ammoniak aus seinen Verbindungen aus und zieht begierig Kohlensäure aus der Luft an. Mit Quecksilberchlorid und Silbernitrat geht es Verbindungen ein. Die krystallisirte Silberverbindung enthält auf 2 Moleküle der Base ein Molekül Silbernitrat. Ein Platindoppelsalz wird aus der salzsauren Lösung der Base in rhombischen Prismen gefällt; es ist in Alkohol und Wasser ziemlich löslich. Wegen der physiologischen Wirkungen siehe *diese Berichte* XV, 2389. Das dem Methylkyanäthin in seinen Eigenschaften sehr gleichende Aethylkyanäthin, siedet bei 259—261° und schmilzt bei 45°. — Das Oxykyanäthin, welches aus dem Kyanäthin durch Erhitzen mit Salzsäure oder durch Einleiten von Salpetrigsäuregas in die Eisessiglösung dargestellt wird, verbindet sich bei erhöhter Temperatur (150—170°) mit Jodmethyl, Jodäthyl und Aethylenbromid. Die mittels Natronhydrat in Freiheit gesetzte Methyloxybase schmilzt bei 76.5° und siedet bei 275—276°. Sie löst sich reichlich in kaltem Wasser, wenig in heissem. Mit Platin- und Quecksilberchlorid bildet sie Doppelsalze. Dieselbe Base entsteht durch Digeriren der Oxybase mit Jodmethyl und alkoholischem Kali. Es wird angenommen, dass das Alkoholradikal den Imid-, nicht den Hydroxylwasserstoff in der Oxybase ersetzt. Die homologe Aethyl-oxybase (Schmp. 43°, Sdp. 267°) ist isomer mit dem in der ersten Abhandlung beschriebenen Oxäthylkyanconin. Letzteres entsteht, entgegen der Erfahrung mit Jodmethyl, auch durch Digestion von Oxybase, Jodäthyl und alkoholischem Kali. Durch Erhitzen mit Salzsäure werden die Alkoholradikale aus der Methyl- und Aethyloxybase nicht abgespalten, wohl aber aus den isomeren Oxyalkylkyanconinen. Das Aethylenderivat der Oxybase ist in Wasser fast unlöslich, es schmilzt bei 153.5°. Erwärmt man die schwefelsaure Lösung des Kyanäthins mit 2 Aequivalenten Brom, so scheidet sich ein bromhaltiges Oel ab, welches mit Aether zu extrahiren ist. Das Oel enthält verschiedene Körper. Beim Uebergiessen desselben mit concentrirtem wässrigen Ammoniak scheidet sich das Amid einer Butylendicarbonsäure oder Isoadipinsäure krystallinisch ab. Die durch Kochen mit Salzsäure oder Schwefelsäure daraus gewonnene Säure krystallisirt aus Wasser in Prismen, die bei 192° schmelzen, aber schon wenig über 100° sublimiren. Die Isoadipinsäure löst sich in 97 Theilen Wasser von 22°. Sie ist demnach identisch mit der β -Butylendicarbonsäure von Otto und Beckurts, Weidel und Brix (*diese Berichte* XV, 2381) und Roser (*diese Berichte* XV, 2012). — Die wässrige Lösung, aus welcher das bromhaltige Oel durch Aether ausgeschüttelt wurde, enthält Propionsäure, Ammoniak und Mono-

bramkyanäthin, Schmp. 152°. Letzteres wird in essigsaurer Lösung durch salpetrige Säure in Bromoxykyanäthin, Schmp. 172°, verwandelt. Die Bromoxybase ist, wie die Oxybase, löslich in Alkali; schwer löslich in Wasser und kaltem Weingeist. Aus den mitgetheilten Versuchen geht hervor, dass das Kyanäthin eine Imid- und eine Amidgruppe enthält, die Oxybase eine Imid- und eine Hydroxylgruppe.

Schotten.

Ueber Isovanillin von Rudolph Wegscheider (*Monatsh. für Chem.* 3, 789—795). Beim Erhitzen von Opiansäuremethyläther mit mässig verdünnter Chlor- oder Jodwasserstoffsäure entsteht Isovanillin, $C_8H_8O_2$, welches in glasglänzenden, monosymmetrischen Säulen krystallisirt ($a:b:c = 0.6370:1:0.9228$, Flächen 010, 001, 012, 110, 111) bei 115° erweicht, bei 116—117° schmilzt, schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol, sehr leicht in Chloroform und Essigäther, wenig in Schwefelkohlenstoff, und Petroleumäther löslich ist, in Aetzkalken sich leicht löst, ammoniakalische Silberlösung erst beim Kochen reducirt und mit Eisenchlorid und Bleizucker keine Reaction giebt. Beim Erwärmen verbreitet es einen an Vanille und Fenchelöl zugleich erinnernden Geruch. Mit Wasserdämpfen ist es ein wenig flüchtig. Mit Alkalibisulfiten bildet es lösliche Doppelverbindungen.

Pinner.

Ueber das Cinchonin von H. Weidel und K. Hazura (*Monatsh. für Chem.* 3, 770—788). Verfasser haben die in ziemlich beträchtlicher Menge bei der Oxydation des Cinchonins mittelst Chromsäure neben Cinchoninsäure entstehende syrupartige Masse näher untersucht. Bei tagelangem Kochen des Syrups mit Salpetersäure entsteht in kleiner Menge eine nach Verjagung der Säure und Behandeln des Rückstandes mit Wasser ungelöst bleibende krystallinische Substanz als weisses, glanzloses Pulver, welches sehr wenig in Aether, Benzol, leicht in Mineralsäuren und mit gelber Farbe in Alkalien löslich ist, weit oberhalb 300° schmilzt und bei hoher Temperatur unter Zersetzung theilweise sublimirt. Es besitzt die Zusammensetzung $C_9H_8N_2O_3$, und ist ein Nitrooxychinolin. Seine ammoniakalische Lösung giebt mit Bleiacetat einen gelben, undeutlich krystallinischen, im Ueberschuss des Fällungsmittels löslichen Niederschlag, mit Silbernitrat eine gelatinöse Fällung. Sein Platindoppelsalz, $(C_9H_8N_2O_3 \cdot HCl)_2 PtCl_4$, krystallisirt in grossen glänzenden, rothgelben monosymmetrischen Säulen ($a:b:c = 0.9705:1:0.8806$, Formen 010, 001, 110, 111, 111). — Destillirt man die syrupförmige Substanz mit der achtfachen Menge Zinkstaub, so erhält man ein pyrrolhaltiges Destillat, welches nach Zerstörung des Pyrrols durch fraktionirte Destillation, dann durch fraktionirte Krystallisation der Platindoppelsalze und schliessliche wiederholte Destillation der in Freiheit gesetzten

Basen in drei Theile zerlegt werden kann, von denen der niedrigst siedende und nur in kleiner Menge entstehende Pyridin, der zweite eine bei 162--164° siedende Base β -Lutidin C_7H_9N , der dritte Chinolin ist. Das β -Lutidin ist wenig in Wasser, leicht in Alkohol, Aether etc. löslich und giebt ein in heissem Wasser leicht lösliches, in glänzenden gelbrothen monosymmetrischen Tafeln krystallisirendes Platiindoppelsalz $(C_7H_9N \cdot HCl)_2PtCl_4$ und ein schwer lösliches, in hollgelben, dünnen, glänzenden Blättchen krystallisirendes Gold-doppelsalz $C_7H_9N \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Mit Kaliumpermanganat oxydirt, liefert dieses Lutidin Nicotinsäure $C_5H_4N \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Mit Kaliumpermanganat oxydirt liefert dieses Lutidin Nicotinsäure $C_5H_4N \cdot CO_2H$, weshalb Verfasser dasselbe als β -Aethylpyridin aussprechen. Das Cinchonin selbst halten sie nicht, wie Wischnegradsky vermuthet hat, als aus einem hydrirten Chinolin- und einem hydrirten Pyridinkern, welche durch die Gruppen C_3H_4O miteinander verbunden sind, zusammengesetzt, sondern glauben vielmehr, dass im Cinchonin zwei hydrirte Chinolinkerne vorhanden sind. Pinner.

Ueber die Bestandtheile der Blätter von *Fraxinus excelsior* von Wilh. Gintl und Friedr. Reinitzer (*Monatsh. für Chem.* 3, 745—762). Verfasser haben die Untersuchung der Bestandtheile der Blätter von *Fraxinus excelsior*, unter denen früher apfelsaurer Kalk, Mannit, Inosit, Quercitrin, Traubenzucker aufgefunden worden sind, fortgesetzt und beschreiben jetzt eine in grösserer Menge darin vorkommende Gerbsäure, deren umständliche Reinigung ausführlich mitgetheilt wird. Dieselbe stellt eine gelbbraune, glänzende, spröde, amorphe Masse dar, zerfliesst allmählich an feuchter Luft, röthet schwach Lakmus, besitzt bitteren und herben Geschmack, ist in Alkohol, Essigsäure und Essigäther leicht löslich, in wasserfreiem Aether, Chloroform, Benzol unlöslich, in wasserhaltigem Aether nur wenig, anscheinend je nach dem Wassergehalt desselben löslich. Aus concentrirter wässriger Lösung wird sie durch Schwefelsäure und Salzsäure gefällt, löst sich aber beim Erwärmen, sowie im Ueberschuss der Säuren wieder. Auch durch Kochsalz wird sie aus wässriger Lösung gefällt, nicht durch Brechweinstein. Eisenchlorid erzeugt neben einem Niederschlag dunkelgrüne Färbung, die durch Zusatz von Alkalien oder Alkalicarbonaten blutroth wird. Beide Färbungen werden allmählich schmutzig. Alkalische Kupferlösung reducirt sie in der Wärme. Ihre Zusammensetzung wurde zu $C_{13}H_{16}O_7$, bei 100° im Kohlensäurestrom getrocknet zu $C_{26}H_{30}O_{13}$ gefunden. Die bei 100° getrocknete Substanz ist kaum mehr in kaltem, wenig in heissem Wasser löslich. Beim Kochen mit verdünnten Säuren oder Basen wird die Gerbsäure zersetzt, in letzterem Falle scheint Protocatechusäure zu entstehen. Mit Essigsäure — oder Benzoësäureanhydrid

erwärmt, liefert sie das Diacetat $C_{13}H_{14}O_7(C_2H_3O)_2$, beziehungsweise das Dibenzolat $C_{13}H_{14}O_7(C_7H_5O)_2$ als amorphe Massen. Das Diacetat konnte bromirt und nitriert werden, das Bromprodukt zeigte die Zusammensetzung $C_{34}H_{37}Br_3O_{18} = C_{26}H_{25}Br_3O_{14}(C_2H_3O)_4$, so dass die oben angenommene einfachste Formel der Gerbsäure wenigstens verdoppelt werden zu müssen scheint. Mit Braunstein und Schwefelsäure behandelt, liefert die Gerbsäure Chinon. Beim Erhitzen erweicht sie bei 100° , ist bei 120° flüssig, wird dann wieder dickflüssig und schaumig, bei 180° wieder dünnflüssig und lässt bei $220-260^\circ$ eine geringe Quantität Oel überdestilliren, während die überwiegende Menge ganz verkohlt. — Ausser der Gerbsäure wurde in kleiner Quantität ein braunschwarzer, in absolutem Alkohol unlöslicher, in Wasser leicht löslicher Körper aus den Blättern gewonnen, dessen Zusammensetzung $C_{13}H_{16}O_8$, bei 100° getrocknet, $C_{26}H_{30}O_{15}$ sein soll. — Wird die Gerbsäure in neutraler oder schwach alkalischer Lösung an der Luft wiederholt eingedampft, so hinterbleibt ein braunes, sprödes Harz, das in Wasser, Aether und Benzol unlöslich, in Alkohol, Essigsäure und Essigäther löslich ist, mit intensiver Farbe in Alkalien sich löst und gegen Eisenchlorid und alkalische Kupferlösung wie die ursprüngliche Gerbsäure sich verhält. Dieses Harz soll die Zusammensetzung $x C_7H_8O_3$ besitzen, ein braunes, amorphes Benzoylderivat nach dem Trocknen bei 100° $C_{35}H_{32}O_{11} = C_{21}H_{22}O_9(C_7H_5O)_2$ zusammengesetzt sein. — Bei der Destillation der Blätter mit Wasserdampf geht in sehr geringer Menge ein nach Thee riechendes ätherisches Oel über, das anscheinend bei 175° siedet und $C_{10}H_{20}O_2$ zusammengesetzt ist.

Pinner.

Ueber den giftigen Bestandtheil von *Andromeda Japonica*, Thunberg von Eykman (*Americ. Pharm. Journ.* 1882, 365). Die zur Familie *Ericaceae* gehörige *Andromeda* enthält in den frischen Blättern ein stickstofffreies Glycosid. Dasselbe ist ein amorphes Pulver, von bitterem Geschmack; löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform; unlöslich in Petroleumäther, Benzol und Schwefelkohlenstoff; fast unlöslich in reinem Aether. Die wässrige Lösung wird nicht durch neutrale Metallsalze, wohl aber durch basisches Bleiacetat gefällt. Wird eine alkoholische Lösung mit starker Salzsäure versetzt, so färbt sie sich schön blau; beim Verdampfen geht die blaue Farbe in violett-roth über; Concentrirte Schwefelsäure löst das Glycosid mit rother Farbe, welche nach einiger Zeit unter Abscheidung blaugrauer Flocken in rosa übergeht. Rosa färbt sich auch eine verdünnte salzsaure Lösung beim Kochen, während sich ein braunes Harz ausscheidet. Bei allen diesen Reaktionen tritt der Geruch von *Spiraea ulmaria* auf. Die Elementaranalyse ergab 60.5 pCt Kohlenstoff und 7.4 pCt. Wasserstoff. Das Asebotoxin, wie das Glycosid benannt wird, ist ein starkes Gift; die tödliche subcutane Dosis für ein Ka-

ninchen ist 3 Milligramm; entsprechend 0.2 g des frischen Blattes. Der Tod tritt unter Krämpfen ein.

Schotten.

Ueber das Erythrophlein, das Alkaloid der Sassyrinde von Erich Harnack (*Centralbl. med. Wissensch.* 1882, S. 145—146). Es ist leicht zersetzlich, und liefert analog dem Atropin, beim Kochen mit Säuren oder Alkalien einen sauren stickstoffhaltigen Körper neben einer flüchtigen Base.

Herter.

Analytische Chemie.

Ueber die **Trennung des Galliums** theilt Hr. Lecoq de Boisbaudran (*Compt. rend.* 95, 1192) die Fortsetzung seiner Studien mit. Von Wismuth, Kupfer und Quecksilber lässt sich Gallium am besten durch Schwefelwasserstoff in saurer Lösung, wobei es vollständig im Filtrate bleibt, abscheiden.

Pinner.

In einer **Notiz über mechanische Scheidung von Mineralien** setzt Hr. L. Pebal (*Monatsh. für Chem.* 8, 723—725) die Vortheile der von ihm vorgeschlagenen Methode, magnetische Bestandtheile aus Steingemengen mit Hilfe des Elektromagneten unter Wasser abzuschneiden, auseinander.

Pinner.

Untersuchungen über das Vorhandensein der Salpetersäure und des Ammoniaks in dem Wasser und dem Schnee, welche Hr. Civiale in den Alpengletschern gesammelt hat, von Boussingault (*Compt. rend.* 95, 1121). Im Anschluss an die Mittheilungen von Müntz und Aubin, betreffend die Abwesenheit von Salpetersäure in den auf dem Pic du Midi gesammelten Niederschlägen (vgl. *Berichte* XV, 3081), theilt Hr. Boussingault eine Reihe von Salpetersäure- und Ammoniakbestimmungen mit von Wässern, welche Hr. Civiale in den Jahren 1859—1865 von verschiedenen Alpengletschern entnommen hat. Im Liter waren enthalten:

	Salpetersäure	Ammoniak
Spitze des St. Bernhard, im Regenwasser	0.30 mg	1.10 mg
» » » » im Schneewasser	0.05 »	Spuren
Im Wasser aus dem See in der Nähe des Hospizes vom St. Bernhard	0.00 »	0.11 mg
Im Schnee von Velan (3760 m)	0.00 »	0.10 »
Mer de glace (Mont Blanc, 1350 m)	0.26 »	0.13 »
Gornergletscher (2400 m)	0.00 »	0.00 »
Aletschgletscher (2200 m)	Spuren	Spuren
Kaltenwassergletscher (3565 m)	0.00 mg	0.00 mg
Palügletscher (3000 m)	0.00 »	0.00 »
Cirque Comboë (2100 m)	0.66 »	0.30 »
Lac Seven	0.04 »	0.03 »

Der Schnee vom Cirque Comboü wurde gerade während eines heftigen Sturmes gesammelt und besass deutlich saure Reaktion. Verfasser bemerkt hierzu, dass auch in sehr bedeutenden Höhen in mehr oder minder grossen Zwischenräumen elektrische Entladungen und Hagelstürme stattfinden können, wie er selbst einmal einen schweren Hagelschlag in einer Höhe von 5900 m erlebt hat, sodass also die Bedingungen zum Vorhandensein von Salpetersäure in den Niederschlägen selbst der höchsten Luftschichten wenigstens bisweilen gegeben sind.

Plüner.

Analyse einiger Wasser von Moskau von P. Grigorjew (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1882 [1] 328). Moskau erhält täglich nur 635(000) Wedro guten Wassers, was noch nicht einmal einem einzigen Wedro auf jeden Einwohner gleichkommt. Dieses gute Wasser kommt aus den Wasserleitungen, die dasselbe aus den Quellen von Mytischtschy und Sokolniky herleiten, und aus dem Brunnen von Chodynsk. Alles übrige Wasser, dessen Menge 15 mal grösser sein soll, ist mehr oder weniger schlecht und meistens durchaus untauglich. Verfasser untersuchte nun, sich im Allgemeinen an Kubel und Tiemann haltend, 8 verschiedene Proben und zwar Wasser aus den Quellen zu Mytischtschy I und II, zu Sokolniky III, aus dem Flusse Jáusa, an dessen Quelle IV und dessen Mündung in den Moskau-Fluss V, aus dem Brunnen von Chodynsk VI, aus einem artesischen Brunnen VII und aus einem gegrabenen Brunnen. In 100.000 Theilen Wasser wurden gefunden (siehe nebenstehende Tabelle Seite 89):

Borsäurebestimmung von Edgar F. Smith (*Americ. chem. journ.* 4, 279—281). Die Methode besteht darin, dass Lösungen von Boraten mit überschüssigem, gemessenem Mangansulfat eine (weisse) Fällung von Manganborat, MnB_4O_7 , geben und dass man den Ueberschuss des Mangansulfates im Filtrate nach Volhard mit Permanganat (*diese Berichte* XII, 2175) bestimmt. Die Mangansulfatlösung enthielt in 10 ccm 0.06 g Mangansulfat, von der Chamäleonlösung entsprach 1 ccm = 0.00324 g Mangansulfat. Zur Prüfung der Methode vermischte man 10 ccm 1 procentiger Boraxlösung mit 10 ccm Mangansulfatlösung und dem gleichen Volumen Alkohol, filtrirte nach halbstündigem Stehen ab und wusch mit Alkohol nach. Das Filtrat wurde zur Trockne verdampft, mit Wasser aufgenommen und mit Chamäleon titirt. Bezeichnet d die Differenz zwischen angewandtem und zurückgemessenem Mangansulfat, so ergibt sich die Borsäure (x) nach der Proportion: $MnSO_4 : 2B_2O_3 = d : x$. (Gefunden 36.16—37.27 statt 36.60 pCt. Borsäure.) — Zur Bestimmung der Borsäure in unlöslichen Boraten, z. B. im Turmalin, wird der wässrige Extrakt der mit Soda erhaltenen Schmelze durch Digestion mit Ammonsulfat von Thonerde und Kiesel-

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
Suspendirte Stoffe	0.18	0.21	0.22	0.15	1.24	0.074	0.24	5.45
Rückstand bei 180°	14.70	14.20	8.63	10.56	30.60	31.60	82.08	178.60
Glührückstand	12.65	11.10	6.47	8.44	26.10	27.24	75.55	154.20
SiO ₂	1.20	1.23	2.05	0.85	0.94	1.40	0.76	1.13
SO ₃	0.54	0.53	0.44	0.07	2.58	2.36	37.51	31.90
P ₂ O ₅	0.21	0.32	—	—	Spur	0.11	—	—
N ₂ O ₅	0.128	0.182	0.39	0.175	0.149	1.496	0.087	21.17
Cl	0.12	0.22	0.91	0.11	2.08	1.35	1.14	24.51
CaO	5.44	5.27	2.05	3.14	9.20	11.70	12.34	45.52
MgO	1.09	1.02	0.41	0.65	2.04	1.95	8.26	10.67
K ₂ O	0.19	0.28	0.31	0.31	1.87	0.37	2.58	16.09
Na ₂ O	0.52	0.60	0.50	0.34	1.48	1.35	11.90	8.60
Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃	0.10	Spur	Spur	0.10	Spur	—	0.20	—
NH ₃	0.0076	0.0038	—	—	0.68	0.0114	0.038	Spur
CO ₂ [freie halbbebundene]	6.10	6.80	3.74	0.40	14.36	9.30	8.25	0.614
H ₂ S	—	—	—	—	nicht bestimmt	—	Spur	Spur
Zur Oxydation erforderliches KMnO ₄	0.73	0.89	2.29	6.49	6.56	0.85	0.40	6.62
Deutsche Härtegrade	6.96	6.69	2.61	4.0	12.04	14.43	23.90	60.46

Jawein.

säure befreit und nach Verjagung des Ammoniaks und Filtration wie die obige Boratlösung behandelt.

Gabriel.

Ueber die Reduktion von Eisenoxydlösungen von Peter T. Austen und Geo B. Hurff (*Americ. chem. journ.* 4, 282—284). Die Reduktion des Eisenchlorids zu Eisenchlorür (behufs Bestimmung mit Permanganat nach Zimmermann, *diese Berichte* XIV, 779) wird leicht und schnell bewerkstelligt, wenn man die Lösung, welche 5—10 ccm freier Salzsäure auf etwa 0.1 g Eisen in 100 ccm enthalten soll, nach und nach mit 15—20 ccm gesättigter Natriumsulfidlösung versetzt und so lange kocht, bis der entweichende Dampf vorgelegte dünne Permanganatlösung nicht mehr sofort entfärbt. Bei einer derartigen Eisenbestimmung braucht, wenn ein salzsäurelösliches Eisenerz vorliegt, die Kieselsäure nicht abgeschieden zu werden; dies soll aber geschehen, wenn ein Aufschliessungsmittel in Anwendung kam.

Gabriel.

Zur Neutralfettbestimmung von Max Gröger (*Dingler's polyt. Journ.* 246, 286—288). Unter der Voraussetzung, dass bei der Verseifung eines Fettes alle Glyceride gleichmässig so in Anspruch genommen werden, dass in den verschiedenen Graden der Zersetzung das Verhältniss derselben ungeändert bleibt, vereinfacht sich die Bestimmung von Neutralfett in Fettsäuregemengen wie folgt. Braucht man a ccm alkoholische Kalilauge (ca. 60 g Aetzkali in 1 L von mindestens 96° Tr.) zur Sättigung der freien Fettsäuren, b ccm derselben Lösung zur völligen Verseifung, so ist der Neutralfettgehalt in Procenten $p = 100(b - a) : b$, wenn der im Gemenge vorhandene Glycerinrest vernachlässigt werden kann. Kann letzteres infolge hohen Neutralfettgehaltes nicht geschehen, so muss durch einen Versuch festgestellt werden, wieviel an freien Fettsäuren (= P) aus 100 Theilen Neutralfett resultiren; dann ist $(b - a)(100 : P)$ das Maass für Neutralfett und $a + (b - a)(100 : P)$ das Maass für freie Säure + Neutralfett, folglich der Procentgehalt an Neutralfett

$$p_1 = [100(b - a)(100 : P)] : [a + (b - a)(100 : P)].$$

Für die in der Kerzenfabrikation verwendeten Neutralfette ist durchschnittlich $P = 95.6$, folglich wird

$$p_1 = 100 [1.046(b - a)] : [a + 1.046(b - a)].$$

Die Brauchbarkeit der Formeln wird durch beigefügte Analysen künstlicher Gemische von Rindstalg und dem daraus abgeschiedenen Fettsäuregemenge erwiesen.

Gabriel.

Ueber den Nachweis von Jodoform, Naphtol und Chloroform in thierischen Flüssigkeiten und Organen von Siegmund Lustgarten (*Monatsh. für Chem.* 3, 715—722). Verfasser sucht Jodoform im Harn oder Blut nachzuweisen, indem er die mit Kalilauge versetzte Flüssigkeit zum Theil destillirt, das Destillat (in letzterem Falle nachdem es wegen der etwa übergegangenen Aminbasen an-

gesäuert und nochmals destillirt worden ist) mit Aether ausschüttelt und der nach dem Verdunsten des Aethers bleibenden Rückstand mit etwas Phenol und concentrirter Natronlauge erhitzt. Bei Gegenwart von Jodoform tritt die bekannte intensive Rothfärbung (Rosolsäurebildung) ein. Erwähnt sei, dass sich Jodoform weder im Harn noch im Blute von mit Jodoform vergifteten Hunden nachweisen liess, obwohl 2—3 mg Jodoform in jeder beliebigen Harnmenge deutlich zu erkennen war. In gleicher Weise wird Naphtol nachgewiesen durch die vorübergehende blaugrüne Färbung, die es beim Erwärmen mit Chloroform und Natronlauge giebt, und das Chloroform endlich durch Erwärmen mit Naphtol und Natronlauge.

Pinner.

Ueber den Caffeingehalt der Guarana von Feemster (*Americ. Pharm. Journ.* 1882, 363). Eine ausgesuchte Probe von Samen enthielt 5.08 pCt. Caffein; der Durchschnittsgehalt in den Produkten des Handels wurde zu 4.32 pCt. gefunden. Diese Werthe wurden nach der im *Americ. Pharm. Journ.* 1875, 135 und 1877, 337 angegebenen Methode ermittelt.

Schotten.

Physiologische Chemie.

Ueber die Entstehungsweise der Muskelstarre von Catherine Schipiloff (*Centralb. med. Wissensch.* 1881, 291—204). Schliesst sich an die in *diesen Berichten* XIV, 2598 referirte Arbeit von Sch. und A. Danilewsky an. Verf. konnte durch Einspritzung von 0.1—0.25 pCt. Milch- oder Salzsäure in die Muskeln bei Fröschen Starre hervorbringen, welche durch 0.2—0.35 pCt. Säure wieder aufgehoben wurde, eben so wie durch eine der eingespritzten Säure äquivalente Menge Sodalösung und 13—15 pCt. Salmiaklösung. Der Eintritt der Todtenstarre wurde durch die Circulation einer schwach alkalischen Flüssigkeit in den Muskeln bis 23 Tage lang verhindert; nach Aussetzen der Durchspülung trat sie spontan ein. Der Myosin-gehalt der Muskeln (durch Erhitzen des mit 13 pCt. Salmiaklösung bereiteten Extractes gewonnen) im Verhältniss zum unlöslichen Rest wurde nach Eintritt der Todtenstarre nicht verändert gefunden. Da nun der todtenstarre Muskel eine grössere Acidität besitzt als der frische, und bei der spontanen Lösung der Starre die Acidität noch zunimmt, so schliesst Verfasser: Die Todtenstarre beruht auf einer temporären Ausscheidung von chemisch unverändertem Myosin aus seinem halbflüssigen Zustande im Muskelplasma; sie wird durch die post-mortale Säureentwicklung verursacht, und die spontane Auflösung

derselben in noch nicht der Fäulniss anheimgefallener Muskelmasse wird durch die Entwicklung grösserer Säuremengen bedingt.

Herter.

Zur Theorie des Fiebers von N. Zuntz (*Centralbl. med. Wissensch.* 1882, 561—562). Kaninchen, bei welchen durch Injection von Curare die Innervation der Muskeln aufgehoben war, zeigten unter dem Einfluss febererregender Agentien keine Temperatursteigerung, und keine Vermehrung des respiratorischen Gaswechsels. Er schliesst daraus, dass die Innervation der Muskeln die Ursache der feberhaften Steigerung des thierischen Stoffwechsels sei.

Herter.

Das Verhalten von Blut und Ozon zu einander von C. Binz (*Centralbl. med. Wissensch.* 1882, 721—725). Die Bildung von Methaemoglobin aus dem Oxyhaemoglobin der Blutkörperchen durch Ozon findet nach B. ziemlich langsam statt.

Herter

Ueber die Schicksale des Chloralhydrates und Butylchloralhydrates (Crotonchloralhydrates) im Thierkörper von E. Külz (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 28, 506—537). Ueber das Verhalten des Chloralhydrats und Butylchloralhydrats im Organismus von von Mering (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 6, 480—494). Ausführliche Darstellung der vorläufigen Mittheilungen, *diese Berichte* XIV, 2291 und XV, 1019.

Herter.

Ueber Bildung von Cyanwasserstoffsäure bei einem Myriapoden von C. Guldensteeden-Egeling (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 28, 576—579). In Treibhäusern bei Zeist (Holland) lebt ein Myriapode, nach Max Weber eine ausländische Species des Genus Fontaria, welcher, gereizt, Geruch nach Bittermandelöl verbreitet. Dieses Thier mit Wasser erhitzt, liefert ein Cyanwasserstoffsäure-haltiges Destillat. Nach Verf. ist diese Säure nicht vorgebildet, sondern entsteht aus einem in Alkohol, Benzol, Chloroform, Aether löslichen Körper neben Benzaldehyd durch Wirkung eines Fermentes.

Herter.

Die Orte und Breiten der Blutbänder von G. Valentin (*Zeitschr. f. Biol.* 18, 173—219). Verf. beschreibt das spectroscopische Verhalten des Blutes unter verschiedenen Verhältnissen und bei Einwirkung einer grossen Zahl von Reagentien. Aus den Angaben des Verf. sei folgendes hervorgehoben. Die Lage der Absorptionsbänder des Oxyhaemoglobin ist dieselbe für das Blut der verschiedenen Wirbelthierklassen. Verdünnung mit Wasser wirkt genau so wie Verringerung der Dicke der untersuchten Blutlösung. Bei allmählicher Verdünnung lässt die Lösung zuerst rothes Licht, entsprechend einer Wellenlänge von ungefähr 680 bis 593 oder 590 Milliontel Millimeter wahrnehmen ($D = 589$); später erscheint ein schwarzer gesonderter Bezirk; z. B. 593 bis 510. Dieser öffnet sich darauf durch einen schmalen, lichten Spalt, der zwischen 550 und 560 liegt und

sich allmählig verbreitert, indem zugleich ein immer grösseres Stück des Blauviolett sichtbar wird. Man hat endlich die beiden Bänder im Grün α (zwischen 593 und 588 bis gegen 570 und β 550 bis gegen 530. Die Lage derselben ist sehr beständig, besonders der Anfang des zweiten Bandes bei 550. Das durch Natriumsulfid an Stelle beider hervorgerufene scharf begrenzte Zwischenband geht von 570 bis 550. Kohlenoxyd bewirkt nach Verf., entgegen den Angaben der Autoren, keine Verrückung der beiden Oxyhaemoglobinbänder violettwärts. Verf. machte auch Untersuchungen über das dritte, von Soret beschriebene Band zwischen G und h.

Herter.

Der Stoffwechsel von 5 Kindern im Alter von 3 bis 13 Jahren von W. Camerer (*Zeitschr. f. Biol.* 18, 220—246). Fortsetzung der früheren Untersuchungen an denselben Kindern (*diese Berichte* XIV, 2289). Zwischen Juni 1880 und Mai 1881 wurden 6 je 4tägige Versuchsreihen angestellt. Die Kinder nahmen eine von dem Gewohnten nicht erheblich abweichende Kost in beliebiger Menge; bei Kind I trat während der Versuche Durchfall ein. Die folgenden Tabellen enthalten die Mittelzahlen aus den wichtigsten der von C. ausgeführten Bestimmungen.

Kind	Geburtstag	Mittleres Körpergewicht	Tägliche Nahrung		Kothfixa auf 100 Nahrungsfixa
			Verhältniss von Eiweiss: (Fett + Kohlehydrate)	Feste Bestandtheile	
I	1. IV. 1868	30.3 kg	1:4.8	391.4 g	5.2
II	12. IV. 1870	26.3 kg	1:4.4	319.3 g	5.4
III	1. XI. 1873	21.1 kg	1:4.2	337 g	6.4
IV	2. IX. 1875	15.4 kg	1:4.3	262.1 g	5.6
V	1. IV. 1877	13.0 kg	1:4.1	243.6 g	4.5

Kind	Wachsthum ¹⁾	In 24 Stunden pro Kilo Körpergewicht:		
		Harn	Harnstoff	Perspiration
I	0.39 g	36.8	0.62 g	23.4 g
II	0.17 g	44.4	0.64 g	23.4 g
III	0.29 g	45.7	0.84 g	29.2 g
IV	0.11 g	54.7	0.88 g	30.1 g
V	0.33 g	58.6	1.00 g	31.1 g

¹⁾ Täglich pro Kg Anfangsgewicht.

Ferner giebt Verfasser unter anderem die Werthe für die Ausnutzung der einzelnen Nahrungstoffe, die Harnausscheidung bei Tag und Nacht, die Stickstoffbilanz, die Ausscheidung von Kohlensäure und Wasser durch Haut und Lungen.

Herter.

Abwehr gegen die Angriffe von Prof. Edmund Pfüger in Bonn von C. Voit (*Zeitschr. f. Biol.* 18, 406—425). Vgl. *Arch. f. d. ges. Physiol.* 26, 289 und *diese Berichte* XV, 382. Betrifft die Harnstofftitrirung mit Quecksilbernitrat und die Ausscheidung des Stickstoffs aus dem Thierkörper.

Herter.

Entgegnung auf Zuntz's Kritik über seine calorimetrische Methode von W. Winternitz (*Du Bois-Reymond's Arch.* 1882, 423). Verf. vertheidigt seine Arbeit »Ueber die Bedeutung der Hautfunktion für Körpertemperatur und Wärmeregulation« (*Wiener med. Jahrb.* 1873, Hft. 1) gegen die Kritik von Zuntz (*Du Bois-Reymond's Arch.* 1882, 122).

Herter.

Ueber die Bedeutung der Amidsubstanzen für die thierische Ernährung von N. Zuntz (*Du Bois-Reymond's Arch.* 1882, 424—425). Nach Weiske (*diese Berichte* XV, 2261) beschränkt Asparagin den Eiweisszerfall im Thierkörper. Die mitgetheilten bestätigenden Versuche wurden unter Leitung von Z. und Lehmann von Bahlmann ausgeführt. Kaninchen erhielten 13 g Reisstärke, (durch Pepsin und Salzsäure von Eiweiss befreit) 2 g Candiszucker, 2 g Olivenöl, 0.33 g neutral reagirender Asche von Heu und Weizen und 0.09 g Chlor-natrium. Wurde neben dieser stickstofffreien Nahrung 1.5 g Asparagin gegeben, so wurde dadurch der Stickstoffverlust vom Körper der Thiere um 72.1 resp. 71.8 pCt. herabgesetzt. Wurde ausserdem noch 0.1 g Tyrosin, 0.05 g Taurin und 0.05 g Guanidinsulfocyanat gefüttert, so stieg der Eiweisszerfall um 156 pCt. gegenüber den stickstofffrei gefütterten Thieren. — Wurde ein Theil des Asparagin ersetzt durch das stark ammoniakhaltige Gemisch von krystallisirten Körpern, welches bei Pankreasverdauung von Fleisch gewonnen wurde, so war die N-Abgabe des Körpers um 1.7 pCt. gegenüber der Abgabe bei N-freier Nahrung erhöht. Das Fleischextrakt erhöht nicht den Nährwerth der zugleich gegebenen stickstofffreien Substanzen, es scheint den Eiweissverlust vom Körper nicht zu beschränken.

Herter.

Beiträge zur Chemie des Harns von G. Salomon (*Du Bois-Reymond's Arch.* 1882, 426—428). Das Xanthin, welches seit Scherer als normaler Bestandtheil des Harns gilt, wurde von ihm in Form von mikroskopischen Krystallen erhalten (radiär gestreifte Kugeln, mit oder ohne Stacheln). Das Vorkommen von Hypoxanthin war bisher zweifelhaft, E. Salkowski (*Virchow's Arch.* 80, 174) beschrieb einen hypoxanthinähnlichen Körper im Harn. Dieser ist nach

Scherer höchst wahrscheinlich mit Hypoxanthin identisch; er zeigt bis 2 mm lange, zu Drusen und Büscheln vereinigte Krystalle und giebt mit Silbernitrat krystallinische Fällung. Ein dritter, neuer Xanthinkörper, welchen S. Paraxanthin nennt, bildet sechseckige Tafeln, welche Arzruni krystallographisch untersuchte. Er schmilzt bei 270°, löst sich schwer in kaltem Wasser, leichter in heissem (mit neutraler Reaktion), ferner in Ammoniak, Salzsäure, Salpetersäure — diese Säuren bilden krystallisirende Salze —; Natronlauge fällt concentrirte Lösungen krystallinisch. Silbernitrat in salpetersaurer wie in ammoniakalischer Lösung giebt eine Fällung, welche aus warmer Salpetersäure krystallisirt; es fällen ferner Pikrinsäure, Phosphorwolframsäure, Kupferacetat, Bleiessig, und Ammoniak. Die gewöhnliche Xanthinprobe mit Salpetersäure und Natronlauge gelingt nicht gut, wohl aber erhält man bei der Weidel'schen Reaction (Eindampfen mit Chlorwasser und einer Spur Salpetersäure, und darauf Einwirkung von Ammoniakdampf) schön rosenrothe Färbung.

Herter.

Bericht über Patente

von Rud. Biedermann.

Wilhelm Helbig in Aussig a. Elbe. Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung von Schwefelnatrium und Schwefelkalium. (D. P. 20948 vom 10. Mai 1882.) Wird Roh-Soda oder Roh-Potasche für sich oder Soda- oder Potascherückstand mit einer dem darin enthaltenen Schwefelcalcium äquivalenten Menge von Soda oder Potasche unter einem Dampfdruck von ca. 3 Atmosphären mit der entsprechenden Menge Wasser gekocht, so erhält man Lösungen von Schwefelnatrium bzw. Schwefelkalium. Die Zersetzung erfolgt hierbei schneller und vollständiger, wenn auf ein Aequivalent Natron oder Kali in der Mischung mehr als ein Aequivalent Schwefelcalcium vorhanden ist.

W. Küsel in Stassfurt. Verfahren zum Auslaugen und Lösen von Salzgemischen. (D. P. 20734 vom 5. Mai 1882.) Das Verfahren beruht auf der Thatsache, dass man eine Salzlösung durch Wasserdampf, dessen Temperatur unter der des Siedepunktes der Lösung liegt, bis nahe zum Sieden erhitzen kann. Man füllt das Lösegefäß mit dem Salzgemisch und lässt die Löseflüssigkeit zufließen, bis das Niveau derselben über einem oben ausgehenden Seitenrohr steht, an welches sich eine Centrifugalpumpe schliesst. Diese saugt die Salz-

lösung über dem Salzgemisch ab und treibt sie in einen über dem Lösegefäss befindlichen Condensator. In diesem wird die Flüssigkeit fein zertheilt und innig mit gewöhnlichem Retourdampf gemischt. Die erhitze Lauge fliesst dann durch ein Rohr unter den Siedeboden des Lösegefässes, dringt von hier aus durch die Sieblöcher in die Salzmasse, wirkt lösend und strömt oben der Pumpe wieder zu.

George Prim in Mons. Herstellung salpetriger Dämpfe mittelst der Elektricität aus der atmosphärischen Luft. (D. P. 20722 vom 15. März 1882.) Von einem Ruhmkorff'schen Induktor gehen zwei Paar Leitungsdrähte in das Innere eines mit comprimierter, feuchter Luft gefüllten Behälters. Zwischen dem einen Paar geht die Elektricität mit Funken über. Der secundäre Strom geht durch die Leitungsdrähte in zwei sich gegenüberstehende parallele Platten, zwischen welchen dunkle Entladung stattfindet. Die entstandenen salpetrigen Dämpfe und überschüssiger Stickstoff entweichen durch eine mit beschwertem Ventil versehene Oeffnung am Boden des Gefässes, und jene werden durch Alkali absorbirt.

Alex. Mc. Dougall in Penrith. Behandlung ammoniakhaltiger Lösungen. (Engl. P. 202 vom 14. Januar 1882.) Gaswasser, gefaulter Urin oder dergleichen wird mit einer Mischung von Sägemehl, gebrauchter Gerberlohe oder Torf mit Calcium- oder Magnesiumsulfat oder -chlorid behandelt, damit sich Ammoniumsulfat beziehungsweise -chlorid und die Carbonate der alkalischen Erden bilden.

Edward D. Kendall in Brooklyn. Darstellung von Anilin und Toluidin, sowie von Farbstoffen daraus. (Engl. P. 384 vom 25. Januar 1882.) Das Verfahren besteht wesentlich darin, Nitrobenzol und Nitrotoluol in einer porösen Zelle in verdünnter Schwefelsäure oder Salzlösung der Einwirkung eines von einer Batterie oder einer dynamoelektrischen Maschine erzeugten elektrischen Stromes auszusetzen. An der negativen Elektrode wird durch den nascirenden Wasserstoff Anilin, beziehungsweise Toluidin gebildet. Wenn letztere Körper der Wirkung der positiven Elektrode der Batterie ausgesetzt werden, so scheidet sich hier ein fester Farbstoff ab. Durch eine einfache Vorrichtung wird der die negative Elektrode bildenden Kohlenplatte eine vibrirende Bewegung ertheilt, damit das Nitrobenzol und das Wasser sich mischen und jenes in Berührung mit dem Wasserstoff kommt. Oder die Kohle wird mit einem Gewebe umgeben, dessen unterer Theil in den flüssigen Nitrokohlenwasserstoff taucht und denselben zu der Kohlenplatte, wo sich Wasserstoff entwickelt, führt. Die Darstellung von Farbstoffen am positiven Pol bietet gegenüber den Versuchen Goppelsröder's nichts Neues.

Ad. Winther in Triessen. Darstellung von Orcin. (D. P. 20713 vom 21. October 1881.) Von der Voraussetzung ausgehend,

dass das Orcin Dioxytoluol sei, dessen beide Hydroxylgruppen in der Metastellung zu der Methylgruppe sich befinden, beansprucht der Patentinhaber die Darstellung von Orcin aus den Toluolderivaten, welche zwei in Hydroxyl umwandelbare Gruppen in der genannten Beziehung zu der Methylgruppe enthalten. Insbesondere wird die Darstellung des Orcins nach bekannten Methoden beschrieben aus Metadinitrotoluol, Metabrom (chlor-, jod-) toluolmetasulfosäure, Metabrommetatoluidin, Metadibrom (chlor-, jod-) toluol, Toluolmetadisulfosäure. Ferner wird die Darstellung von Substitutionsprodukten und Homologen des Orcins angegeben. (Vergl. das Patent gleichen Inhalts von Nevile, Engl. P. 4389, 1881 auf S. 2650, Bd. XV der Berichte.)

George Payne in Millwall. Destillation von Glycerin. (Engl. P. 203 vom 14. Januar 1882.) Um die übermässige Verdünnung des mit Wasserdampf überdestillirenden Glycerins zu vermeiden, kommt das Dampfgemisch aus dem Destillationsgefäss zunächst in einen cylindrischen Raum, dessen Temperatur die Condensation des Glycerins, aber nicht die des Wasserdampfes gestattet. Die Dämpfe gelangen in mehrere Röhren, die sich in dem von überhitztem Wasserdampf durchströmten Cylinder befinden.

Alfr. Jean Huet in Paris. Behandlung thierischer Abfälle zur Gewinnung von Fett, Talg und Gelatine. (Engl. P. 134 vom 10. Januar 1882.) Das sortirte und zerkleinerte Rohmaterial wird zunächst durch Behandlung mit Aluminiumchlorid vor Zersetzung geschützt. Die ausgepresste Masse wird mit klein gehacktem Stroh vermischt und auf einer geneigten hohlen Platte durch Dampf auf etwa 100° erhitzt. Darüber kommt eine andere ebenfalls geheizte Platte. Infolge des Druckes und der Wärme fiesst das Fett aus. Später scheidet sich auch Wasser aus und bildet eine braune Gelatine-lösung. Der Rückstand kommt dann noch in eine Warmpresse, wo noch etwas Fett und Gelatine gewonnen wird. Der dann bleibende Kuchen dient als Viehfutter oder Dünger. Nach diesem Verfahren wird eine zu hohe Temperatur, welche das so gewonnene Fett bisher sehr verschlechterte, vermieden.

Arth. Brin und L. Qu. Brin in Paris. Darstellung von Wein aus Rüben. (Engl. P. 196 vom 13. Januar 1882.) Rother Wein wird aus der rothen Rübe erzeugt, welche in rohem Zustande oder gekocht angewendet werden kann. In letzterem Falle erhält der Wein eine bessere Farbe. Die Rüben werden dann zerrieben und die Pulpe kann gleich der Gährung unterworfen werden oder wird besser erst ausgepresst. Den Saft lässt man dann in Bottichen aus Holz oder Cement, die mit Heizröhren versehen sind, gähren. Die Gährung kann durch Hefe eingeleitet werden und auch Malzaufguss oder Aepfelsaft zugesetzt werden. Nach der Gährung wird die Flüssigkeit mit Eichengerbsäure versetzt, bleibt einige Zeit in Ruhe und wird filtrirt. Weiter wird der Wein wie Traubenwein behandelt.

Weisser Wein wird ebenso aus der weissen Rübe dargestellt; nur soll bei Beginn der Gährung ein wenig Salpetersäure zugesetzt werden und nachher die Masse gerührt und mit Malzaufguss versetzt werden. Der rothe Rübenwein hat eine so intensive glänzende Farbe, dass er auch zum Versetzen von rothem Traubenwein benutzt werden soll.

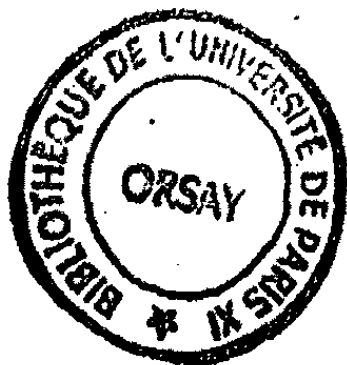
Otto Lahrmann in Altona. Verfahren zur Herstellung künstlicher Muttermilch. (D. P. 19777 vom 6. December 1881.) Der Milch von Säugethieren wird nach vorausgegangener Analyse ein Zusatz von Zucker und Rahm bezw. Wasser gegeben und dieselbe darauf mit einem geeigneten Fermente (z. B. Pankreasferment) behandelt, bis der überschüssige Theil der durch Säure fällbaren Eiweissstoffe in Peptone bezw. peptonähnliche Körper übergeführt ist.

Fredr. Will. Cottrell in London. Künstliches Elfenbein. (Engl. P. 220 vom 16. Januar 1882.) Pflanzenfaser wird nitriert; die Säure wird nach dem Nitriren nicht vollständig ausgewaschen. Darauf wird die Masse mit einer concentrirten Lösung von Bariumsulfid behandelt. Dabei sollen noch concentrirte Lösungen von Alaun, Soda und Wasserglas zugesetzt werden.

J. A. Devèze in Bordeaux. Apparat zur Prüfung alkoholischer Flüssigkeiten. (Engl. P. 250 vom 18. Januar 1882.) In einem mit Kühler versehenen Destillationsapparat wird eine gewisse Menge der Flüssigkeit der Destillation unterworfen. Das Destillat wird in einem Gefäss aufgefangen, bis ein markirtes Volumen erlangt ist. Dies Gefäss hängt an dem einen Arm einer empfindlichen Waage, auf deren anderem Arm ein Laufgewicht verschiebbar ist. Die Scala auf diesem Arm giebt den alkoholischen Procentgehalt der Flüssigkeit an.

Ad. Vollmar in Kempten. Neuerungen an Filtrirvorrichtungen. (D. P. 20122 vom 7. April 1882.) In dem Filtergehäuse sind die Filterelemente angebracht, welche aus cannelirten Holzcy lindern bestehen. Um diese ist die Filtrirschicht, eine zwischen zwei weitmaschige Tuchstreifen gepresste Schicht von Papiermasse, gewickelt. Das Filtrat ergiesst sich aus den Hohlkehlen, ohne mit der Luft in Berührung zu kommen, in einen Zinntrichter und weiter in den Sammelbehälter.

Nächste Sitzung: Montag, 22. Januar 1883 im Saale der Bauakademie am Schinkelplatz.



Sitzung vom 22. Januar 1883.

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

Der Vorsitzende beklagt, die Versammlung von einem schmerzlichen Verluste in Kenntniss setzen zu müssen, den die Gesellschaft seit der letzten Sitzung erlitten hat. Am 15. Januar ist

DR. KARL LUDWIG REIMER

in der Blüthe der Jahre aus unserer Mitte geschieden. Einigen von uns ist er ein theurer Freund, Anderen ein bewährter Arbeitsgefährte, wieder Anderen ein erprobter Verbündeter im geschäftlichen Verkehre, uns Allen ein lieber Vereinsgenosse gewesen, dessen ernste und erfolgreiche Betheiligung an dem Ausbau unserer Wissenschaft uns unvergesslich bleiben wird.

Karl Ludwig Reimer, am 25. December 1845 zu Leipzig geboren, entstammte der berühmten Buchhändlerfamilie dieses Namens. Sein Grossvater Georg Reimer (aus Greifswald gebürtig), der Gründer des grossen, noch heute bestehenden Buchhändlergeschäftes in Berlin, war ein in weitesten Kreisen angesehener Mann. Er hatte als Officier in den Freiheitskriegen mitgefochten und war auf diese Weise mit Scharnhorst, Gneisenau und anderen militärischen Koryphäen der Zeit in Verbindung getreten. Sein Haus, — das heutige Hausministerium in der Wilhelmstrasse, — war der Sammelplatz vieler ausgezeichneten Zeitgenossen, unter denen Fichte und Schleiermacher besonders zu nennen sind. Auch mit Ernst Moritz Arndt stand er in freundschaftlichem Verhältnisse und theilte das Schicksal des Letzteren, ob seiner freisinnigen Meinungen in der traurigen Periode der Angst vor dem Demagogenthum mancherlei Unbill zu erfahren. Georg Reimer's ältester Sohn Karl August war der Vater unseres Vereinsgenossen. Gleichfalls Buchhändler, hatte dieser umsichtige und an vielen literarischen Unternehmungen betheiligte Mann das Weidmann'sche Geschäft in Leipzig erworben, welches er im Jahre 1854 nach Berlin verlegte.

Karl Ludwig Reimer erhielt daher seine Ausbildung vorzugsweise in Berlin, und zwar auf dem hiesigen Friedrichs-Gymnasium, dessen Director, A. Kreh, ein vertrauter Freund des Vaters war. Als solcher bewährte er sich auch nach dem frühen Tode des Letzteren, indem er sich in liebevollster Weise an der Erziehung des Knaben und seines jüngeren Bruders betheiligte. Nach Beendigung seiner Gymnasialstudien im Frühjahr 1865 bezog Karl Reimer die Universität. Schon frühzeitig hatte sich bei ihm eine Vorliebe für die naturwissenschaftlichen Disciplinen entwickelt, so dass er alsbald, ohne lange zu suchen, seine ganze Kraft den chemischen Fächern zuzuwenden vermochte. Er studirte zunächst in Göttingen, ging aber schon im Herbst nach Greifswald, wo er als Einjährig-Freiwilliger in das Pommersche Jägerbataillon No. II eintrat. Als Pommerscher Jäger zog er 1866 mit in den Krieg. Der böhmische Feldzug sollte unserem Freunde verhängnissvoll werden. Wohl war er aus dem Gefecht bei Potkost und aus der Schlacht von Königgrätz, wo er im dichtesten Kugelregen gestanden hatte, unversehrt hervorgegangen, aber es war ihm gleichwohl nicht vergönnt, mit der siegreichen Armee in die Heimath zurückzukehren. Schon bald nach dem Tage von Königgrätz wurde er von der furchtbaren Seuche ergriffen, welche verheerender als die feindlichen Kugeln die Reihen unseres Heeres gelichtet hat. Krank nach Berlin zurückgebracht, erholte er sich langsam unter der sorgfältigen Pflege der Mutter, allein die so kräftig angelegte Natur hatte einen Stoss erlitten, von dem sie sich eigentlich nie wieder ganz erholt hat. Indessen konnte Karl Reimer doch schon bald seine Studien wieder aufnehmen, zunächst in Greifswald, dann in Heidelberg, endlich in Berlin. Im Jahre 1870 wurden diese Studien von Neuem durch den Feldzug nach Frankreich unterbrochen; dem Landwehr-Regiment No. 20 eingereiht, gelangte er mit dem deutschen Heere bis in die Champagne. Nach Berlin zurückgekehrt, vollendete er im hiesigen Laboratorium eine Arbeit »Ueber einige Derivate des Gährungsbutylalkohols«, auf welche hin er am 15. Juli 1871 den philosophischen Doctorgrad erwarb.

Nach seiner Promotion nahm er die Stellung eines chemischen Assistenten an der Königl. Forst-Akademie in Neustadt-Eberswalde an. Allein sein mit Vorliebe praktischen Aufgaben zugewendeter Sinn hatte ihn längst den Beruf eines technischen Chemikers als den seinen Fähigkeiten und Neigungen am meisten entsprechenden erkennen lassen. Er zögerte daher auch nicht, nachdem er noch kurze Zeit aushilfsweise als Assistent im hiesigen Universitäts-Laboratorium fungirt hatte, eine ihm gebotene Stellung als Chemiker in der berühmten chemischen Fabrik von C. A. F. Kahlbaum anzunehmen. Später leitete er eine hiesige Fabrik von Zinn-Präparaten, nachdem ihr Begründer Theodor Goldschmidt gestorben war.

Um diese Zeit, 1875, machte Reimer die schöne Entdeckung, dass sich bei der Einwirkung von Chloroform auf Phenol in Gegenwart von Alkalien Salicylaldehyd erzeugt. Er hat diese Entdeckung in erster Linie unserer Gesellschaft mitgeteilt, und Viele von uns werden sich der anspruchslosen Form erinnern, in welcher er damals von seiner wichtigen Beobachtung Mittheilung machte. Das Verhalten des Phenols zum Chloroform war bereits von den verschiedensten Seiten Gegenstand der Untersuchung gewesen, aber, merkwürdig genug, dieser neue Bildungsprocess, das Prototyp von Hunderten ähnlicher Umbildungen, war ganz und gar unbeachtet geblieben. Die Entdeckung dieser neuen Bildungsweise des Salicylaldehyds stellte einen höchst interessanten, aber bis dahin nur schwierig zugänglichen Körper den Chemikern in beliebiger Menge und zu billigstem Preise zur Verfügung. Ihre wissenschaftliche und industrielle Tragweite konnte nicht bezweifelt werden, und Reimer, der sich in seiner damaligen Stellung fast ausschliesslich mit anorganischen Substanzen zu beschäftigen hatte, sah sich plötzlich wieder auf das Gebiet der organischen Verbindungen zurückversetzt. In der Absicht, die neu aufgefundenene Bildungsweise aromatischer Aldehyde technisch zu verwerthen, trat Karl Reimer im Jahre 1876 als Theilhaber in die Vanillinfabrik von Dr. Wilh. Haarmann in Holzminden ein, welche fortan den Namen »Haarmann & Reimer« annahm.

Das Leben hatte sich nunmehr für unseren Freund in erfreulichster Weise gestaltet. Er hatte das richtige Fahrwasser gefunden, und ein günstiger Wind schien ihm die Segel zu schwellen. Auch seine seit dem böhmischen Feldzuge noch immer schwankende Gesundheit begann sich zu befestigen. Allein der glücklichen Jahre waren ihm gleichwohl nur wenige beschieden. Die alten Krankheitserscheinungen stellten sich schon bald in vermehrter Heftigkeit wieder ein, so dass er wiederholt genöthigt war, seine Thätigkeit zeitweise zu unterbrechen und endlich 1881 die Stelle als Mitdirigent der Fabrik gänzlich niederzulegen. Längerer Aufenthalt im Süden, namentlich in Montreux und auf der Insel Capri, brachte nur vorübergehende Linderung. Noch einmal, im Anfange des vorigen Jahres, schien sich eine nachhaltige Besserung einzustellen, so dass er schon glaubte seine Arbeiten wieder aufnehmen zu können. Aber als er im vorigen Herbste aus der Schweiz zurückkehrte, war sein Zustand bereits ein hoffnungsloser; er selber hatte bis zum letzten Augenblicke die Hoffnung der Wiedergenesung behalten.

Karl Reimer war ein tüchtiger Mann in des Wortes edelster Bedeutung, dessen Charakter sich in allen Lebensverhältnissen bewährt hat, ein treuer Freund, ein heiterer Genosse. Er war überall beliebt;

Jeder freute sich seines guten Humors und hörte ihm gerne zu, wenn er in launiger Weise, zumal von seinen Kriegesfahrten, erzählte.

In der Wissenschaft ist ihm durch seine schöne Entdeckung der Aldehydbildung ein bleibendes Andenken gesichert. Schon heute hat sich die Bezeichnung »Reimer'scher Process« in den Laboratorien eingebürgert, und wohl dürfen wir uns daher beim Abschiede von unserem Freunde des tröstlichen Wortes des Dichters erinnern, welcher für jede Regung des Menschenherzens den rechten Ausdruck findet:

*Non omnis moriar multaque pars mei
Vitabit Libitnam.*

Die Anwesenden erheben sich, um das Andenken des Geschiedenen zu ehren.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

C. Ennes,	}	Strassburg i./E.;
H. Rasch,		
Th. Momm,		
Fr. Langguth,		
Ed. Spiegler,		
St. Haller,	}	Berlin;
St. Wertheim,		
A. M. Comey, Somerville, Mass.;		
J. S. Pearson, College Hill, Mass.;		
Paul Keller,	}	Leipzig;
Carl Beyer,		
Ulrich Genzken,		
Richard Hoffmann,		
Otto Henzold,		
Carl Riess,		
Max von Stojentin,		
Ernst Kauder,	Joseph Bierer, St. Ludwig i./E.;	
Autrick, stud. phil., Berlin;		
Otto Jung,	}	Berlin;
Otto Jacoby,		
W. J. Kemp, J. C. S., A. d. C., Redhill, Surrey;		
Franz Pfaff, Zürich;		
G. H. Bostock, Manchester;		
Robert Emden, Strassburg i./E.;		
Dr. Bronislas Lachowicz, Bern;		
Ludwig Gattermann,	}	Berlin;
Dr. Reinke,		

Adolf Geitel, Gouda in Holland;
 Theodor Salzer, Worms;
 Robert Schlipphaus, { Göttingen;
 Eduard Broemme, {
 Célestin Geissmann,
 Théobald Baumann,
 Josef Birnbaum,
 Xavier Weber,
 Eugène Zuber,
 Adolf Kertesz,
 Eduard Weingärtner, } Müllhausen i./E.
 Victor Gastiger,
 Káro Bayer,
 Bronislaus Setlick,
 Serge Nazarov,
 Frédéric Trimbach,
 Benjamin Dietsch,

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Wilhelm Halberstadt, } Assist. am anorg. Laborat. d. Techn.
 Hochschule, Aachen (durch
 Oscar Baner, } A. Classen und W. Lacoste);
 Dr. Cesare Schiaparelli, Piazza Vittorio Emanuele I,
 No. 18, Turin (durch A. Cossa und A. W. Hofmann);
 Dr. Max Senff, Rübeland i. H. (durch O. Briest und
 F. Salomon);
 Jacob Bodewig, Univers.-Laboratorium, Berlin (durch
 Ferd. Tiemann und W. H. Max Müller);
 Samuel Rideal, Devon Lodge, Mayow Road, Forest Hill,
 London (durch R. T. Plimpton und H. Forster Morley);
 Dr. G. Burkhard, Alexandrinenstr. 24, Berlin (durch C.
 Scheibler und Ferd. Tiemann);
 Alexander Pawlinoff, Chem. Univers.-Laborat., St. Peters-
 burg (durch W. v. Tiesenholt und M. Lwow);
 Dr. Robert Brix, Assist. am
 Polytechnikum,
 Rud. Rempel, Neue Wein- } Stuttgart (durch C. Hell
 steige 32, } und Fr. Gantter);
 Joh. Telbisz, Polytechnikum,
 Herm. Dubois, Chem. Institut, Strassburg i. E. (durch
 Gustav Ebert und A. Beer);

- William J. Comstock, } Arcisstr. 1, München, Laborat.
 Benno Homolka. } d. Akad. d. Wissensch. (durch
 C. F. Göhring, } O. Fischer und H. Freiherr
 W. Stommenger, } v. Pechmann);
- Karl Pathe, Marienstr. 41, } Karlsruhe (durch K.
 Alfred Würthe, Amalienstr. 1, } Birnbaum und W.
 Jacobo A. Sesurun, Bahnhofstr. 36, } Kelbe);
- Dr. Georg Kauffmann, Tamnhausen b. Wüstegiersdorf
 (durch E. Bamberger und J. Philipp);
- Dr. Arthur Rindell, Lector in Mustiala, Hjelt (durch A.
 Pinner und E. Baumann);
- Dr. F. Röhmman, Privatdocent a. d. Universität, Breslau
 (durch E. Baumann und C. Schotten);
- Friedrich Kornfeld, Langegasse, Prag (durch C. Oster-
 mann und C. A. Martius);
- James Lund, Mass. Institute of Techn., Boston, Mass.
 (durch L. M. Norton und T. H. Norton);
- J. Bavier. Chemiker b. J. R. Geigy, Basel (durch A.
 Klage und J. Weinmann);
- Karl Hanofsky, Assist., K. K. Techn. Hochschule, Brünn
 (durch M. Hönig und Fr. Berger);
- Emilio Estacis, Pharmaceut, Belem bei Lissabon (durch
 C. v. Bonhorst und Ferd. Tiemann);
- Franz Pallos, Assistent an der Techn. Hochschule, Graz
 (durch H. Schwarz und Ferd. Tiemann);
- Kasimir Gonsiorowski, } Univers.-Laborat. Zürich (durch
 Adolf Pahl, } V. Merz und A. Weber);
- August Franksen, }
- M. André, 5 Rue d'Assas, } Paris (durch A. Etard
 Aug. Flammant, 77 Rue de } und Ferd. Tiemann).
 Maubeuge, }

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

892. Schiff, Roberto. Sui volumi molecolari delle sostanze liquide. Roma
 1882. Sep.-Abdr. (Verf.)
1397. Hjelt, E. Friedrich Wöhler (Nekrolog in schwedischer Sprache).
 Helsingfors 1882. (Verf.)
1398. D'Otreppe de Bouvette. De l'action du chlore sur le chlorure
 butylique tertiaire. Bruxelles 1882. Sep.-Abdr. (Verf.)
1399. Gerber, Nicolaus. Die natürliche Preservation der Kuhmilch und die
 Milchverproviantirung der Zukunft sowie deren Werth für die Hygiene
 und Nationalökonomie. New-York 1883. (Verf.)
1400. Obach, Eugen. Ueber Schwefelkohlenstoff, insbesondere dessen Ver-
 halten zu Kaliumpermanganat.

1401. Obach, Eugen. Messrs Siemens Brother's measuring instruments employed in connection with powerful currents.
 1402. —. Eine Batterie für starken Strom und langandauernde Constanz. — Vorlesungsversuch über den galvanischen Leitungswiderstand von Metalldrähten. Sep.-Abdr. (Verf.)

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

Mittheilungen.

24. Ernst Louis: Ueber einige aromatische Amine.

(Eingegangen am 19. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Anilin und Phenol setzen sich beim Erhitzen mit Chlorzink um unter Bildung von Diphenylamin, also von einer secundären Base. Dagegen entsteht, wenn an Stelle des Phenols Amylalkohol oder Aethylalkohol genommen wird, sonst unter denselben Umständen, nach den Angaben von Calm¹⁾ und von Benz²⁾, wenigstens in erster Linie, ein primäres Amin — bezw. ein Amidoamylbenzol und Amidoäthylbenzol. Benz hat die von ihm dargestellte Aethylbase als das *p*-Amidoäthylbenzol erkannt und theilt überdies mit, dass auch beim Erhitzen von Chlorzink-*o*-Toluidin mit Weingeist ein primäres Amin, nämlich ein Aethyl-*o*-Amidotoluol, sich bilde.

Ueber die Reaktionsweise des Anilins mit andern wie den zwei oben genannten Alkoholen lagen noch keine Angaben vor — und schienen daher Beiträge an die Ausfüllung der hier vorhandenen Lücke wünschenswerth zu sein.

Auf Anregung des Hrn. Prof. Merz habe ich unter solchen Verhältnissen Versuche unternommen, über das Verhalten des Anilins gegenüber dem Propyl-, Isopropyl- und Isobutylalkohol bei höherer Temperatur und in Gegenwart von Chlorzink — sowie auch über das Verhalten des Anilins gegenüber dem letzteren Alkohol beim Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid.

Amidopropylbenzol.

Ich bediente mich einer Mischung aus gleichen Molekülen Anilin, Propylalkohol und Chlorzink. Sie wurde jeweilen acht Stunden erhitzt.

¹⁾ Diese Berichte XV, 1642.

²⁾ Diese Berichte XV, 1646.

Wie vorläufige Versuche ergaben, findet bei der Siedetemperatur des Wassers noch gar keine, bei 150° nahezu keine, auch bei 230° eine noch nicht erhebliche Reaktion statt. Das im letztern Falle, nach später beschriebenen Verfahren, ausgeschiedene Oel siedete zwar von 180—270°, aber die Hauptmenge war offenbar noch unverändertes Anilin.

Ich fand schliesslich, dass eine recht gute Ausbeute an Propyl-derivaten des Anilins erhalten wird, wenn man die oben angegebene Mischung während 7—8 Stunden auf etwa 260° erhitzt.

Das Reaktionsprodukt bildete, nach dem Erkalten, eine rothgelb gefärbte, homogene Masse. Beim Oeffnen des Rohres zeigte sich starker Druck, und es entwich ein mit leuchtender Flamme brennendes Gas von unangenehmem Geruch.

Um die erwartete propylirte Base zu isoliren, habe ich das Reaktionsprodukt mit verdünnter Salzsäure erwärmt. Es wurde leicht und bis auf wenige Oeltropfen gelöst. Durch überschüssiges Ammoniak erhielt ich ein braunes aufschwimmendes Oel, welches mit Aether ausgeschüttelt und nach der Verjagung des Aethers destillirt wurde. Die Destillation begann gegen 180° und erstreckte sich bis 290°; bei dieser Temperatur blieb nur noch wenig von einer dunklen Flüssigkeit zurück, welche in der Kälte eine syrupöse Beschaffenheit annahm.

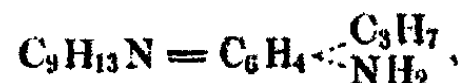
Bei erneuter und nun fraktionirter Destillation ging ein Theil des Oels, in der Hauptsache jedenfalls Anilin, von 180—212°, ein anderer grösserer Theil zwischen 215—220° über, die letzten Parteen destillirten von 250—290°. Durch wiederholte Fraktionirung dieser drei Theile fand ich bestätigt, dass die Hauptmenge des gesammten Oels zwischen 215—240° siedet, und ferner, dass wiederum innerhalb dieser Grade das Thermometer von 220—230° am längsten stationär sei. Einen constanten Siedepunkt konnte ich durch abgestuftes Destilliren nicht erhalten. Das von 215—240° übergegangene Oel bildet jedoch mit Schwefelsäure ein nur mässig lösliches Salz. Auf Zusatz von verdünnter Säure entstand eine weisse krystallinische Masse, welche sich in kochendem Wasser löste und beim Erkalten in farblosen, glasglänzenden Blättchen anschoss.

Die Krystallisation erfolgt nur in schwefelsäurehaltigem Wasser, jedoch ist ein bedeutender Säureüberschuss zu vermeiden, da auch in diesem Falle die Krystallbildung unterbleibt oder eventuell blos schwierig vor sich geht. Ausserdem sei bemerkt, dass es keinen Vortheil hat, die Mutterlauge von den Krystallen durch Eindampfen zu verarbeiten. Besser ist es, die Oelbase in der Mutterlauge jedesmal durch Ammoniak auszuscheiden und ihr schwefelsaures Salz in der oben erwähnten Weise wieder von Neuem darzustellen. Durch mehrfaches Umkrystallisiren erhält man leicht ein reines, weisses, blättrig krystallinisches

Sulfat. Derartiges Präparat lieferte auf Zusatz von Ammoniak ein farbloses Oel, welches bei 224—226° siedete.

Das Oel entwickelte beim Erwärmen mit etwas Chloroform und weingeistiger Kalilauge einen intensiven Geruch nach Pseudocyanür, und war hiernach ein primäres Amin entstanden.

Die Analyse dieses Amins ergab zur Formel des Amidopropylbenzols,



stimmende Werthe.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	80.00	80.00 pCt.
Wasserstoff	9.62	9.64 »

Das Amidopropylbenzol bildet ein angenehm aromatisch riechendes, wenn eben destillirt, farbloses Oel, welches sich aber nach einiger Zeit am Lichte bräunt. Dasselbe löst sich nur äusserst wenig in Wasser, aber so zu sagen in jedem Verhältnisse in Weingeist und Aether. Mit Wasserdämpfen geht die Propylbase leicht über.

Schwefelsaures Amidopropylbenzol, $(\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$.

Unter den Salzen der propylirten Base zeichnet sich ihre Verbindung mit Schwefelsäure durch hübsche Krystallisation und geringe Löslichkeit in kaltem Wasser aus. Das Sulfat krystallisirt aus heissem, schwach schwefelsäurehaltigem Wasser in weissen, glasglänzenden Blättchen. Es löst sich leicht in warmem Alkohol, nur wenig in Aether.

Der Schwefelsäuregehalt der bei 100° getrockneten Verbindung entsprach der oben angeführten Formel.

	Berechnet	Gefunden
Schwefelsäure	26.63	26.49 pCt.

Oxalsaures Amidopropylbenzol, $(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N})_2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

Dieses Salz wird aus seiner Lösung in heissem Wasser als krystallinisch körnige Abscheidung erhalten. In kaltem Wasser löst es sich nur spärlich, zwar langsam, aber doch reichlich in heissem Wasser, ebenso in warmem Alkohol, nur wenig in Aether. Durch freie Oxalsäure wird die Löslichkeit in Wasser bedeutend erhöht.

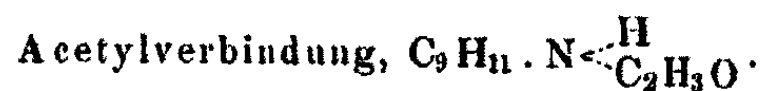
Elementaranalyse:

Angewandt über Schwefelsäure getrocknetes Oxalat.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	66.70	66.43 pCt.
Wasserstoff	7.78	7.79 »

Das Amidopropylbenzol löst sich leicht in Salzsäure, aber sämtliche Versuche, eine krystallisirte Verbindung darzustellen, sind erfolglos geblieben. Die benzolische Lösung der Base wurde durch eingeleiteten Chlorwasserstoff nicht gefällt.

Auch ist es mir nicht gelungen, ein gut charakterisirtes Platindoppelsalz zu erhalten.



Wird Amidopropylbenzol mit Essigsäureanhydrid vermischt, so tritt bedeutende Erwärmung ein. Die Reaktion wurde auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Beim Erkalten entstand eine etwas dickflüssige Masse, welche, in Wasser gegossen, zu einem festen Körper erstarrte. Aus verdünntem, warmem Alkohol krystallisirte dieser Körper, offenbar die Acetylverbindung, in schönen, weissen, glasglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 87° . Die Krystalle sind in warmem Aether reichlich, in Alkohol sehr leicht löslich.

Elementaranalyse:

Schwefelsäuretrockene Substanz.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	74.52	74.32 pCt.
Wasserstoff	8.47	8.71 »



Benzoylchlorid und Amidopropylbenzol wirken unter bedeutender Wärmeentwicklung auf einander ein. Die Mischung wurde in einem Kolben mit Steigröhre auf dem Wasserbade erwärmt, bis alle Salzsäureentwicklung aufgehört hatte. Digerirt man dann die flüssige Masse, um das überschüssige Benzoylchlorid zu entfernen, mit Soda-lösung, so entsteht eine feste Substanz, welche in kaltem Alkohol sich löst, daraus aber bald in weissen, glasglänzenden Blättchen wieder anschießt. Schmelzpunkt constant 115° . In Wasser löste sich die Verbindung nicht, leicht in Alkohol und Aether.

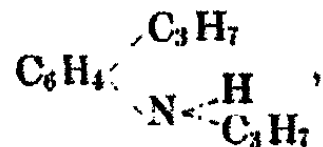
	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	80.33	79.97 pCt.
Wasserstoff	7.11	7.77 »

Sekundäre Base.

Die bei der Destillation der rohen Oelbasen zwischen 250° bis 290° aufgefangenen Theile gaben bei mehrfach wiederholter, sorgfältiger Fraktionirung schliesslich, und zwar als das Hauptprodukt, ein Oel, welches von $258 - 260^\circ$ übergang. Dieses Oel bildete mit Schwe-

felsäure nicht eine feste, sondern eine gleichfalls ölige Verbindung. Auch fiel die Pseudocyanürprobe, zu welcher derartige Sulfat angewandt wurde, negativ aus.

Wie die Analyse zeigte, war ein zweifach propylirtes Anilin, $C_6H_5(C_3H_7)_2N$, entstanden, und kann unter den angeführten Umständen wohl nur an ein sekundäres Amin,



gedacht werden.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	81.35	80.99 pCt.
Wasserstoff	10.73	10.83 >

Vermischt man die dipropylirte Base in ätherischer Lösung mit Pikrinsäure, so scheidet sich ein Pikrat als ein gelbes, grobkörniges Pulver ab, während das Amidopropylbenzol unter diesen Verhältnissen keine Fällung erfährt.

Krystallisirte Salze der dipropylirten Base habe ich nicht darstellen können.

Ich versuchte weiter durch Einwirkung von Chloracetyl auf die Dipropylbase ihr Acetylderivat zu erhalten. Auch stellte sich sofort Erwärmung ein und entwich Chlorwasserstoff, aber es ist mir nicht gelungen, das Reaktionsprodukt zur Krystallisation zu bringen. Bei der Destillation ging dasselbe in Gestalt einer syrupösen Masse über. Die mit dieser Masse vorgenommene Analyse ergab kein ohne weiteres zu deutendes Resultat.

Propylphenol.

Um einen weiteren Beweis dafür zu erhalten, dass die von mir dargestellte Monopropylbase wirklich ein primäres Amin sei, habe ich sie in ein Diazosalz, dann in ein Propylphenol überzuführen versucht.

Ich vermischte die Base mit Salzsäure, kühlte die zunächst stark verdünnte Lösung durch Eis auf circa 0° ab und setzte hierauf das berechnete Quantum an Natriumnitrit in wässriger und gleichfalls gut gekühlter Lösung langsam hinzu.

Die schwach gelblich gewordene Flüssigkeit wurde unter Rückfluss erhitzt: sie färbte sich braun, entwickelte Stickstoff und zugleich entstand ein aufschwimmendes, dunkles Oel. Dasselbe erstarrte beim Erkalten nicht und konnte auch keinerlei Krystallisation der im Wasser gelösten Theile des Oels wahrgenommen werden. Mit Wasserdämpfen geht es leicht und farblos über. Das Oel versiedet für sich von 227° bis 228° , riecht angenehm aromatisch, wird wenig von kaltem Wasser,

leicht von Lauge und nahezu in jedem Verhältnisse von Alkohol und Aether gelöst.

Die Analyse bestätigte das Vorliegen eines propylirten Phenols.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	79.4	79.1 pCt.
Wasserstoff	8.8	8.6 »

Die der Theorie nach möglichen drei Monojodbenzoësäuren sind bereits insgesamt dargestellt und genügend untersucht worden.

Ich versuchte nun das Amidopropylbenzol in ein



überzuführen, um aus diesem durch Oxydation eine Jodbenzoësäure, d. h. eine Verbindung von schon bekannter Constitution zu erhalten und in dieser Weise die Constitution auch meiner Base zu ermitteln.

Die Darstellung von Jodpropylbenzol gelingt unschwer bei der Bereitung von propylirtem Diazobenzolchlorid als Durchgangsprodukt und Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf dasselbe.

Man bringt gleiche Theile Amidopropylbenzol und concentrirte Salzsäure zusammen, verdünnt sehr stark mit Wasser, giebt dazu unter guter Eiskühlung die berechnete Menge Natriumnitrit, letzteres ebenfalls in verdünnter Lösung, und setzt endlich zu dieser Mischung einen Ueberschuss an Jodwasserstoffsäure. Zuerst entsteht eine gelbliche Trübung, die nach einiger Zeit in's Braune unschlägt. Die Reaction geht schon in der Kälte vor sich; längeres Stehen ist angezeigt; Stickstoff entweicht langsam und der Jodkohlenwasserstoff erscheint in Form eines braunen, emulgirten Niederschlages. Durch Aufkochen wird die Reaction vollständig gemacht. Das Jodpropylbenzol liess sich mit Wasserdämpfen leicht überdestilliren, wobei es als ein noch gelbliches Oel überging, das unter Anwendung von Aether isolirt, hierauf fraktionirt destillirt wurde. Nahezu die ganze Masse siedete bei 250° und bildete ein angenehm aromatisch riechendes, öliges, zunächst farbloses Liquidum, welches jedoch am Licht sich bräunte. Das Oel ist in Wasser so gut wie unlöslich, in Weingeist mässig, in Aether leicht löslich.

Sein Jodgehalt stimmte auf ein Jodpropylbenzol.

	Berechnet	Gefunden
Jod	51.6	50.9 pCt.

Behufs der Umwandlung in Jodbenzoësäure wurde das Jodpropylbenzol in überschüssigem Eisessig gelöst, dann in der Kälte mit Chromsäure versetzt. Eine Erwärmung oder überhaupt Reaction war nicht wahrzunehmen. Daher habe ich die Mischung unter Rückfluss erhitzt, die nach der Theorie noch weiter erforderte Menge Chrom-

säure allmählich hinzugebracht und das Erhitzen unterhalten, bis die zunächst eingetretene braune Farbe verschwunden war und eine rein grüne Lösung vorlag. Auf Zugabe von überschüssigem Wasser schied sich eine Säure in weissen Flocken ab.

Die Flocken waren in heissem Wasser wenig, in Alkohol leicht löslich; aus einer warmen Mischung von Alkohol und Wasser schossen sie in farblosen Blättchen an. Diese sublimirten, ohne sich zu zersetzen, in perlmutterglänzenden und zwar wiederum blätterigen Bildungen. Schmelzpunkt 257° . Die *p*-Jodbenzoësäure soll bei 256° schmelzen; auch stimmen die Angaben über ihre anderen Eigenschaften mit den oben gemachten Mittheilungen überein, so dass an der Identität der Säure aus dem Jodpropylbenzol mit *p*-Jodbenzoësäure kaum noch zu zweifeln war.

Charakterisch für die *p*-Jodbenzoësäure ist ihr Methyläther und habe ich daher, behufs weiterer Identificirung meiner Säure, den Methyläther derselben zu erhalten gesucht. Die Säure wurde in wenig Methylalkohol gelöst, dann in diesen trockenen Chlorwasserstoff bis zum Ueberschuss geleitet und später die Lösung eingeeengt. Der angenehm nach Obst riechende Rückstand, zunächst ein Oel, erstarrte allmählich. Aus seiner Lösung in wässrigem Alkohol krystallisirten lange, etwas verflachte Nadeln vom Schmelzpunkt 114° , welcher mit dem Schmelzpunkt des Methyläthers der *p*-Jodbenzoësäure übereinstimmt.

Durch diese Versuche dürfte wohl hinreichend bewiesen sein, dass bei der Einwirkung von Propylalkohol auf Anilinchlorzink das Alkyl zum Amid in die Parastellung gerüth und also *p*-Amidopropylbenzol erhalten wird.

Amidoisopropylbenzol.

Anilin, Isopropylalkohol und Chlorzink wurden im Verhältniss gleicher Moleküle acht Stunden lang auf 230° erhitzt. Beim Aufschmelzen der Röhren zeigte sich Druck, und es entwich brennbares Gas. Der Röhreninhalt selbst bestand aus einer gelblich weissen, homogenen Masse. Die Menge an daraus abgeschiedenem Oel, welches oberhalb des Siedepunktes vom Anilin übergang, war jedoch eine geringe. Hier, gleich wie bei der Propylbase, zeigte sich, dass die beste Ausbeute an alkylirten Aminen erhalten wird, wenn man die Versuchsröhren 7—8 Stunden auf ungefähr 260° erhitzt. Der Röhreninhalt bestand in diesem Falle nicht mehr aus einer gelblich weissen, sondern aus einer grünlichen homogenen Masse. Ich verfuhr bei der Verarbeitung dieser Masse wie bei der Darstellung des Amidopropylbenzols.

Die Destillation der öligen Basen begann bei 180° und war bei 280° beendet mit Hinterlassung eines beim Erkalten fest werdenden

geringen Rückstandes. Wie bei der Normalpropylbase, gelang mir auch hier nicht, durch fraktionirte Destillation eine Base von constantem Siedepunkt zu erhalten. Ich bekam beim Fraktioniren ein Produkt, das zwischen 180—210° (jedenfalls unverändertes Anilin), ein weiteres, das von da bis 230° destillirte und ausserdem ein noch höher bis zu 270° siedendes Oel. Jede dieser Fraktionen wurde für sich der Destillation unterworfen, wobei sich ergab, dass die Hauptmenge von 212—230° übergehe.

Um nun einen constanten Siedepunkt zu erhalten, machte ich mir auch hier wieder den Umstand zu Nutzen, dass der zwischen 211—230° übergegangene Theil des Oels ein krystallisirendes schwefelsaures Salz liefert, während die höher siedenden Theile mit Schwefelsäure nur ölige Verbindungen bilden. Das krystallisirende Sulfat liess sich durch mehrfaches Umkrystallisiren aus warmem, schwach schwefelsäurehaltigen Wasser, woraus es in glänzenden Blättchen anschoss, ohne viele Mühe rein erhalten. Dabei kommt seine relativ geringe Löslichkeit in kaltem Wasser zu gut.

Ueberschüssiges Ammoniak schied aus dem Sulfat ein nahezu farbloses Oel ab, welches zwischen 216—218° destillirte.

Die Ausbeute daran ist bedeutend geringer wie diejenige an Normalpropylbase und beträgt höchstens 25 pCt. vom Gewicht des angewandten Anilins. Das Oel löst sich wenig in Wasser, mischt sich jedoch leicht mit Alkohol und Aether. Dasselbe destillirt farblos über, bräunt sich aber allmählich am Lichte. Der Geruch ist angenehm aromatisch. Beim Erwärmen mit Chloroform und weingeistiger Kalilauge entwickelt das Oel einen intensiven Pseudocyanürgeruch, und war also ein primäres Amin erhalten worden.

Die Analyse desselben stimmte auf ein Amidoisopropylbenzol,



	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	80.00	79.8 pCt.
Wasserstoff	9.62	9.9 »

Schwefelsaures Amidoisopropylbenzol, $(\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N})_2\text{H}_2\text{SO}_4$.

Krystallisirt in schönen weissen, glasglänzenden Blättern, welche sich in kaltem Wasser spärlich, in heissem Wasser reichlich lösen — jedoch weniger wie das Sulfat der Propylbase. Das Salz ist auch in warmem Alkohol ausgiebig löslich, wenig in Aether.

Zur Schwefelsäurebestimmung diente bei 100° getrocknete Substanz.

	Berechnet	Gefunden
Schwefelsäure	26.63	26.79 pCt.

Oxalsaures Amidoisopropylbenzol, $(C_9H_{13}N)_2H_2C_2O_4$.

Das Oxalat scheidet sich aus seiner Lösung in heissem Wasser als eine körnigē, krystallinische Substanz ab. In heissem Wasser und Alkohol ist es reichlich löslich.

Elementaranalyse:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	66.67	66.50 pCt.
Wasserstoff	7.78	7.52 »

Benzoylamidoisopropylbenzol, $C_9H_{11} \cdot N \left(\begin{array}{c} H \\ \vdots \\ C_7H_5O \end{array} \right)$

Amidoisopropylbenzol und Benzoylchlorid reagiren schon in der Kälte unter erheblicher Erwärmung. Die Reaktion wurde im Wasserbade zu Ende geführt, worauf ich das überschüssige Benzoylchlorid durch Sodalösung zersetzt und das entstandene benzoösaure Natron durch Auskochen mit Wasser beseitigt habe. Der in heissem Alkohol aufgenommene Rückstand krystallisirte beim Erkalten in weissen, glasglänzenden Blättchen. Diese Krystalle sind in warmem Alkohol und Aether reichlich löslich, fangen bei 104° zu sintern an und schmelzen bei $114-115^{\circ}$.

Elementaranalyse:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	80.33	80.31 pCt.
Wasserstoff	7.11	7.41 »

Essigsäureanhydrid wirkt unter Erwärmung auf Amidoisopropylbenzol ein; aber es ist mir nicht gelungen, eine krystallisirende Verbindung zu erhalten.

Secundäre Isopropylbase.

Wie bei der Darstellung des Amidopropylbenzols entstehen auch bei derjenigen der Isopropylbase Produkte von höherem Siedepunkt, welche mit Schwefelsäure kein krystallisirendes, sondern nur öliges Salz bilden. Durch wiederholte fraktionirte Destillation habe ich festgestellt, dass die Hauptmenge dieser Basen von $245-250^{\circ}$ übergeht. Solche Theile wurden zur Analyse verwendet. Sie stimmte angenähert auf ein diisopropylirtes Anilin.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	81.35	80.95 pCt.
Wasserstoff	10.73	10.41 »

Die Pseudocyanürprobe, zu welcher das oben erwähnte ölige Sulfat benutzt wurde, fiel negativ aus.

Pikrinsäure, der ätherischen Lösung der secundären Base zugesetzt, scheidet ein gelbes, körniges Pulver ab, während das primäre Amidoisopropylbenzol unter gleichen Verhältnissen keine Fällung erleidet.



Bei der Darstellung dieses Körpers verfuhr ich in gleicher Weise, wie bei der Darstellung des Jodpropylbenzols. Das hierbei erhaltene Oel besass einen angenehmen aromatischen Geruch, siedete bei 234°, war, frisch destillirt, farblos, bräunte sich jedoch am Lichte.

Durch Oxydation dieser Verbindung, und zwar unter Einhaltung des gleichen Verfahrens wie bei dem Jodpropylbenzol, versuchte ich eine der Jodbenzoesäuren darzustellen, und in der That wurde eine gut krystallisirende Säure erhalten, welche bei 257° schmolz und nach diesem Schmelzpunkt, sowie nach allen anderen Eigenschaften nur die *p*-Jodbenzoesäure sein konnte.

Durch einen Unfall kam ich um meinen Vorrath an Jodisopropylbenzol, und war ich leider nicht mehr im Fall, eine neue Menge darstellen zu können, bezw. die Analyse des Präparates vorzunehmen. Doch dürfte die Gewinnung von *p*-Jodbenzoesäure aus dem Präparat wohl sicher genug zeigen, dass dasselbe nichts Anderes als das Jodisopropylbenzol gewesen sein kann.

Erwähnt werde noch, dass concentrirte Salpetersäure auf das Jodnormalpropylbenzol in der Kälte kaum einwirkt, während dagegen die Isoverbindung, unter Hervorgehen einer dunkelrothen Lösung und reichlicher Entwicklung von rothbraunem Dampf, sehr heftig angegriffen wird.

Wie aus Obigem zu ersehen, bildet sich auch bei der Einwirkung von Isopropylalkohol auf Chlorzinkanilin eine Parabase. Ob nun diese und das Cumidin ein und derselbe Körper sind, ist noch zu ermitteln. Auch sollen der Hydroxyl- und Jodkohlenwasserstoff aus dem Amidopropyl- und Amidoisopropylbenzol näher untersucht werden. Die Phenole dürften mit schon bekannten Verbindungen identisch sein ¹⁾.

Isobutylicirung des Anilins.

A. Studer erhielt beim Erhitzen von salzsaurem Anilin und Isobutylalkohol auf 230° ein Amidoisobutylbenzol.

Es hatte Interesse festzustellen, ob eine Mischung von Isobutylalkohol, Anilin und Phosphorsäureanhydrid (event. Chlorzink) das

¹⁾ S. Spica, diese Berichte XII, 295 u. 2365.

Studer'sche Amin oder aber eine nur damit isomere Verbindung liefern würde.

Ich habe gleiche Moleküle Anilin, Isobutylalkohol und Phosphorsäureanhydrid während 7—8 Stunden im geschlossenen Rohre auf 250—260° erhitzt. Beim Aufschmelzen desselben trat Druck auf und entwich ein brennbares, unangenehm riechendes Gas. Der Rohrinhalt selbst bestand aus einer gelblich weissen, in's Braune übergehenden homogenen Masse, welche sich in verdünnter, warmer Salzsäure bis auf wenige Oeltropfen löste. Auf Zugabe von überschüssigem Ammoniak schied sich ein braunes Oel ab, das mit Aether ausgeschüttelt und nach der Verjagung des Aethers fraktionirt destillirt wurde. Die Destillation begann bei 185° und war gegen 280° beendet.

Durch wiederholte Fraktionirungen erhielt ich, ausser andern höher und niedriger siedenden Theilen, auch ein basisches Oel, welches von 240—250° destillirte. Dieses Oel bildete mit Schwefelsäure ein ziemlich schwer lösliches, aus warmem Wasser in schönen, glasglänzenden Blättchen krystallisirendes Salz, welches ich durch mehrmaliges Umkrystallisiren rein bekommen habe. Dasselbe lieferte auf Zusatz von Ammoniak als farbloses Oel eine Base, die vollständig von 230—232° überging. Ihre Analyse stimmte auf ein isobutyliertes Anilin: $C_{10}H_{15}N$.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	80.53	80.00 pCt.
Wasserstoff	10.07	10.38 „

Durch Chloracetyl entstand eine aus warmem, verdünntem Alkohol in schönen, farblosen Blättern anschliessende Acetylverbindung, welche bei 170° schmolz.

Statt mit Phosphorsäureanhydrid habe ich die Mischung von Anilin und Isobutylalkohol auch mit Chlorzink und zwar wiederum auf 250—260° erhitzt.

Ich erhielt abermals die eben zuvor erwähnte Base. Siedepunkte 231°. Das übereinstimmend krystallisirte Acetylderivat schmolz bei 170°.

Aus der Uebereinstimmung der obigen beiden Basen im Siedepunkte, ihrer Acetylverbindungen in der Krystallform und im Schmelzpunkte mit dem von A. Studer erhaltenen Amidoisobutylbenzol bzw. mit dessen Acetylderivat geht wohl zur Genüge hervor, dass unsere Amine ein und derselbe Körper sind.

Versuche, um über das Stellungsverhältniss des Amids und Alkoholradikals im Molekül der Isobutylbase Auskunft zu erhalten, waren noch ohne Erfolg, sollen aber von anderer Seite wieder aufgenommen werden.

Zusammenfassung.

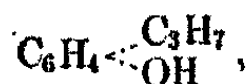
Wird eine Mischung von Chlorzinkanilin und Normalpropylalkohol 7—8 Stunden auf 260—280° erhitzt, so entsteht als das Hauptprodukt ein Amidopropylbenzol,



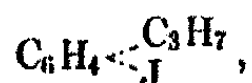
Daneben wird in relativ geringer Menge auch eine zweifach propylirte Base erhalten.

Das primäre Amin bildet in reinem Zustande ein farbloses, aromatisch riechendes Oel, welches bei 224—226° überdestillirt und mit Säuren zum Theil gut krystallisirende Salze liefert.

Aus dem Amidopropylbenzol wurde unter intermediärer Bereitung von Diazosalzen und nach bekannten Methoden einmal ein Propylphenol,



dann ein Jodpropylbenzol,



dargestellt.

Beide Verbindungen sind farblose Oele von aromatischem Geruch, und destillirt das Phenol bei 227—228°, der Jodkohlenwasserstoff bei 240° über.

Durch Oxydation des Jodpropylbenzols erhielt ich in reichlichster Menge die *p*-Jodbenzoësäure.

Aehnlich wie mit dem Normalpropylalkohol wechselwirkt das Chlorzinkanilin bei höherer Temperatur auch mit dem Isopropylalkohol.

Das Hauptprodukt der Reaktion, ein Amidoisopropylbenzol, gleicht in den Eigenschaften der Normalpropylbase, siedet aber um 8° tiefer, also bei 216—218°.

Der Jodkohlenwasserstoff aus der Isopropylbase, ein farbloses, bei 234° siedendes Oel, lieferte bei seiner Oxydation ganz so wie das Jodnormalpropylbenzol *p*-Jodbenzoësäure.

Daher müssen die hier angeführten, wie propylirten so isopropylirten Derivate des Anilins insgesamt Paraverbindungen sein.

Hierzu sei übrigens erwähnt, dass, nach den Angaben von Benz, bei der Einwirkung von Aethylalkohol auf Chlorzinkanilin gleichfalls ein Paraprodukt entsteht.

Beim Erhitzen von Anilin mit Isobutylalkohol und Phosphorsäureanhydrid oder auch Chlorzink erhielt ich eine Base, welche mit dem Studer'schen Amidoisobutylbenzol aus Isobutylalkohol und salzsaurem Anilin völlig übereinstimmt und zweifellos damit identisch ist.

Universität Zürich, Laborat. des Prof. V. Merz, Januar 1883.

25. F. Hoppe-Seyler: Ueber Erregung des Sauerstoffs durch nascirenden Wasserstoff.

(Eingegangen am 10. Januar; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Baumann.)

Vor 3 Jahren habe ich über eine Reihe von Versuchen berichtet¹⁾, durch welche nachgewiesen ist, dass Wasserstoff im Entstehungszustande bei Anwesenheit von Sauerstoff energische Oxydation veranlasst. Um möglichst einfache, unzweideutige Verhältnisse für die Erforschung dieser Eigenschaft des Wasserstoffs zu Grunde legen zu können, habe ich meine Beweisführung besonders auf das Verhalten des Palladiumwasserstoffs und des Natriums gestützt. Nach den erhaltenen Resultaten konnte nicht bezweifelt werden, dass Wasserstoff im Entstehungszustande in Berührung mit indifferentem, atmosphärischen Sauerstoff einen Theil desselben befähigt, die kräftigsten Oxydationen auszuführen, während sich zugleich Wasser bildet. Diese Thatsache war in erster Linie von Bedeutung für die physiologische Forschung, indem zum ersten Male aus den Eigenschaften chemischer Stoffe die Nothwendigkeit ersichtlich wurde, dass die energischen Oxydationen in bestimmter Abhängigkeit stehen von anderen Processen, bei welchen Körper gebildet werden, die ebenso auf den Sauerstoff wirken wie Wasserstoff im Entstehungszustande.

Durch andere Arbeiten in den letzten Jahren vollständig in Anspruch genommen, habe ich erst jetzt diese Untersuchungen wieder aufnehmen können. Inzwischen sind in diesen Berichten²⁾ eine Reihe von Mittheilungen von Traube erschienen, welche gegen meine Angaben gerichtet sind, und nach denen es scheinen kann, als seien die von mir gegebenen Erklärungen, selbst mehrere der von mir beschriebenen Versuche, ungenau. Es würde zu weit führen auf eine Kritik der Versuche und Schlussfolgerungen Traube's im Allgemeinen einzugehen; es ist nur erforderlich, diejenigen Angaben zu prüfen, welche speciell auf meine Versuche und Ergebnisse Bezug haben und zugleich eine ernstliche Beachtung zu verdienen scheinen. Einige weitere Differenzen in den Ergebnissen der Versuche werden besser ihre Erledigung finden in der ausführlichen Schilderung meiner Untersuchungen über die Activirung des Sauerstoffs, welche in der Zeitschrift für physiologische Chemie erscheinen wird.

Traube hebt die Entstehung von Wasserstoffhyperoxyd bei der Einwirkung von Palladiumwasserstoff auf Sauerstoff hervor und sucht aus einer geheimnissvollen Wirkung des Palladiums auf Wasserstoff-

¹⁾ Diese Berichte XII, 1551. Zeitschr. für physiolog. Chemie Bd. 2, S. 22. Hoppe-Seyler, Physiologische Chemie S. 983.

²⁾ Diese Berichte XV, 659, 2421, 2434.

hyperoxyd die von mir beobachtete Blaufärbung von Jodkaliumamylumlösung zu erklären. Bekanntlich wird Wasserstoffhyperoxyd durch Palladium sowie durch Platin langsam zerlegt zu Wasser und indifferentem Sauerstoff; eine andere Einwirkung habe ich nicht finden können. Das Wasserstoffhyperoxyd habe ich nur beiläufig erwähnt¹⁾, da seine Entstehung bei Oxydationsvorgängen sehr oft beobachtet, die Erklärung derselben durch Oxydation des Wassers genügend begründet ist und die Gegenwart dieses Hyperoxyds, welches an sich keine lebhaften Oxydationen veranlasst, für die Fragen, um die es sich handelte, ziemlich gleichgültig erschien. Nach Traube soll Wasserstoffhyperoxyd nicht aus Wasserstoff im Entstehungszustande und indifferentem Sauerstoff entstehen ausser bei Gegenwart von Wasser. Ist aber Palladium stark mit Wasserstoff gesättigt, so entwickelt es im ganz trockenen Raume Wasserstoff, sobald der Wasserstoffdruck unter einer Atmosphäre fällt, es bildet sich Wasser und Wasserstoffhyperoxyd, allmählich nimmt die Entwicklung ab und der letzte Gehalt entweicht im Wasserstoffvacuum, also auch in atmosphärischer Luft, wie es Graham schon geschildert hat, kaum bemerkbar bei gewöhnlicher Temperatur. Entwickelt sich der Wasserstoff am Palladiumbleche sehr lebhaft, so lässt sich keine Activirung von Sauerstoff nachweisen, so wenig als am Zink und mässig verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure, offenbar weil der Sauerstoff gar nicht an den Ort gelangen kann, an dem der Wasserstoff entsteht.

Die Activirung des Sauerstoffs durch Wasserstoff im Entstehungszustande war von mir unter Anderem begründet durch die Reaktionen:

- 1) Dass Palladiumwasserstoff in Berührung mit Sauerstoff Jodkaliumstärke Lösung blau färbt,
- 2) dass diese Körper bei ihrer Einwirkung auf einander Indigcarminlösung unter Gelbfärbung oxydiren,
- 3) dass sie Oxyhämoglobinlösung oxydiren zu Methämoglobin,
- 4) dass sie Ammoniak oxydiren zu salpetriger Säure.

Diese kräftigen Oxydationen erfolgen constant und je nach ihrer Empfindlichkeit mit verschiedener Geschwindigkeit. Sie erfolgen dagegen nicht, wenn statt Palladiumwasserstoff frisch geglühtes Palladium verwendet wird. Sie erfolgen ausserdem nicht mit verdünnter, reiner und neutraler Lösung von Wasserstoffhyperoxyd, gleichgültig, ob Palladium zugegen ist oder nicht, nur ist das Metall vorher ausgeglüht anzuwenden. Warum Traube diese Reaktionen nicht erhalten hat, kann nicht meine Aufgabe sein, hier zu erörtern; unrichtig sind seine Angaben jedenfalls und zwar in diesen höchst einfachen Reaktionen. Mehrere seiner geschilderten Versuche lassen schon in der Beschrei-

¹⁾ Zeitschr. f. physiol. Chem. Bd. 2, S. 24.

bung ihre Mängel erkennen, z. B. S. 2425 Versuch b und Seite 2431 Versuch mit 3 Fläschchen.

Stellt man ein ausgeglühtes Platin- oder Palladiumblech in eine Mischung von Indigearminlösung und etwas Wasserstoffhyperoxyd, so behält die Mischung ihre blaue Farbe viele Tage lang, während die gleiche Mischung allmählich verblasst und gelb wird, wenn das Palladiumblech mit Wasserstoff beladen ist. Die Anwesenheit von Wasserstoffhyperoxyd hat auf den Oxydationsvorgang keinen Einfluss, sondern allein der austretende Wasserstoff, wenigstens ist die Geschwindigkeit der Oxydation keine grössere bei Gegenwart des Hyperoxyds.

Oxyhämoglobin zerlegt das Wasserstoffhyperoxyd bekanntlich ziemlich schnell zu Wasser und indifferentem Sauerstoff, ohne dass der Farbstoff selbst eine Aenderung erleidet; activer Sauerstoff, auch Ozon, führt ihn in Methämoglobin über.

Ob Wasserstoffhyperoxyd durch Wasserstoff im Entstehungszustande reducirt wird, lässt sich mit Palladiumwasserstoff nicht untersuchen, weil es durch Palladium zu Wasser und Sauerstoff allmählich zerlegt wird. Fügt man Eisenoxydsalz oder andere sich mit indifferentem Sauerstoff selbst oxydirende Stoffe zum Wasserstoffhyperoxyd, so tritt kräftige Oxydation von Indigearminlösung und dergleichen ein, vollkommen entsprechend den von mir ausgesprochenen Schlussfolgerungen der Activirung durch Reduktion. Für den Versuch mit Jodkaliumstärkelösung ist Eisenoxydsalz bekanntlich wegen Oxydsalzbildung nicht zu verwenden, weil sofort Jod frei wird auch ohne Wasserstoffhyperoxyd.

Traube sagt ferner, dass die von mir geschilderte Oxydation des Benzols durch Palladiumwasserstoff und indifferenten Sauerstoff auch ohne Wasserstoff im Entstehungszustande durch Wirkung von Benzol auf die Luft geschehe. Der einfache Versuch, Benzol mit ausgeglühtem Palladium und Luft zu schütteln, überzeugt vom Gegentheil, denn es bildet sich kein Phenol u. s. w., während bei Anwendung von Palladiumwasserstoff um so reichlicher die Oxydationsprodukte erhalten werden, je stärker innerhalb gewisser Grenzen das Palladiumblech mit Wasserstoff beladen ist.

Auch muss ich entgegen den Angaben von Traube hervorheben, dass man beim Schütteln von Petroläther mit Natronlauge und Luft kaum geringe Spuren von Oxydationsprodukten in längerer Zeit erhält, während sich mit Wasser und Luft langsam oxydirendes Natrium nur hinreichende Quantitäten zur Trennung der Alkohole von den Säuren zur Bestimmung von Schmelzpunkten, Oxydation der Alkohole mit Chromsäure und Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen ergeben hat.

Traube hat endlich meine Vergleichung der Activirung des Sauerstoffs durch Wasserstoff und der Oxydation bei Fäulnisprocessen mit Vorgängen im thierischen und pflanzlichen Organismus angegriffen.

Ich verzichte hier auf eine Kritik seiner Versuche; dieselben können über die Richtigkeit oder Unrichtigkeit meines Vergleiches gar keine Auskunft geben.

Die von Traube gegen meine Angaben über die Activirung des Sauerstoffs erhobenen Einwände halte ich hiermit für vollständig erledigt und finde in ihnen keinen Grund, meine Angaben in irgend einem Punkte zu verändern, sehe mich aber genöthigt auf eine Bemerkung einzugehen, welche im Eingange der ersten Mittheilung¹⁾ über Traube's Verdienste um die physiologische Wissenschaft handelt, wenn auch ohne Zusammenhang mit dem Gegenstande dieser Mittheilung im Uebrigen. Traube spricht von Irrthümern Liebig's und R. Meyer's, welche durch seine Arbeiten widerlegt seien, citirt diese Arbeiten und klagt, die Physiologen schwiegen darüber, dass er zuerst mit zwingenden Gründen darauf hingewiesen habe, dass der eigentliche Herd der respiratorischen Prozesse nicht das Blut, sondern die Gewebe des Körpers seien u. s. w. Die citirten Arbeiten enthalten keine eigenen Versuche, keine Beobachtungen, sondern allein Hypothesen, gestützt auf Versuche von Voit und Annahmen über Respirationsverhältnisse von Sauerstoff und Kohlensäure, deren Unrichtigkeit längst erwiesen und anerkannt ist. Das Schweigen der Physiologen ist um so mehr ein berechtigtes, als die Arbeiten Traube's den Gegenstand, über den er hier spricht, überhaupt kaum berühren, auch nicht wohl in Erwägung ziehen konnten.

Schon vor 8 Jahren ist von St. Claire-Deville und Debray²⁾ eine Zerlegung der Ameisensäure durch Rhodium- oder Iridiummohr kurz beschrieben, welche eine interessante Parallele mit der Gährung dieser Säure mit Kloakenschlamm bietet. Sowie man nämlich mit ein wenig Kloakenschlamm bei Ausschluss der atmosphärischen Luft fast unbegrenzte Mengen von ameisensaurem Calcium zu Calciumcarbonat, Kohlensäure und Wasserstoff zerlegen kann, gelingt dies auch mit Rhodiummohr, wie man ihn durch Zersetzung von Rhodiumhexachloridchlornatrium mit Ameisensäure erhält. Das Rhodium wirkt hier sehr ähnlich einem Fermente, indem es selbst unverändert aus der Zerlegung hervorgeht. Dieser Versuch eignet sich sehr gut zur Demonstration in Vorlesungen, aber wenn man auch bei Anwendung von reiner Ameisensäure sehr lange das feinertheilte Metall wirksam findet oder durch Behandlung mit starker Salzsäure reinigen kann, so ist es doch recht empfindlich in dieser Einwirkung gegen verschiedene andere Einflüsse.

¹⁾ Diese Berichte XV, 660.

²⁾ Compt. rend. T. LXXVIII. 1782, 1874.

Ich habe sehr leicht constatiren können, dass bei Gegenwart von Sauerstoff auch hier der aus Ameisensäure abgespaltene Wasserstoff den Sauerstoff activirt und dem entsprechend Jodkaliumstärke- lösung bläut und Indigcarminlösung oxydirt, dagegen nahm bei Gegenwart von freiem oder kohlensaurem Ammoniak die Wirkung ab, erlosch dann gänzlich und wurde auch durch Kochen mit Salzsäure nicht wieder hergestellt. Ebenso wurden ein Paar Gramm Rhodiummohr unwirksam, als sie mit etwas Eisenoxyd, Gyps und ameisensaurem Calcium und Wasser eingeschlossen standen. Das von Gyps und Eisenoxyd durch Salpetersalzsäure und Waschen mit viel Wasser gereinigte Rhodium musste wieder in Hexachloridchlornatrium verwandelt und von Neuem reducirt werden, um wirksamen Rhodiummohr zu geben.

Auf milchsauern Kalk in wässriger Lösung wirkt Rhodiummohr nicht ein, selbst nicht bei 160° , auch auf Glycerin und auf Traubenzucker wurde keine Einwirkung gefunden.

Graham scheint Rhodium auf seine Fähigkeit Wasserstoff aufzunehmen nicht geprüft zu haben. Eine Aufnahme von Wasserstoff findet statt, wenn man geglühten Rhodiummohr am Zinkpol einer Zink-Kohlebatterie einige Zeit in verdünnter Schwefelsäure verweilen lässt. Während an dem mit der Kohle in Verbindung stehenden Platinbleche sofort nach Schliessung des Stromes Sauerstoff entwickelt wird, bleibt am Rhodiummohr die Gasentwicklung längere Zeit aus, tritt dann allmählich ein und verstärkt sich. Kehrt man dann den Strom um, so bleibt am Rhodium wieder einige Zeit die Gasentwicklung aus. Geglühter Rhodiummohr mit Wasserstoff beladen und gut mit Wasser gewaschen zeigt dieselben Reduktions- und bei Sauerstoffzutritt Oxydationserscheinungen wie Palladiumwasserstoff. Eine wesentliche Verunreinigung des für diese Versuche benutzten Rhodiums mit Palladium, Platin u. s. w. war durch seine Darstellung ausgeschlossen.

Aus diesem Verhalten ist nun ersichtlich, dass der mit Ameisensäure reducirte Rhodiummohr bereits Wasserstoff enthält und dass überhaupt bei der Einwirkung auf Ameisensäure stets Rhodiumwasserstoff vorhanden ist. Die Oxydationserscheinungen, welche ich an ihm bei Sauerstoffzutritt gefunden habe, geben hiernach keinen entschiedenen Beweis dafür, dass der aus Zerlegung der Ameisensäure entstehende Wasserstoff Sauerstoff activire, da diese Erregung des Sauerstoffs bei der Zerlegung von Rhodiumwasserstoff geschehen sein kann.

Wasserstoffhyperoxyd wird durch Rhodiummohr stürmisch zu Wasser und indifferentem Sauerstoff zersetzt, gleichgültig, ob im Rhodium sich Wasserstoff befindet oder nicht.

Die einem Fäulnisfermente sehr ähnliche Wirkung des Rhodiummohrs ist um so interessanter, als dieser absolut unlösliche Körper

den Beweis liefert, dass auch Spaltungen wie die der Ameisensäure oder des Alkohols unter Wasserstoffentwicklung an der Oberfläche fester Körper erfolgen können. Man hat demgemäss Grund anzunehmen, dass es auch ungelöste Fermente gebe; es ist auch, wie ich bald hoffe nachweisen zu können, wahrscheinlich, dass sie im lebenden Organismus eine wichtige Rolle spielen.

26. F. Hoppe-Seyler: Gährung der Cellulose.

(Eingegangen am 10. Januar; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Baumann.)

Durch Versuche von Popoff¹⁾ ist es wahrscheinlich gemacht, dass durch Fermente im Kloakenschlamm Cellulose zu Kohlensäure und Sumpfgas umgewandelt wird. Es ist mir jetzt gelungen dies mit aller Entschiedenheit zu beweisen.

Eine kleine Portion durch Schlämmen gereinigten Kloakenschlammes von bekanntem Gehalte 1) an organischen Stoffen im Ganzen, 2) speciell von in Alkohol, Aether, verdünnter Salzsäure, verdünnter Natronlauge unlöslicher Cellulose wurde in einer Flasche auf einer gewogenen Menge von Filtrirpapier von bekanntem Gehalte an Cellulose und mit destillirtem Wasser eingeschlossen und nur die sich entwickelnden Gase durch ein passend gebogenes Glasrohr, welches in der Bohrung des fest aufgesetzten Kautschukstopfens steckt, abgeleitet. Das offene Ende dieses Rohres befindet sich unter Quecksilber seit Anfang des Versuches, und die entweichenden Gase sind über Quecksilber aufgefangen. Dieser Gährungsversuch ist seit 13 Monaten im Gange, seit mehreren Monaten bei Ausschluss von Licht. Nie ist in dieser Zeit atmosphärische Luft in das Rohr oder die Flasche gelangt. Der Gasdruck in der Flasche war stets über 1 Atmosphäre.

Es sind bei diesem Versuche bis jetzt mehrere Liter Gas aufgefangen, bei ungefähr 20° Stubentemperatur täglich 20—25 ccm und in diesen Gasportionen, die sämmtlich einzeln nach Bunsen's Methoden analysirt sind, ist bereits mehr als doppelt so viel Kohlenstoff gefunden als das Gewicht der organischen Substanz betrug, welche im Kloakenschlamm eingeführt war. Da nun ausser dem Schlamme nur Filtrirpapier eingebracht ist, muss mindestens der grösste Theil der entwickelten Kohlensäure und des Sumpfgases aus dem Papiere herkommen. Das entwickelte Gas enthält neben etwas über 50 Volumprocent Kohlensäure ungefähr 45 Volumprocent Sumpfgas und wenige Procente Wasserstoffgas. Es müssen also organische Stoffe gebildet

¹⁾ Pflüger's Arch. f. d. ges. Physiol. Bd. 10, S. 113.

werden und zurückbleiben, welche ärmer an Sauerstoff und Wasserstoff sind als Cellulose. Die Geschwindigkeit der Gasbildung bei gleicher Temperatur ist bis jetzt unverändert geblieben.

Da man das Ferment für diese Gährung in jedem Schlamme, der organische Stoffe enthält, in jeder Acker-, Wiesen-, Walderde findet, muss dieser Process der Cellulosegährung in gewaltigem Maassstabe an der Erdoberfläche erfolgen, soweit die Temperatur ihn zulässt. Ich bin mit der Untersuchung dieser Verhältnisse und der an diese Gährung sich anschliessenden Vorgänge der Reduktion von Gyps, Bildung von Eisencarbonat und Schwefeleisen, Entstehung der salpetrigen Säure bei Ammoniak- und Sauerstoffzutritt noch beschäftigt und werde die schliesslichen Ergebnisse in der Zeitschrift für physiologische Chemie ausführlich veröffentlichen.

27. Moritz Traube: Ueber Aktivirung des Sauerstoffs.

[Vierte Mittheilung.]

(Eingegangen am 10. Januar; vorgelesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ueber die Oxydation des Kohlenoxyds durch Palladiumwasserstoff und Sauerstoff und über die Aktivirung des Sauerstoffs durch Palladium.

Nachdem Remsen¹⁾ nachgewiesen hatte, dass Kohlenoxyd durch Ozon bei gewöhnlicher Temperatur nicht oxydirt werde, prüfte Baumann das Verhalten des Kohlenoxyds gegen Sauerstoffgas bei Gegenwart von Wasserstoffpalladium und fand, dass hierbei Kohlensäure entsteht. Baumann²⁾ erklärte diese Reaktion nach der Hypothese von Hoppe-Seyler. Er nahm an, das Wasserstoffpalladium spalte bei seiner Oxydation aus den Molekülen des Sauerstoffgases freie Atome ab, die als aktiver Sauerstoff das Kohlenoxyd oxydiren, und hielt es damit für erwiesen, dass freie Sauerstoffatome ein stärkeres Oxydationsvermögen besitzen, als Ozon.

Remsen³⁾ widersprach in einer zweiten Abhandlung dieser Erklärung auf Grund eines sehr überraschenden, die bisherigen Vorstellungen von dem Oxydationsvermögen des Ozons und der aktiven Sauerstoffatome sehr herabstimmenden Versuchs: Er erhitzte Kohlenoxyd mit ozonhaltigem Sauerstoff bis über die Zersetzungstemperatur

¹⁾ Diese Berichte VIII, 1414.

²⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 5, 244.

³⁾ Ann. Chem. Journ. 4, 50; Chem. Centralbl. 1882, 609.

des Ozons (300° C.), ohne dabei Kohlensäure auftreten zu sehen, woraus er mit Recht schloss, dass Sauerstoff selbst im Zustand aktiver Atome nicht im Stande sei, Kohlenoxyd zu oxydiren. In der That, — wie man sich auch die Umwandlung des Ozons in passiven Sauerstoff bei erhöhter Temperatur vorstellen mag, diese Umwandlung kann nicht gedacht werden, ohne den vorherigen Zerfall des dreiatomigen Ozonmoleküls in ein passives zweiatomiges Sauerstoffmolekül und ein aktives Atom. Wenn demnach Ozon selbst bei seinem Zerfall in erhöhter Temperatur Kohlenoxyd nicht zu oxydiren vermag, so ergibt sich daraus, dass auch freie Sauerstoffatome, die ja unzweifelhaft entstehen, diese Oxydation zu bewirken nicht im Stande sind.

Remsen fand ferner, dass auch Wasserstoffhyperoxyd Kohlenoxyd unverändert lässt und da nach der von mir¹⁾ aufgestellten Theorie die oxydirenden Wirkungen des Palladiumwasserstoffs zunächst von der intermediären Entstehung von Wasserstoffhyperoxyd ausgehen, so hält er auch diese Theorie für unzulänglich und die von Baumann gemachte Beobachtung überhaupt für vorläufig unerklärbar.

Die nachstehenden Versuche, die ich nach längerer Unterbrechung meiner Arbeiten endlich wieder aufnehmen konnte, waren bereits beendet, ehe mir die zweite Abhandlung von Remsen bekannt wurde, und geben eine vollständige Erledigung seiner auch gegen meine Theorie erhobenen Einwendungen.

1. Zunächst erschien mir eine Wiederholung des Experiments von Baumann nothwendig. Baumann hatte gefunden, dass sich bei Einwirkung von Kohlenoxyd auf Wasserstoffpalladium und Sauerstoff in einer zugeschmolzenen Glasröhre anwesende Barytlösung trübt und da zur Zeit die Entstehung von Wasserstoffhyperoxyd bei der Berührung von Wasserstoffpalladium mit Sauerstoff und Wasser noch unbekannt war, diese Trübung der Bildung von kohlensaurem Baryum zugeschrieben. Dieselbe konnte indess auch von Baryumhyperoxyd herrühren, entstanden durch Einwirkung von Wasserstoffhyperoxyd auf Barytlösung. Zwar hatte Baumann gefunden, dass eine Mischung von Kohlenoxyd und Sauerstoff, die zunächst über Wasserstoffpalladium streicht und dann erst in Barytlösung geleitet wird, hier ebenfalls Trübung verursacht. Da aber Wasserstoffhyperoxyd bekanntlich [nach Versuchen von Schönbein²⁾ und Weltzien³⁾] etwas flüchtig ist, so konnte auch hier die Fällung durch Dämpfe dieses Körpers bewirkt worden sein. Diese Möglichkeit war um so weniger ausgeschlossen, als Baumann bei dem letzteren Verfahren eine wahrnehmbare Trübung der Barytlösung, der geringen Flüchtigkeit des Wasser-

¹⁾ Diese Berichte XV, 2428—2432.

²⁾ Verh. d. Basl. Naturf.-Ges. N. F. IV, 416.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 138, 148.

stoffhyperoxyd vielleicht entsprechend, erst nach vierstündigem Durchleiten der Gase eintreten sah.

Die Anordnung des von mir angestellten Versuchs war folgende: Das mit Wasserstoff beladene Palladiumblech (ca. 8 g) befand sich in einem Literkolben mit dreifach durchbohrtem Kautschukstopfen. Durch die eine Bohrung des Stopfens ging das Zuleitungsrohr für die Gase bis auf den Boden des Kolbens, durch die zweite Bohrung das Ableitungsrohr, das bis zur unteren Fläche des Stopfens reichte, durch die dritte Bohrung ging ein Glasröhrchen, das durch angesetzten Kautschukschlauch mit Quetschhahn geschlossen werden konnte. Zunächst wurde (bei geschlossenem dritten Röhrchen) die im Kolben enthaltene Luft durch eine kohlenstofffreie Mischung von 1 Molekül Kohlenoxyd und 3 Molekülen Sauerstoff verdrängt, durch das dritte Röhrchen alsdann Barytwasser in den Kolben eingegossen und hierauf sämtliche drei in denselben führende Glasröhren durch Schliessung ihrer Kautschukverbindungen mittelst Quetschhähne geschlossen. Um jede Diffusion durch Kautschukstopfen und -Schläuche nach und aus der Atmosphäre zu verhindern, wurde dann der Kolben in Wasser versenkt (eine Vorsicht, die sich für spätere derartige Versuche als überflüssig erwies, da selbst dann, wenn der Kolben bei geschlossenen Kautschukschläuchen mit der Atmosphäre in Berührung blieb, aus derselben innerhalb 4 Tagen keine Spur von Kohlensäure durch Diffusion eindrang).

Nach 30 Stunden, während welcher der Inhalt des Kolbens öfter längere Zeit geschüttelt worden war, hatte sich das Barytwasser beträchtlich getrübt. Es wurde nun kohlenstofffreie Luft in den Kolben geleitet, die bei ihrem Austritt drei Barytwasser enthaltende Reagenzröhrchen passirte und Salzsäure (bis zur Lösung des Barytniederschlags) in den Kolben eingeführt, worauf sich der Inhalt des ersten Reagenzröhrchens allmählich intensiv, das zweite schwach, das dritte nicht mehr trübte. Diese Trübung rührte nur von Kohlensäure her, denn man konnte diese durch Zusatz von Salzsäure aus dem ersten und zweiten Reagenzröhrchen in's dritte treiben und erhielt hier einen beträchtlichen Niederschlag. Wasserstoffhyperoxyd war in keinem der 3 vorgeschlagenen Reagenzröhrchen nachzuweisen, dagegen im Kolben selbst reichlich vorhanden. (Das Palladiumblech enthielt noch viel Wasserstoff, da es mit Wasser und Luft geschüttelt, noch beträchtliche Mengen Wasserstoffhyperoxyd gab.)

Um noch festzustellen, ob Baryumhydrat selbst eine Rolle bei dem Vorgang spielt und zur Herbeiführung der Oxydation des Kohlenoxyds nothwendig ist, wurde derselbe Versuch mit der Abänderung wiederholt, dass man in den Kolben, in welchem die Einwirkung des Wasserstoffpalladiums auf die Gase vor sich ging, nicht Barytlösung, sondern ausgekochtes Wasser einführte. Es fand auch

dann reichliche Bildung von Kohlensäure statt, offenbar weit mehr, als bei dem ähnlichen Versuch von Baumann, der die Gase, nur mit Wasserdampf beladen, über Wasserstoffpalladium leitete, während sie in meinem Versuch mit flüssigem Wasser und der Palladiumverbindung in Berührung standen.

Meine Bedenken gegen die Versuche von Baumann erwiesen sich sonach als unbegründet. Kohlenoxyd wird durch Palladiumwasserstoff, Sauerstoff und Wasser zu Kohlensäure oxydirt, wie ich hinzufügen darf, — unter gleichzeitiger Bildung von Wasserstoffhyperoxyd.

2. Durch einen weiteren Versuch wurde noch festgestellt, dass Kohlenoxyd mit Sauerstoff und Wasser allein (ohne Wasserstoffpalladium) auch nach mehreren Tagen keine Spur von Kohlensäure giebt.

Ebenso wenig oxydirt es sich bei Gegenwart von Sauerstoff und Barytwasser. Die Anwesenheit einer starken Basis erwies sich als indifferent.

3. Nachdem erwiesen war, dass die Oxydation des Kohlenoxyds weder durch Sauerstoffgas bei Gegenwart von Wasser oder Barytlösung, noch durch Ozon, aktive Sauerstoffatome oder Wasserstoffhyperoxyd (Remsen) bewirkt wird, nachdem endlich direkt von mir erwiesen war¹⁾, dass überhaupt bei Einwirkung von Palladiumwasserstoff auf Sauerstoff und Wasser weder ein aktives Sauerstoffatom noch Ozon, sondern eben nur Wasserstoffhyperoxyd entsteht, musste, wie ich bereits von vornherein vermuthet hatte, in Baumann's Versuch das Palladiummetall selbst eine wesentliche Rolle spielen. In der That verhält sich Wasserstoffpalladium gegen Kohlenoxyd in derselben Weise, wie [nach meinen bereits früher mitgetheilten Versuchen²⁾] gegen Jodkalium. Es bildet zunächst mit Sauerstoff und Wasser Wasserstoffhyperoxyd, das dann erst, in einem zweiten Stadium des Processes, unter Beihülfe des Palladiummetalls die Oxydation des Kohlenoxyds bewirkt.

Dass Wasserstoffpalladium auch bei Gegenwart von Kohlenoxyd mit Wasser und Sauerstoff Wasserstoffhyperoxyd erzeugt, ist bereits in dem oben (sub 1) mitgetheilten Versuch erwähnt. Es war demnach nur noch festzustellen, ob das hierbei durch seine Autoxydation wasserstofffrei werdende Palladium die Oxydation des Kohlenoxyds durch Wasserstoffhyperoxyd herbeizuführen vermag. Ich liess in einem geschlossenen Glaskolben ca. 5 g gut ausgeglühtes, völlig wasserstofffreies Palladiumblech und 40 ccm verdünntes, 1.3 procentiges Wasserstoffhyperoxyd auf Kohlenoxyd 22 Stunden unter öfterem

¹⁾ Diese Berichte XV, 2428—32.

²⁾ Diese Berichte XV, 2431.

Schütteln einwirken. Als nachher die Gase aus dem Kolben durch kohlenstofffreie Luft verdrängt und durch vorgelegte Röhren mit Barytwasser geleitet wurden, erzeugten sie in derselben auffallend starke Niederschläge. Es hatte sich in diesem Versuch unter sonst gleichen Umständen eine weit grössere Menge Kohlensäure gebildet, als in dem obigen Versuch 1 (Wasserstoffpalladium mit Kohlenoxyd, Sauerstoff und Wasser).

Die Kohlensäure entsteht demnach in Baumann's Versuch nicht während der Oxydation des mit dem Palladium verbundenen Wasserstoffs — hierbei bildet sich nur Wasserstoffhyperoxyd und wasserstofffreies Palladium — sondern durch Einwirkung dieser letzteren beiden, aus dem Oxydationsprocess hervorgehenden Körper auf Kohlenoxyd. Es ist damit auch hier der Beweis geliefert, dass der Akt der langsamen Verbrennung (Autoxydation) an sich den Sauerstoff nicht zu aktiviren vermag.

Die Entstehung von Kohlensäure aus Kohlenoxyd und Wasserstoffhyperoxyd unter dem Einfluss des Palladiummetalls gehört zu den sogenannten katalytischen¹⁾ Processen, in denen der chemisch wirksame Körper (hier das Palladium) selbst scheinbar keine chemische Veränderung erleidet. Wie diese katalytische Wirkung des Palladiums zu erklären ist, werde ich nach Beendigung meiner Versuche hierüber in einer späteren Abhandlung erörtern.

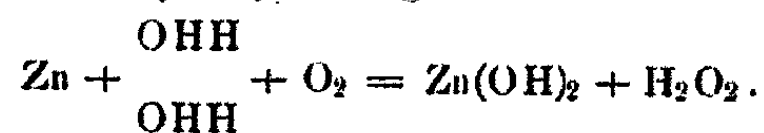
Für jetzt ist jedenfalls festgestellt, dass dem Palladium in Baumann's Versuch eine wesentliche Rolle zufällt.

Ausserdem führt der oben mitgetheilte Versuch zu der bemerkenswerthen Folgerung, dass Wasserstoffhyperoxyd bei Gegenwart von Palladium ein kräftigeres Oxydationsvermögen besitzt, als Ozon, ja als selbst freie Wasserstoffatome, denn diese beiden Formen des Sauerstoffs sind ausser Stande, Kohlenoxyd zu oxydiren²⁾.

¹⁾ Ich behalte die eingeführte Bezeichnung »katalytisch« für derartige Vorgänge bei, selbstverständlich ohne damit auch die Existenz einer besonderen katalytischen Kraft anzuerkennen.

²⁾ Auch Uebermangansäure oxydirt, wie ich gefunden habe, das Kohlenoxyd. Lässt man dieses Gas auf eine selbst sehr verdünnte Lösung von Kaliumpermanganat und Schwefelsäure einwirken, so entsteht unter allmählicher Ausscheidung von Manganhyperoxydhydrat reichlich Kohlensäure. Auch Chromsäure oxydirt, wie Ludwig (Ann. Chem. Pharm. 162, 47) beobachtet hat, Kohlenoxyd. Das Ozon steht somit bezüglich seines Oxydationsvermögens diesen Säuren nach und es ist schon deshalb ungerechtfertigt, die Aktivirung des Sauerstoffs als eine Umwandlung desselben in Ozon (als eine Ozonisirung) anzusehen.

4. Es war noch der direkte Beweis zu liefern, dass die langsame Verbrennung an sich die Oxydation anwesenden Kohlenoxyds nicht zu bewirken vermag und zwar mittelst eines Körpers, der den Vorgang der langsamen Verbrennung in reiner Form, nicht verdunkelt durch andere Prozesse, zeigt. Ein solcher Körper ist Zink, das bei seiner Autoxydation (ebenso wie Wasserstoffpalladium) reichlich Wasserstoffhyperoxyd liefert, dabei aber in einen Sauerstoff nicht erregenden Körper, in Zinkhydroxyd, übergeht nach der Gleichung:



Um den Versuch recht beweiskräftig zu machen, wurde er unter für die Oxydation des Kohlenoxyds besonders günstigen Bedingungen angestellt. Man liess in einer starken Literflasche eine sehr grosse Menge (60 g) reines, granulirtes Zink — von Wasserstoffpalladium waren in dem obigen Parallelversuch nur ca. 5 g verwandt worden — mit 30 ccm Wasser auf eine Mischung von 1 Volum Kohlenoxyd und 2 $\frac{1}{2}$ Volumen Sauerstoff einwirken und zwar während voller 3 Tage (der Versuch mit Wasserstoffpalladium hatte nur 22 Stunden gedauert). Ueberdies wurde die Flasche während der Versuchsdauer öfter Stunden lang geschüttelt, so dass das Wasser durch entstandenes Zinkhydroxyd zuletzt dickmilchig getrübt war. Als man dann endlich, während ein kohlenstofffreier Luftstrom durch die Flasche passierte, verdünnte Schwefelsäure bis zur Lösung des Niederschlags einführte und die ausgetriebenen Gase zuletzt unter Erwärmen und Schütteln des Gehalts der Flasche durch Barytwasser leitete, blieb dieser vollständig klar. Es hatte sich keine Spur von Kohlensäure gebildet. Das Zink vermag während seiner langsamen Verbrennung die Oxydation des Kohlenoxyds nicht zu bewirken, — ein neuer, gewiss unanfechtbarer Beweis dafür, dass der Process der Autoxydation (langsamen Verbrennung) mit einer Aktivierung des Sauerstoffs nicht verknüpft ist.

Erwähnt muss noch werden, dass granulirtes Zink nach längerer Aufbewahrung trotz seines Metallglanzes einen ziemlich reichlichen Ueberzug von Zinkcarbonat besitzt, wohl in Folge der Einwirkung von Sauerstoff, Kohlensäure und Wasserdampf aus der Atmosphäre. Als ich den ersten Versuch über die Einwirkung von Zink auf Kohlenoxyd, Sauerstoff und Wasser anstellte, war ich, da mir jene Thatsache noch unbekannt war, nicht wenig überrascht, Kohlensäure und zwar in grosser Menge zu erhalten, ermittelte jedoch bald die wahre Ursache und verwandte zu dem oben beschriebenen Versuch nunmehr Zink, das vorher mit verdünnter Schwefelsäure und nachher mit Wasser in kohlenstofffreier Atmosphäre gewaschen worden war.

5. Einen weiteren entschiedenen Beweis dafür, dass in dem Baumann'schen Versuch die Aktivierung des Sauerstoffs nicht von dem mit dem Palladium verbundenen, autoxydablen Wasserstoff, sondern von dem Palladium selbst herrührt, liefert folgender, mehrfach wiederholter Versuch:

5 g ausgeglühtes, wasserstofffreies Palladiumblech wirkte in einem Literkolben mit 20 ccm Wasser auf eine Mischung von 1 Volumen Kohlenoxyd und 3 Volumen Sauerstoff 23 Stunden ein. Der Gehalt wurde öfter geschüttelt. Nach Verlauf dieser Zeit hatte sich, wie die Prüfung der Gase durch Barytwasser erwies, eine reichliche Menge Kohlensäure gebildet. Das Palladium ist demnach ein Sauerstofferreger, der die Oxydation des Kohlenoxyds zu bewirken vermag.

Ausserdem war in dem im Kolben befindlichen Wasser zu Ende des Versuchs Wasserstoffhyperoxyd nachweisbar. Dasselbe entsteht, wie weitere Versuche lehrten, unter diesen Umständen sehr rasch; beim Schütteln von viel Palladium mit Kohlenoxyd, Sauerstoff und wenig Wasser fast augenblicklich. Das Auftreten von Wasserstoffhyperoxyd beruht hier auf einer durchaus anderen Ursache, als in Baumann's Versuch mit Wasserstoffpalladium. Im letzteren Falle entsteht es durch die Autoxydation des Wasserstoffpalladiums, das schon mit Sauerstoff und Wasser allein¹⁾ (ohne Mitwirkung von Kohlenoxyd) Wasserstoffhyperoxyd bildet. Reines Palladium dagegen, das nicht zu den autoxydablen Körpern gehört und mit Wasser und Sauerstoff geschüttelt weder Oxydation erleidet noch Wasserstoffhyperoxyd bildet, bewirkt die Entstehung dieses Körpers erst unter Mitwirkung von Kohlenoxyd.

Den Zusammenhang dieser merkwürdigen Bildung von Wasserstoffhyperoxyd mit der Aktivierung des Sauerstoffs durch Palladium werde ich in einer der folgenden Abhandlungen erörtern. Einstweilen ist als Thatsache festzuhalten, dass Palladium ein sehr wirksamer Sauerstofferreger ist.

Das Kohlenoxyd widersteht den Angriffen des Ozons und der freien Sauerstoffatome, aber durch Palladium und Sauerstoff wird es oxydirt.

6. Das Palladium besitzt bekanntlich nur überaus geringe Verwandtschaft zum Sauerstoff und nimmt ihn bei gewöhnlicher Temperatur auch bei Gegenwart von Wasser nicht auf. Es besitzt auch kein Reduktionsvermögen, denn, während es kein anderes Metall aus Lösungen auszufällen vermag, wird es selbst aus seinen Lösungen durch alle unedlen Metalle und sogar durch Quecksilber ausgeschieden.

¹⁾ M. Traube, diese Berichte XV, 2429.

Es stellt demnach in seinem chemischen Verhalten in einem ausgesprochenen Gegensatz zu den autoxydablen Körpern, die, wie ich nachgewiesen habe¹⁾, alle mehr oder weniger kräftiges Reduktionsvermögen besitzen und eben dadurch im Stande sind, die Moleküle des Sauerstoffs zu Wasserstoffhyperoxyd zu reduciren. Damit gelangen wir zu einer sehr überraschenden, sich scheinbar selbst widersprechenden, nichtsdestoweniger völlig begründeten Folgerung:

Entgegen der bisherigen Annahme sind die Erreger des Sauerstoffs nicht autoxydable (reducirende), sondern gegen Sauerstoff (auch bei Gegenwart von Wasser) indifferente Körper.

Das Zink, ein sehr kräftig autoxydabler Körper oxydirt bei seiner langsamen Verbrennung weder Ammoniak noch Indigoschwefelsäure, wie ich bereits früher²⁾, noch auch Kohlenoxyd, wie ich vorhin nachgewiesen habe. Kupfer nimmt bei Gegenwart von Schwefelsäure überaus lebhaft Sauerstoff auf unter Bildung von Wasserstoffhyperoxyd, aber anwesende Indigoschwefelsäure wird dabei, wie ich gefunden habe³⁾, nicht oxydirt. Eisenvitriollösung mit Ammoniak übersättigt, — eine bekanntlich sehr sauerstoffgerige Mischung — lässt bei der langsamen Verbrennung das Ammoniak, wie mir genaue Versuche zeigten, gänzlich unverändert und es entsteht keine Spur von Nitrit. Fast alle unedlen Metalle absorbiren bei Gegenwart von Ammoniak Sauerstoff, ohne (Kupfer ausgenommen) ersteres zu nitrificiren. Ebenso wenig bildet sich Nitrit beim Schütteln von Kupfer mit kohlensaurem Ammon und Sauerstoff, obgleich letzterer hier sehr rasch aufgenommen wird. Alle diese Thatsachen beweisen wohl zur Genüge, dass die lebhaftesten Autoxydationen nicht mit einer Aktivirung des Sauerstoffs verknüpft sind.

Zwar giebt es unter den autoxydablen Körpern auch solche, die den Sauerstoff aktiviren, aber diese Ausnahmen sind nur scheinbare, wie ich dies für das Wasserstoffpalladium bereits nachgewiesen habe. Ich habe gezeigt, dass es den Sauerstoff nicht während seiner Autoxydation aktivirt, sondern erst dann, wenn es in Folge seiner Autoxydation in aktivirendes Palladium übergegangen ist. Einen gleichen Fall bietet das autoxydable Kupfer, das sich bei Gegenwart von Sauerstoff und Ammoniakflüssigkeit sehr lebhaft oxydirt und gleichzeitig die Oxydation des Ammoniaks zu Nitrit veranlasst (was die anderen unedlen Metalle nicht vermögen). Ach hier wird, wie ich in einer der folgenden Abhandlungen nachweisen werde, die Erregung des Sauerstoffs nicht durch das Kupfer während seiner

¹⁾ Diese Berichte XV, 670.

²⁾ Diese Berichte XV, 664.

³⁾ Diese Berichte XV, 664.

Autoxydation, sondern durch das Produkt dieser Autoxydation, durch Kupferoxyd bewirkt.

Die autoxydablen Körper als solche — es kann dies nicht scharf genug hervorgehoben werden, gegenüber der Verwirrung, die die gegentheilige Annahme herbeigeführt hat — aktivieren den Sauerstoff nicht. Sie wirken, auch bei Gegenwart von Sauerstoff, immer nur rein reducierend. Zink und Blei reduciren desoxydable Körper, z. B. Salpeter, auch bei innigster Berührung mit Sauerstoffgas, ebenso energisch, wie bei Ausschluß desselben¹⁾. Auch den Sauerstoff reduciren die autoxydablen Körper und zwar zu Wasserstoffhyperoxyd, ohne hierbei auch nur Spuren von Ozon oder einer sonstigen aktiven Modifikation des Sauerstoffs zu bilden. Will man diese Wasserstoffhyperoxyd-Bildung durchaus eine Aktivierung nennen, so ist sie jedenfalls eine intensiv, wie extensiv überaus schwache, insofern sie nur selten und auch dann nur in äusserst geringem Maasse zur Oxydation²⁾ daneben befindlicher desoxydabler³⁾ Körper führt. Selbst solche desoxydable Körper, die gegen Wasserstoffhyperoxyd nicht ganz passiv sind (z. B. Indigoschwefelsäure) werden, wenn sie bei Autoxydationsprocessen gegenwärtig sind, durch das hierbei intermediär entstehende Wasserstoffhyperoxyd nur spurenweise oxydirt, da der autoxydable Körper in Folge seines ausgesprochenen Reduktionsvermögens³⁾ dasselbe vorweg zerlegt. Somit geht bei Autoxydationsprocessen auch in diesen Fällen fast der gesammte, in den meisten Fällen aller aufgenommene Sauerstoff auf den autoxydablen Körper selbst über. Im Gegensatz hierzu wird in den durch einen Sauerstofferreger wie Palladium, bewirkten Verbrennungsprocessen der gesammte in Aktion tretende Sauerstoff von dem anwesenden desoxydablen Körper allein in Beschlag genommen.

Durch das hiernach nothwendige Ausscheiden der autoxydablen Körper schmilzt die Zahl der Sauerstofferreger ungemein zusammen. So weit unsere Kenntniss gegenwärtig reicht, ist der gesammte Bestand, den die leblose Natur an solchen Körpern aufzuweisen hat, folgender:

1. Die Edelmetalle, insbesondere die der Platingruppe.

¹⁾ Moritz Traube, diese Berichte XV, 665.

²⁾ So nenne ich, im Gegensatz zu den autoxydablen, solche Körper, die wohl oxydirbar, aber gegen Sauerstoffgas bei gewöhnlicher Temperatur indifferent sind, wie z. B. Ammoniak, Alkohol, Zucker, Weinsäure, Kohlenoxyd u. s. w.

³⁾ Moritz Traube, diese Berichte V, 670.

2. Das Kupferoxyd (in gewissen Lösungen).
3. Die Alkalien (diese erregen den Sauerstoff nur in verhältnissmässig seltenen Fällen).
4. Der Phosphor.

Die Edelmetalle, das Kupferoxyd¹⁾ und die Alkalien sind an sich gegen Sauerstoff (auch bei Gegenwart von Wasser) bei gewöhnlicher Temperatur indifferent. Der Phosphor ist allerdings autoxydabel, doch kann es nach der vorhin gegebenen Erläuterung schon jetzt kaum zweifelhaft sein, dass er, ähnlich wie Wasserstoffpalladium, die Aktivierung des Sauerstoffs nicht durch seine Autoxydation bewirkt.

Phosphor ist überhaupt der einzige autoxydable Körper, der Ozon liefert. Man hat zwar bisher angenommen, dass alle Autoxydationen unter Bildung von Wasserstoffhyperoxyd und Ozon vor sich gehen, dieses letztere aber nur beim Phosphor nachweisen können. Voreingenommen von einer durch nichts begründeten (von einer völlig widerlegten) Hypothese, deutete man diese Thatsache dahin, dass das Ozon nur bei der langsamen Verbrennung des Phosphors bestehen bleibt, in allen anderen Fällen aber sofort nach seiner Entstehung durch den autoxydablen Körper selbst wieder zerstört wird.

Ausser den genannten Sauerstofferregern weist die leblose Natur noch zahlreiche Körper auf, die, im Dunkeln gegen Sauerstoff passiv, denselben unter Mitwirkung des Sonnenlichtes erregen. Die meisten Beobachtungen darüber rühren von Schönbein her. Leinöl, Weingeist, Holzgeist, Citronen- und Essigsäure, Schwefelwasserstoff, besonders auch Weinsäure und schweflige Säure zerstören Indigolösung beim Schütteln mit Luft im Sonnenlicht²⁾. Aether, Citronen-, besonders aber Terpentinöl beladen sich, in lufthaltigen Flaschen dem Sonnenlicht ausgesetzt, mit (organisirtem³⁾ Sauerstoff und erlangen dadurch die Eigenschaft, nachher im Dunkeln, auch bei Ausschluss der Luft, Indigolösung, Phosphor, Arsen und Antimon zu oxydiren³⁾. Bittermandelöl oxydirt, nachdem es im Sonnenlicht mit Luft in Berührung gestanden hat, Indigolösung und Jodkalium und bläut Guajak-tinctur. Schüttelt man es mit Luft und Arsen oder Blei, Cadmium, Kupfer, Silber, Schwefelkupfer, Schwefelblei im Sonnenlicht, so werden alle diese Körper oxydirt, während es selbst in Benzoësäure übergeht⁴⁾.

¹⁾ Die Ansicht von Loew (J. pr. Chem., N. F. 18, 298, 1879), dass Kupferoxyd ein autoxydabler Körper sei, werde ich in einer späteren Abhandlung experimentell widerlegen.

²⁾ Verh. d. Basl. nat. Ges. 10, 15.

³⁾ l. c. 10, 3, 11, 13.

⁴⁾ l. c. Neue Folge 1, 501 und 2, 3.

Alle diese Körper können nicht ohne Vorbehalt als Sauerstoff-erregere betrachtet werden, da sie als solche unwirksam sind, ohne ein zweites Agens, das Sonnenlicht. Für ein gedeihliches Fortschreiten der Untersuchung ist es durchaus erforderlich, in offenbar verschiedener Weise wirkende Gruppen von Körpern scharf auseinander zu halten.

In meinen folgenden Abhandlungen werde ich mich zunächst nur mit den oben genannten unzweifelhaften Sauerstoffregern beschäftigen.

Meinem Assistenten, Hrn. Dr. Bodländer, spreche ich für seine eifrige Unterstützung bei den vorliegenden Versuchen meinen Dank aus.

Breslau, Privatlaboratorium, December 1882.

28. C. Duisberg: Ueberführung des Acetessigesters in Succinylobernsteinsäureester beziehungsweise Hydrochinon.

(Eingegangen am 25. Januar; vorlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die bereits früher mitgetheilte Vermuthung, dass der von mir aus dem Acetessigester dargestellte und »Oxytetrolsäureester¹⁾« genannte Körper identisch sei mit dem von F. Herrmann²⁾ aus dem Bernsteinsäureester erhaltenen »Succinylobernsteinsäureester« hat sich durch eine genaue Vergleichung der physikalischen und chemischen Eigenschaften beider Substanzen im vollsten Maasse bestätigt.

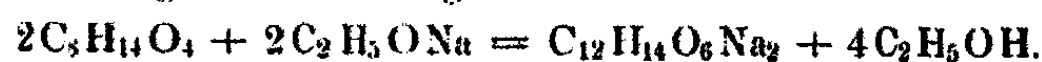
Nach F. Herrmann stellte ich mir den Succinylobernsteinsäureester in der Weise dar, dass ich 53 g zu kleinen Kugeln zertheiltes Natrium allmählich in kleinen Antheilen mit 200 g ganz reinem Bernsteinsäureäthylester zusammenbrachte. Sowohl beim längern Stehen bei gewöhnlicher Temperatur, als auch beim allmählichen Erhitzen im Wasserbade auf 100° C. trat keine Einwirkung ein. Erst als ich zu dem Bernsteinsäureester einige Tropfen Aethylalkohol hinzufügte, fand unter lebhafter Wasserstoffentwicklung eine stürmische Reaction statt, die erst nach ca. 4—5 Wochen ziemlich beendet war.

Demnach scheint Natrium auf reinen Bernsteinsäureester bei 100° C. noch nicht einzuwirken. Erst dadurch, dass durch Hinzufügen von Alkohol Natriumalkoholat gebildet wird, tritt nach Analogie der

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 213, 182. — Diese Berichte XV, 1385.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 211. — Verhandl. d. phys.-med. Gesellschaft zu Würzburg N. F. XVI. Bd. (1881).

Einwirkung von Natriumäthylat auf Essigäther eine Reaktion ein, die dann nach folgender Gleichung verläuft:



Diese Thatsache stimmt überein mit der von Volhard gemachten Beobachtung¹⁾, nach welcher es ihm gelungen ist, den Succinylobernsteinsäureester durch Einwirkung von alkoholfreiem Natriumäthylat auf Bernsteinsäureester zu erhalten.

Das auf diese Weise gewonnene Produkt wurde hierauf in der von Herrmann angegebenen Weise weiter verarbeitet. Nach mehrmaliger Krystallisation aus Alkohol und Aether erhielt ich schliesslich eine grosse Menge des reinen, bei 127° C. schmelzenden Succinylobernsteinsäureesters, der in jeder Hinsicht die chemischen und physikalischen Eigenschaften zeigte, die Herrmann in seiner schönen, ausführlichen Arbeit angegeben hat.

Um nun einen genauen Vergleich dieser Substanz mit dem von mir durch Einwirkung von Natrium auf eine ätherische Lösung von Monobromacetessigester erhaltenen Oxytetrolsäureester durchführen zu können, unterwarf ich letzteres Produkt derselben Reinigung wie den »Succinylobernsteinsäureester«.

Ich löste den rohen Oxytetrolsäureester in sehr verdünnter Natronlauge auf und leitete sofort in die sich braunfärbende Lösung Kohlendioxidgas bis zur Sättigung ein. Es schied sich ein weisser Niederschlag ab, der als reine unveränderte Substanz erkannt und nach mehrmaliger Krystallisation aus Aether in schönen, durchsichtigen Krystallen von bläulicher Fluorescenz erhalten wurde. Während es mir, wie ich früher gezeigt habe, nicht möglich war, durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol und Aether den Oxytetrolsäureester von Gelbfärbung gänzlich zu befreien, erhielt ich jetzt durch Ausfällen desselben aus alkalischer Lösung mit Kohlensäure, ein rein weisses Produkt, dessen Schmelzpunkt bei 127° C. lag und dessen physikalische Eigenschaften vollkommen mit denen des Succinylobernsteinsäureesters übereinstimmten. Eine Vergleichung der chemischen Eigenschaften ergab dasselbe Resultat.

Durch Zusatz von Metallsalzlösungen zu der mit Essigsäure bis zur eben beginnenden Trübung versetzten alkalischen Lösung des Oxytetrolsäureesters entstanden dieselben, gleichgefärbten Niederschläge wie bei dem Succinylobernsteinsäureester. Magnesiumsulfat lieferte einen dottergelben, Baryumchlorid einen rosenrothen, Zinnsulfat einen hellgelben Niederschlag.

¹⁾ Verhandl. der phys.-med. Gesellschaft zu Würzburg, N. F. XVI, Bd. (pag. 66).

Auch wurden durch Zersetzung des Oxytetrolsäureesters mit verdünnter Natronlauge bei Luftabschluss dieselben Zersetzungsprodukte beobachtet, die Herrmann bei dem Succinylobernsteinsäureester untersucht und beschrieben hat.

Durch Ansäuern des Filtrats der mit Kohlensäure gesättigten alkalischen Lösung des Aethers mit Essigsäure erhielt ich einen grünlichweissen Niederschlag, der sich in Alkohol und Aether schwer, in kaltem Wasser sehr schwierig löste, und in dessen neutraler Lösung Eisenchlorid eine violette Färbung hervorrief. Bei ca. 100° C. schmolz diese Substanz unter Gasentwicklung (CO₂) zu einer schwachgelbgefärbten Flüssigkeit, die nicht wieder erstarrte. In kochendem Wasser löste sie sich unter Entweichen von Kohlensäure sehr schnell auf.

Eine Analyse konnte der geringen Menge wegen nicht ausgeführt werden, doch spricht die vollkommene Uebereinstimmung in den Eigenschaften dafür, dass diese Substanz der Monäthylester der Succinylobernsteinsäure (C₁₀H₁₂O₆) war.

Ferner entstand aus dem essigsauren Filtrat von der Fällung des Monoäthylesters auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure ein fein krystallinischer, weisser Niederschlag, dessen wässrige Lösung mit Eisenchlorid blau gefärbt wurde. Zwischen 2 gut aufeinander passenden Uhrgläsern erhitzt, blähte sich diese Verbindung unter Kohlensäureentwicklung auf; an dem obern Uhrglas setzten sich wasserhelle Tropfen an, die beim Erkalten strahlig krystallinisch erstarrten. Mithin hat sich aus dem Oxytetrolsäureester durch Zersetzung mit Natronlauge auch Succinylobernsteinsäure (C₈H₈O₆) gebildet, die jedoch nicht identisch ist mit der von mir auf ähnliche Weise erhaltenen Oxytetrolsäure. Vielmehr zeigt letztere Verbindung, wie wir später sehen werden, dieselben Eigenschaften, wie die von Herrmann aus dem Succinylobernsteinsäureester durch Einwirkung von Brom oder durch Zersetzung mit Natronlauge bei Luftzutritt gewonnene, wasserstoffärmere Chinhydrondicarbonsäure (C₈H₆O₆).

Um zu sehen, ob es auch möglich sei, den Oxytetrolsäureester in den Chinhydrondicarbonsäureester umzuwandeln, löste ich jenen in Schwefelkohlenstoff auf und setzte so lange trockenes Brom hinzu, bis dieses nicht mehr verschwand. Bei dem Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs aus dem Wasserbade bildete sich eine grosse Menge von Bromwasserstoff und es blieb ein gelber, krystallinischer Rückstand, der durch Lösen in verdünnter Natronlauge und rasches Ausfällen mit Kohlensäure gereinigt und dann aus Aether umkrystallisirt wurde. Ich erhielt so langgestreckte, prismatische Nadeln von grünlich gelber Farbe und intensiv hellblauer Fluorescenz, die in Farbengestalt grosse Aehnlichkeit mit dem Succinylobernsteinsäureester (Oxytetrolsäureester) zeigten, jedoch um 6° C. höher als letzterer, bei 133° C. schmolzen und mit

Eisenchlorid keine rothe, sondern eine grüne Färbung lieferten, also Chinhydronicarbonsäureester ($C_{12}H_{14}O_6$) waren.

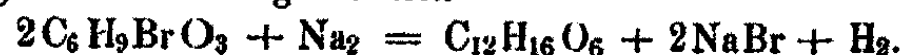
Auch gelang es mir, durch die Behandlung dieses Aethers mit Natronlauge, dessen Säure, die Chinhydronicarbonsäure, als eine mit 2 Molekülen Krystallwasser in langen, weissen Nadeln krystallisirende Verbindung zu erhalten, die ihr Wasser bereits unter dem Exsiccator unter Annahme einer citronengelben Farbe abgibt, beim vorsichtigen Erhitzen ohne zu schmelzen sublimirt und in ihren Lösungen durch Eisenchlorid tief kupferammoniakblau gefärbt wird — die also in ihren Eigenschaften vollkommen identisch mit der von mir als Oxytetrolsäure beschriebenen Substanz ist.

Während nun die Chinhydronicarbonsäure nach Herrmann die Formel $C_8H_6O_6 + 2H_2O$ hat, habe ich bei der Analyse der Oxytetrolsäure eine um 2 Wasserstoffatome reichere Formel, $C_4H_4O_3 + H_2O = C_8H_8O_6 + 2H_2O$, gefunden.

Da ich aber früher, nicht bekannt mit jener grossen Menge von Zersetzungsprodukten, die sich durch Behandlung mit Natronlauge aus dem Oxytetrolsäureester (Succinylobernsteinsäureester) bilden lassen, bei der Darstellung der Oxytetrolsäure nicht zuvor den unveränderten Aether durch Kohlensäure den Monäthylester durch Essigsäure ausfällte, sondern die alkalische Lösung nach einiger Zeit sofort mit Salzsäure ansäuerte, da ich ferner, nicht wissend, dass derselbe durch Oxydation der Luft in alkalischer Lösung verändert wird, nicht so peinlich die Luft bei jener Umsetzung ausschloss, wie dieses erforderlich gewesen wäre, so wird die von mir für reine Oxytetrolsäure gehaltene Substanz sicherlich ein Gemenge jener Zersetzungsprodukte, vor allem aber, in Folge der Zersetzung der grössten Mehrzahl derselben beim Erhitzen hauptsächlich Chinhydronicarbonsäure gewesen sein.

Nach dieser Vergleichung ist nunmehr mit Sicherheit die vollkommene Identität des Oxytetrolsäureesters mit der Succinylobernsteinsäure bewiesen und kommt ersterem daher nicht die einfache Formel $C_6H_8O_3$, sondern, da der letztere, wie Herrmann gezeigt hat, eine zweibasische Säure ist, die doppelte Formel $C_{12}H_{16}O_6$ zu.

Was die Entstehung dieser Verbindung anbetrifft, die ich nunmehr nur noch als Succinylobernsteinsäureester bezeichnen will, so geht die Einwirkung von Natrium auf den Monobromacetessigester nach folgender Gleichung vor sich



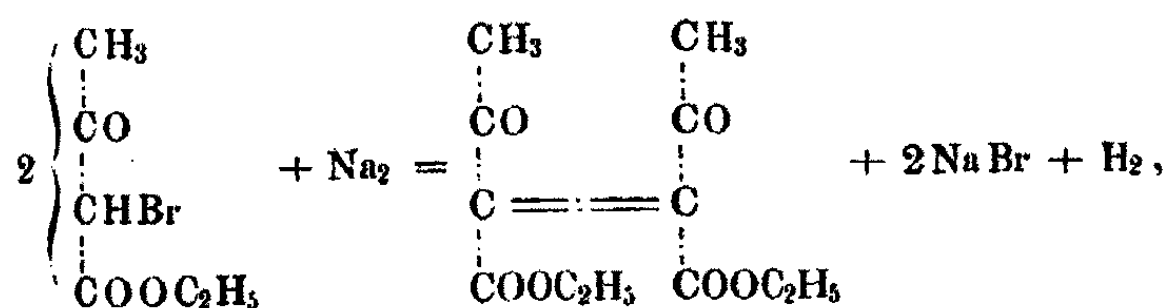
Aus 2 Molekülen des Monobromacetessigesters treten 2 Moleküle Bromwasserstoff aus und es bildet sich der Succinylobernsteinsäureester, dessen Entstehung aus dem Bernsteinsäureester nach Analogie der Darstellung des Acetessigesters aus dem Essigäther



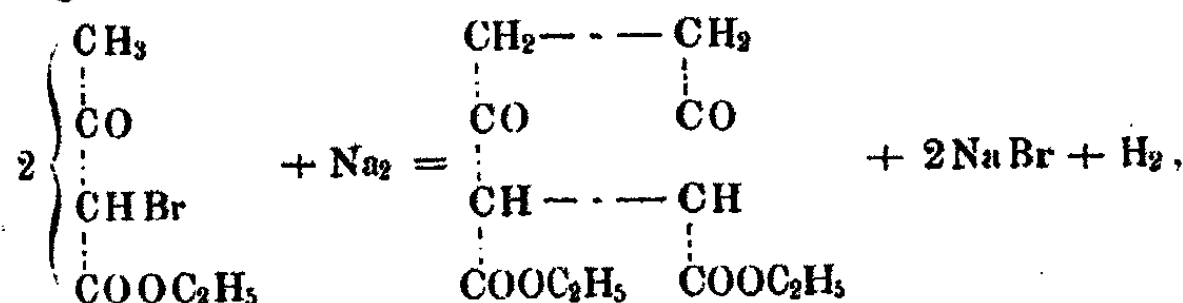
uns im Verein mit obiger Darstellung leicht Aufschluss über seine Constitution gewähren kann.

Betrachten wir zuerst die Bildung des Succinylobernsteinsäureesters aus dem Acetessigester, für welchen wir die Frankland-Duppa'sche Formel als richtig annehmen wollen, so finden wir, dass hiernach verschiedene Constitutionen für die neue Verbindung möglich sind.

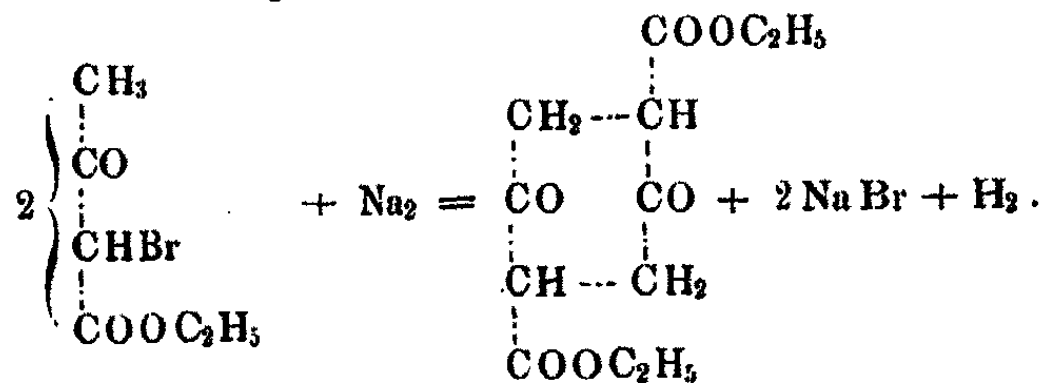
I. Entweder es tritt, wie L. Rügheimer¹⁾ glaubt, das Bromatom mit dem Wasserstoffatom derselben Gruppe CHBr als BrH aus, und es findet eine doppelte Bindung der beiden Kohlenstoffatome unter Bildung einer Diacetmalein- oder Diacetfumarsäure statt,



oder aber es tritt II. das Bromatom der CHBrgruppe mit einem Wasserstoffatom der CH₃gruppe aus, und 6 Kohlenstoffatome vereinigen sich zu einem Ring nach Analogie des Benzols,

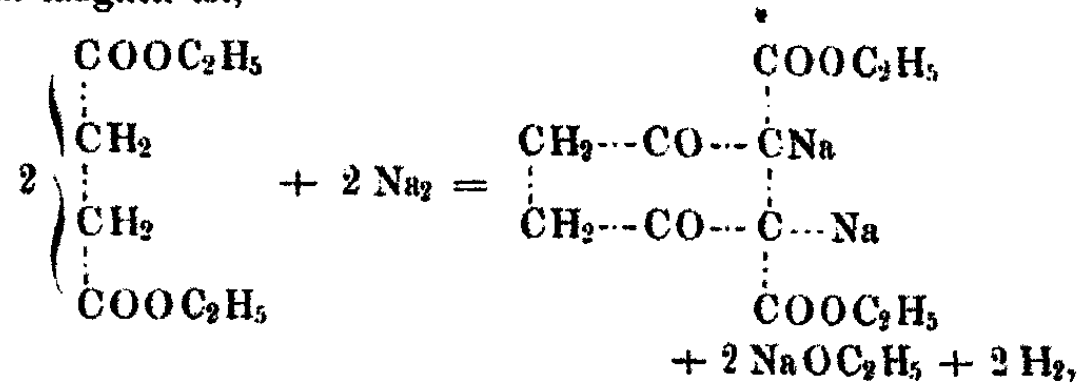


oder schliesslich III. ein Wasserstoffatom des einen Moleküls tritt mit einem Bromatom des andern Moleküls als Bromwasserstoff aus, die 6 Kohlenstoffatome treten wieder zu einem Ring zusammen, und die Carbäthoxylgruppen stehen nicht wie im vorigen Falle in Ortho-, sondern in Parastellung:

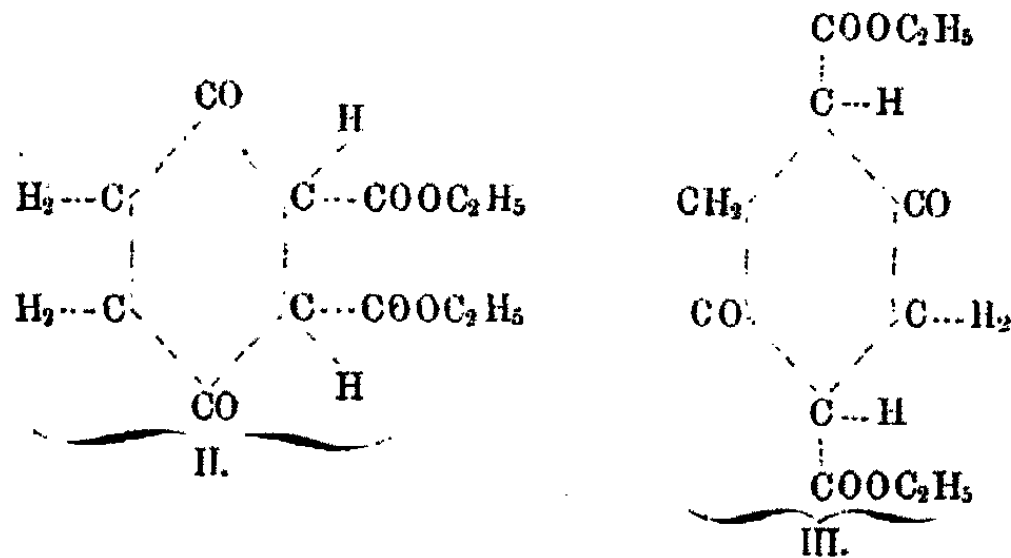


¹⁾ Diese Berichte XV, 1629.

Da nun aber ein Körper von der Constitution der Diacetmaleinsäure nach der Herrmann'schen Bildung aus dem Bernsteinsäureester nicht möglich ist,



so kommt Constitution (I) nicht weiter in Betracht und es bleiben nur noch Constitution II und III, die aber keinen grossen Unterschied zeigen. Auf diese Weise hätten wir uns also, ohne Zuhilfenahme der Eigenschaften des Succinylobernsteinsäureesters, Aufklärung über die Constitution dieser interessanten Verbindung verschafft und gefunden, dass dieselbe mit Nothwendigkeit ein Benzolabkömmling sein muss; — den experimentellen Beweis hierfür hat Herrmann bereits erbracht, indem er zeigte, dass die aus unserer Verbindung leicht darzustellende Chinhydrondicarbonsäure durch trockne Destillation in Hydrochinon übergeht. Welche nun von den beiden Formeln, ob II oder III



die richtige ist, lässt sich vorläufig nicht entscheiden. F. Herrmann hält eine Orthostellung der Carbäthoxylgruppen, also Formel II, für wahrscheinlich.

Demnach ist nunmehr mit Leichtigkeit der Uebergang von dem, der Fettreihe angehörenden Acetessigester ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$) zu aromatischen Verbindungen ermöglicht. Durch Finwirkung von 2 Mgte Brom auf 1 Mgt. Acetessigester stellt man zuerst den Monobromacetessigester, $\text{C}_6\text{H}_9\text{BrO}_3$, dar, bringt diesen mit alkoholischem Ammoniak oder besser in ätherischer Lösung mit Natrium zusammen und erhält dann den Succinylobernsteinsäureester, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_6$, der wiederum durch die Oxydation der Luft in alkalischer Lösung oder durch Brom in den

Chinhydrondicarbonsäureester, $C_{12}H_{14}O_6$, übergeht, dessen Säure durch trockne Destillation eine grosse Menge von Hydrochinon, $C_6H_6O_2$, liefert.

Was die Constitution des Acetessigesters betrifft, gegen dessen, von Frankland und Duppa aufgestellte und allgemein angenommene Constitutionsformel verschiedene Gründe sprachen, wie ich in der Einleitung zu jener Arbeit: »Ueber Beiträge zur Kenntniss des Acetessigesters«¹⁾ gezeigt habe, so glaube ich nun nicht mehr die Richtigkeit derselben bezweifeln zu dürfen, da sowohl die von E. Lippmann und M. Conrad behaupteten Bromadditionsprodukte nicht dargestellt werden konnten, als auch von M. Conrad²⁾ ein Analogon zu dem Kupferacetessigester in der Kupferbarbitursäure Baeyer's gefunden wurde, die gleichfalls von grüner Farbe ist, obgleich bei ihr eine direkte Verbindung von Kupfer mit Kohlenstoff angenommen werden muss. Vor allem aber spricht am meisten für die Richtigkeit der Frankland-Duppa'schen Formel die vor Kurzem in diesen Berichten gebrachte Mittheilung der Herren A. E. Matthews und W. R. Hodgkinson³⁾, denen es gelungen sein soll, den Acetessigester aus dem Acetonchlorür mit Hilfe des Cyanides darzustellen.

München, im Januar 1883.

20. K. Heumann: Verbrennung des Schwefels mit weisser Phosphoreszenzflamme.

(Eingegangen am 17. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor Kurzem brachte Hr. Perkin⁴⁾ die schon von Davy beobachtete, von schwach leuchtender Flamme begleitete unvollständige Verbrennung des Aethers zur Sprache, und seine Mittheilung regte in mir die Frage an, ob unter den Metalloiden wirklich der Phosphor das einzige Element ist, welches eine derartige, bei niederer Temperatur erfolgende und von Phosphorescenz begleitete Verbrennungserscheinung zeigt und ob nicht die ihm-nahestehenden Elemente Schwefel, Selen, Arsen etc. unter analogen Umständen ebenfalls zu phosphoresciren vermögen.

Während sich Phosphor schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Lichterscheinung oxydirt, war voraussichtlich für den weit

¹⁾ Ann. Chem. 213, 135.

²⁾ Diese Berichte XV, 2847.

³⁾ Diese Berichte XV, 2679.

⁴⁾ Diese Berichte XV, 2155.

schwerer entzündlichen Schwefel eine höhere Temperatur nöthig und als ich Schwefel im Dunkeln auf einer Metall- oder Porzellanplatte erhitzte, zeigte sich in der That plötzlich ein helles Phosphoresciren der aufsteigenden Schwefeldämpfe.

Der Schwefel brannte förmlich mit grosser bläulich grauweisser Flamme, welche von der gewöhnlichen, schön blauen Schwefelflamme völlig verschieden war.

Bei stärkerem Erhitzen trat plötzlich die viel intensivere blaue Flamme auf, doch war häufig neben ihr auch noch die weissliche Flamme zu bemerken.

Im Gegensatz zu der Schwefligsäuregas in Menge entwickelnden blauen Schwefelflamme zeigten die über der Phosphoreszenzflamme sich erhebenden Dämpfe jenen scharfen, an Wasserstoffsübersulfid, Kampher und Ozon erinnernden Geruch, welchen man gewöhnlich dem dampfförmigen Schwefel selbst zuschreibt.

Die Phosphorescenz des Schwefels lässt sich auch in folgender Art leicht beobachten. Wird ein in der Gasflamme erhitzter Glasstab in gepulverten Schwefel getaucht, so bleibt derselbe am Stabe hängen, schmilzt und entflammt sich; bläst man nun die blaue Schwefelflamme aus, so brennt der Schwefel trotzdem ruhig weiter, aber jetzt mit jener weisslichen, nur im Dunkeln gut sichtbaren Flamme. Dieselbe erlischt nach einiger Zeit, sobald der Glasstab zu sehr erkaltet ist. War er von Anfang nicht stark genug erhitzt worden, so zeigt sich nach dem Ausblasen der blauen Flamme die weisse nicht; war der Glasstab zu heiss, so kehrt die blaue Flamme nach dem Ausblasen alsbald wieder zurück.

Ganz besonders schön zeigt sich die Phosphorescenz, wenn der Schwefel auf einer Platte im Innern eines metallenen Luftbads rasch auf ca. 180° erhitzt wird; 10—20 cm lange, weisse Flammen erfüllen flackernd das Innere des Kastens. Durch Regulirung der Gaslampe gelingt es leicht, diese Phosphorescenzverbrennung stundenlang im Gang zu erhalten, ohne dass die gewöhnliche blaue Schwefelflamme auftritt.

Da die Phosphorescenz vielleicht von irgend einer dem Schwefel anhaftenden Verunreinigung herrühren konnte, so wurden verschiedene Schwefelsorten: Stangenschwefel, Schwefelblumen und Schwefelmilch, sowie gediegener Schwefel von sehr verschiedenen Fundorten geprüft, aber immer mit demselben Erfolg.

Ein durch wiederholte Destillation gereinigter Stangenschwefel zeigte ebenfalls in allen Fraktionen die Phosphoreszenzflamme; auch nach stundenlangem Kochen für sich oder mit concentrirter Salpetersäure (zur Entfernung etwa anwesenden Wasserstoffsübersulfids) besass der Schwefel noch immer jenes auffallende Phosphorescenzvermögen.

Dass die Phosphorescenz eine dem Schwefel selbst zukommende Eigenschaft ist, ergibt sich auch daraus, dass viele Schwefelverbindungen dieselbe Erscheinung zeigen. Insbesondere liefert Zinnober, gefälltes oder natürliches Schwefelantimon, Schwefelarsen, Musivgold, sowie unterschwefligsaures Natrium, xanthogensaures Kalium, Sulfoharustoff etc. beim Erhitzen jene schwachleuchtende, weissliche Flamme, deren Dämpfe den Geruch des Schwefligsäuregases nicht zeigen.

Es erscheint daher als eine gemeinsame Eigenschaft der bei starkem Erhitzen an der Luft mit blauer Schwefelflamme verbrennenden Schwefelverbindungen, dass sie bei etwas niedrigerer Temperatur eine weissliche Phosphorescenzflamme erzeugen.

Diese Bezeichnung verdient die Erscheinung in der That, denn die Licht- und Wärmeentwicklung der Flamme ist sehr gering; letztere kann zwar auch bei Tagesbeleuchtung in einer etwas dunkeln Zimmer-ecke wahrgenommen werden, aber nur im Finsternen ist die Erscheinung eine überraschend brillante. Die durch den Verbrennungsprocess erzeugte Wärme kann nur sehr unbedeutend sein, denn Papier vermag die weisse Flamme nicht zu bräunen, Schwefel natürlich nicht zu entzünden; ungestraft kann man den Finger in der Flamme verweilen lassen und das die Temperatur des Luftbads anzeigende Thermometer steigt nicht merklich, wenn seine Kugel von der Schwefelflamme bespült wird. Wird jedoch ein Glasstab, an welchem sich mit weisser Flamme brennender Schwefel befindet in ein mit Sauerstoffgas gefülltes Gefäss getaucht, so tritt sofort unter schwacher Verpuffung die gewöhnliche prächtig blaue Schwefelflamme auf.

Eine Temperatur, bei welcher der Schwefel in der Luft nur eine Phosphorescenzflamme zu erzeugen vermag, bewirkt im reinen Sauerstoff also schon die gewöhnliche energische Verbrennung.

Was endlich das Verbrennungsprodukt betrifft, welches der Schwefel bei jener Phosphorescenzerscheinung liefert, so schien es wegen der Analogie mit Phosphor und Selen, welches bei seiner Verbrennung neben Selendioxyd ein nach Rettigen riechendes, noch nicht isolirtes Selenoxyd erzeugt, sehr wahrscheinlich, dass eine niedrigere Oxydationsstufe des Schwefels als das Schwefligsäureanhydrid entstünde. Auffallend war es aber, dass der scharfe, die Augen beissende Geruch, welchen die über der weissen Flamme aufsteigenden Dämpfe zeigten, auch zu bemerken war, ehe noch die weisse Flamme sich gebildet hatte. Die über letzterer sich erhebenden Dämpfe zeigten jedoch nicht entfernt den Geruch nach Schwefligsäuregas; dagegen trat letzterer sehr deutlich auf, wenn nicht Schwefel oder Zinnober, sondern Pyrit oder Kupferkies zur Erzeugung der Phosphorescenzflamme angewendet wurde.

Zur Untersuchung der von der weissen Schwefelflamme gelieferten Produkte wurde reiner Schwefel auf einer flachen Eisenschale in einem Luftbad erhitzt, dessen Thüre an ihrer unteren Seite mit einer der Luft den Eintritt gestattenden Oeffnung versehen war. Die aus einer Tubulatur in der Decke des Kastens austretenden Gase hatten zunächst ein langes Kühlrohr zu passiren, in welchem sich mitgerissene Schwefeldämpfe verdichten konnten und gelangten dann in ein System von 5 mit Kugeln versehenen U-förmigen Absorptionsröhren, deren letzte mit einem Aspirator in Verbindung stand. Die beiden ersten U-Röhren enthielten $\frac{1}{10}$ Normaljodlösung, die zwei folgenden aber reine Jodkaliumlösung, welche den Zweck hatte, das aus den vorderen Röhren in Folge des stundenlang hindurchstreichenden Luftstroms verflüchtigte Jod zurückzuhalten. Die letztere Röhre erwies sich jedoch überflüssig, da sie am Ende des Versuchs kein Jod aufgenommen hatte. Die fünfte U-Röhre war von der vorhergehenden durch ein kleines, mit Baumwolle gefülltes Röhrchen getrennt und enthielt rauchende Salpetersäure, deren Zweck es war, Schwefelverbindungen, welche etwa von der Jodlösung nicht absorbiert würden, zurückzuhalten. Die Erhitzung des Luftbades wurde derart sorgfältig regulirt, dass während der mehrstündigen Versuchsdauer sich nur weisse Phosphoreszenzflammen bildeten, niemals aber die gewöhnliche Schwefelflamme auftrat, was durch die Oeffnung in der Thüre des Luftbades genau beobachtet werden musste. Nach Beendigung des Versuches wurde der Inhalt der 4 ersten U-Röhren vereinigt, auf 100 ccm verdünnt und in 2 Theile getheilt. Im einen Theil der Flüssigkeit wurde das noch vorhandene freie Jod mit Hyposulfit zurücktitirt, während im anderen Theil die gebildete Schwefelsäure durch Fällung mit Chlorbaryum bestimmt wurde. Die in der letzten U-Röhre enthaltene rauchende Salpetersäure erwies sich frei von Schwefelsäure; aller Schwefel war also von der Jodlösung zurückgehalten worden.

Versuch I. Vorgelegt wurden 39 ccm $\frac{1}{10}$ Normaljodlösung, welche nach vierstündigem Durchleiten der Verbrennungsprodukte auf 100 ccm verdünnt wurden. In 20 ccm dieser Flüssigkeit wurde das freie Jod zurücktitirt und gefunden, dass im Ganzen 35.39 ccm Jodlösung gebunden worden waren, entsprechend 0.02831 g Sauerstoff, welche 0.05505 Schwefel in Schwefelsäure übergeführt hatten. Es ergibt sich hieraus folgendes Atomverhältniss:

$$\begin{array}{l} \text{S} = 0.05505 \quad 0.00172 \quad 1 \\ \text{O} = 0.02831 \quad 0.00176 \quad 1.02. \end{array}$$

Versuch II wurde mit 26 ccm Jodlösung ausgeführt. Der Jodverbrauch betrug 20.13 ccm entsprechend 0.01610 g Sauerstoff; an Schwefel wurde gefunden 0.03098 g. Das Atomverhältniss ist

$$\begin{array}{l} \text{S} = 0.03098 \quad 0.000968 \quad 1 \\ \text{O} = 0.01610 \quad 0.0010 \quad 1.03. \end{array}$$

Aus diesen Versuchen ergibt sich also, dass zur Ueberführung des Phosphorescenzprodukts in Schwefelsäure auf 1 Atom Schwefel 1 Atom Sauerstoff nöthig war und dass also nichts Anderes als Schwefeldioxyd entsteht, wenn Schwefel mit weisser Phosphorescenzflamme verbrennt.

Die Menge des gebildeten Verbrennungsprodukts ist aber eine sehr geringe, wie dies ja vielleicht in noch höherem Grade auch bei der Phosphorescenz des Phosphors der Fall ist.

Die Möglichkeit, dass vielleicht ein Theil des Verbrennungsproduktes durch Jod nicht zu Schwefelsäure, sondern z. B. zu Tetrathionsäure oxydirt würde, erwies sich ebenfalls als ausgeschlossen, da die nach der Fällung mit Chlorbaryum filtrirte Flüssigkeit vollkommen frei von Schwefel war, denn nach dem Eindampfen zur Trockne und mehrfachem Erhitzen des Rückstandes mit rauchender Salpetersäure konnte auch keine Spur von Baryumsulfat erhalten werden. Erinnern wir uns jedoch daran, dass die wohl unwägbare Menge Phosphor, welche sich beim Anstreichen eines Zündholzes an der rauhen Fläche ablöst, viele Stunden lang lebhaft phosphorescirt und dabei nur unwägbare Spuren eines Oxydationsproduktes erzeugt, so erscheint es immerhin nicht durchaus unmöglich, dass neben Schwefligsäureanhydrid, welches als das wesentliche Phosphorescenzprodukt des Schwefels erscheint und auf's Bestimmteste nachgewiesen ist, nicht auch noch eine niedrigere Oxydationsstufe des Schwefels entstehe, jedoch in so geringer Menge, dass eine Nachweisung mit den uns zu Gebot stehenden Mitteln zur Zeit nicht ausführbar ist.

Die Thatsache, dass die Verbrennungsprodukte, welche die durch Erhitzen von Pyrit oder Kupferkies entstehende Phosphorescenzflamme zeigt, deutlich dem Geruch der schwefligen Säure zeigen, während bei Anwendung von Schwefel, Zinnober, Natriumhyposulfit etc. nur jener scharfe an Wasserstoffsübersulfid und Kampher erinnernde Geruch bemerkt wird, erklärt sich nun leicht dadurch, dass die letztgenannten Körper neben der höchst geringfügigen Menge an schwefliger Säure, welche die weisse Flamme erzeugt, noch verhältnissmässig grosse Quantitäten an unverbranntem, stark riechendem Schwefeldampf liefern, was bei Pyrit und Kupferkies, welche weniger leicht den Schwefel als solchen abgeben, nicht geschieht. —

Es ist in hohem Grade auffallend, dass ein seit Jahrtausenden bekannter Körper wie der Schwefel eine so eigenthümliche, und so leicht herbeizuführende Verbrennungerscheinung zeigt, ohne dass diese von den Millionen Menschen, welche schon Schwefel entzündet haben, beobachtet worden sein sollte; doch zeigt die chemische Literatur keine hierauf bezügliche Angabe. Uebrigens glaube ich mich zu erinnern, irgendwo vor vielen Jahren schon einmal von einem phospho-

rescirenden Schwefel gehört zu haben und bei der Verbrennung des Schwefels oder dem Rösten der Kiese in den Schwefelsäurefabriken und Hüttenwerken mag wohl gelegentlich die Phosphoreszenzflamme wahrgenommen worden sein.

Jedermann weiss, dass Phosphor im Dunkeln leuchtet, aber die bei gut angestelltem Versuch weit brillantere Phosphoreszenzflamme des Schwefels ist völlig unbekannt geblieben. —

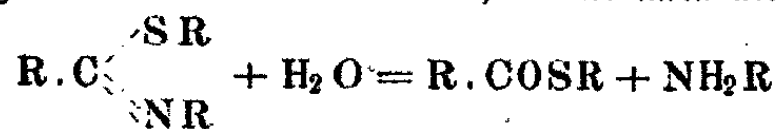
Zürich, Chem. techn. Laborat. des Polytechnikums.

30. O. Wallach und M. Wüsten: Ueber einige Isothiamide und aus ihnen gewonnene Amidine.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 23. Januar.)

Die Isothiamide¹⁾ können, wie früher gezeigt worden ist²⁾, zur Gewinnung geschwefelter Säuren dienen, die sie nach dem Schema:



¹⁾ Die Existenz einer mit den Thiamiden isomeren Körperklasse ist zuerst von mir im Jahre 1878 erwiesen, sowie die Constitution dieser Verbindungen durch ein genaues Studium ihres Verhaltens mit Sicherheit festgestellt worden und zwar ehe die Constitution der bereits vorher mehrfach beobachteten Alkyljodidadditionsprodukte anderer schwefelhaltiger Verbindungen aufgeklärt war. Die sehr schnell darauf folgenden interessanten und schönen Untersuchungen von Pinner und Klein, Klinger und Bernthsen, Liebermann u. A. haben dann gezeigt, dass die von mir aufgefundenen Klasse von Verbindungen und die Reaktionen, mittelst welcher man zu ihnen gelangt, nicht ohne Analogie sind.

Diese Thatsachen glaube ich deshalb beiläufig erwähnen zu sollen, weil ich in einer meiner ersten Publikationen über den Gegenstand eine ausführliche Abhandlung und Darlegung der einschlagenden »theoretischen Beziehungen« zu geben versprochen habe, was aber unterblieben ist.

In den erwähnten späteren, von den meinigen natürlich unabhängigen Arbeiten Anderer sind nämlich so viele der Auseinandersetzungen, welche beabsichtigt waren, an der Hand ähnlicher Beispiele und mit ausführlicher Heranziehung meiner Versuche gemacht worden, dass ich meinerseits auf eine Zusammenfassung der von mir geförderten Resultate und theoretischen Gesichtspunkte verzichten darf. Dagegen möchte ich mir erlauben, zur Beurtheilung der historischen Stellung der diesbezüglichen Untersuchungen (vergl. diese Berichte XV, 563) auf meine Veröffentlichung in diesen Berichten XI, 1590 u. f. hinzuweisen.

Wallach.

²⁾ Diese Berichte XII, 1062.

sehr leicht zerfallen. Das Anfangsglied der geschwefelten Säuren der Fettreihe, die Thioameisensäure, ist nun bisher nicht bekannt und war zu versuchen, ob der eben angedeutete Weg zur Gewinnung ihres Aethyläthers auch brauchbar sei.

Um zunächst zu einem Isothiamid der Ameisensäure zu gelangen, geht man vom Formanilid aus. Eine zweckmässige Darstellungsmethode für diese Verbindung war bisher augenscheinlich nicht bekannt, wie schon aus dem unverhältnissmässig hohen Preis hervorgeht, mit dem dieselbe gegenüber dem Acetanilid in den Preislisten chemischer Präparate notirt ist. Erst ganz vor Kurzem hat Tobias¹⁾ darauf hingewiesen, dass das Formanilid vielleicht das am leichtesten sich bildende Anilid ist. Wir können nun die Angaben von Tobias vollkommen bestätigen. Da aber unsere Beobachtungen, welche beiläufig auf ein Jahr zurückgehen, immerhin einiges Neue bieten, was für die Darstellung des Formanilids verwerthbar ist, so wollen wir die von uns befolgte Darstellungsmethode kurz angeben.

In Ameisensäure von beliebiger, am besten natürlich möglichst starker Concentration, aber von bekanntem Gehalt wird so viel Anilin gelöst als theoretisch zur Bildung von ameisensaurem Anilin erforderlich ist. Aus der in einem Fraktionskolben befindlichen Flüssigkeit wird nun aus dem Wasserbade in stark luftverdünntem Raum das Wasser möglichst vollständig abdestillirt. Sodann wird bei gewöhnlichem Druck über freiem Feuer die Flüssigkeit in dem Reaktionsgefäss so lange erhitzt, bis ein in den fortgehenden Dämpfen befindliches Thermometer gegen 250° zeigt. Sobald diese Temperatur erreicht ist — und es sind nur wenige Minuten hierzu erforderlich — hört man mit dem Erhitzen auf und giesst die Reaktionsmasse, so lange sie noch warm ist, in eine Porzellanschale aus, welche man bis zum vollständigen Erkalten zweckmässig in einen Exsiccator setzt. Unter diesen Bedingungen erstarrt das gewonnene Formanilid regelmässig nach sehr kurzer Zeit und zeigt gleich den richtigen Schmelzpunkt (46°). Die Ausbeute ist so gut wie quantitativ.

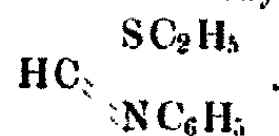
So dargestelltes Formanilid wurde nun nach der Methode von A. W. Hofmann in Thioformanilid verwandelt und letzteres mit 1 Molekül Natriumäthylat und 1 Molekül Aethylbromid in alkoholischer Lösung zusammen erhitzt. Es scheidet sich alsbald Bromnatrium ab. Darauf wurde der Alkohol abdestillirt und der mit Wasser versetzte Rückstand mittelst Aether ausgeschüttelt.

In den Aether ging ein nicht unangenehm riechendes, schweres Oel, welches zwischen 230—240° siedete. Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	65.45	65.04 pCt.
H	6.66	6.65 »

¹⁾ Diese Berichte XV, 2443.

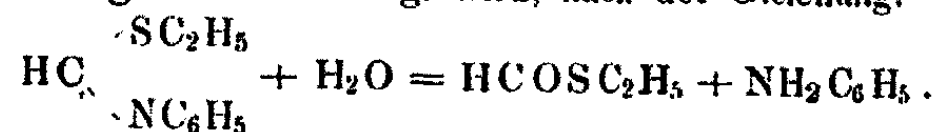
Das Oel ist also das erwartete Aethylisothioformanilid:



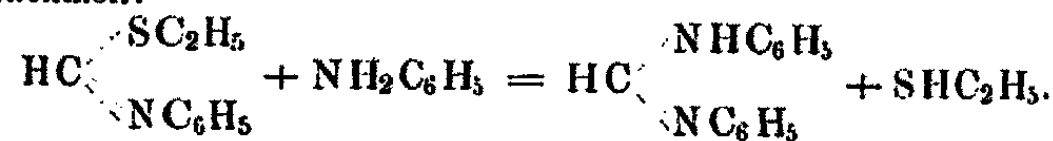
Um aus dieser Substanz den Aethyläther der Thioameisensäure, HCOSC_2H_5 , zu gewinnen, wurde der Isothiäther mit genau 1 Molekül verdünnter Salzsäure durchgeschüttelt. Es fand eine Reaktion statt unter Bildung eines spezifisch leichten, dem Thiacetsäureäther ähnlich riechenden Oeles. Dasselbe wurde aber nur in geringer Menge erhalten und zeigte keinen constanten Siedepunkt. Es wurde deshalb — da die Umsetzung augenscheinlich in gewünschtem Sinne sich bewerkstelligen liess — das Ausgangsmaterial (das Isothiamid) in grösserer Menge herzustellen gesucht. Dabei nun machten wir die Erfahrung, dass die Umsetzung zwischen Thioformanilid, Natriumalkoholat und Aethylbromid unter Umständen in vollkommen anderer Richtung verläuft, als oben beschrieben worden ist.

Bei verschiedenen Operationen erhielten wir nämlich statt des zwischen $230-240^\circ$ siedenden Isothiamids nach dem Abdestilliren des Alkohols, der in diesen Fällen stark mercaptanhaltig war, einen Rückstand, der nach dem Zusatz von Wasser zu einem dicken Krystallbrei erstarrte. Die Krystalle erwiesen sich als eine Base, welche aus alkoholischer Lösung in kleinen, bei $138-139^\circ$ schmelzenden Nadeln herauskam und deren Platinsalz einen Gehalt von 24.55 pCt. Platin zeigte. Die Base destillirte bei hoher Temperatur unter theilweiser Zersetzung. Als Zersetzungsprodukt trat Benzotrinitril neben Isonitril auf. Alle angeführten Eigenschaften charakterisiren die Verbindung NHC_6H_5 nun auf das sicherste als Diphenylformamidin, $\text{HC} \begin{array}{l} \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{NC}_6\text{H}_5 \end{array}$.

Die Ursache für diesen völlig abweichenden Reaktionsverlauf wird höchst wahrscheinlich darin zu suchen sein, dass das Isothioformamid durch Feuchtigkeit leicht zerlegt wird, nach der Gleichung:



Bei diesem Vergange würde Anilin frei werden. Dass aber die Isothiamide mit freien Aminen sich unter Bildung von Amidinen umsetzen, ist bekannt.¹⁾ Als zweite Phase der Reaktion wäre hier anzunehmen:



Mit dieser Erklärungsweise stimmt auch die Beobachtung, dass Aethyl-Isothioformamid bei längerem Aufbewahren in lose verschlossenen

¹⁾ Diese Berichte XII, 1062.

Gefässen Krystalle von Diphenylformamidin absetzt und diese Zerlegung kann wohl lediglich dem Einflusse feuchter Luft zugeschrieben werden. Es würde daraus folgen, dass man die Gegenwart von Wasser möglichst sorgfältig auszuschliessen hat, wenn man aus dem Thioformanilid ein Isothiamid darzustellen wünscht. Ferner findet nun auch eine früher gemachte Beobachtung Erklärung, nämlich die, dass bei der Umsetzung von Monochloressigäther mit Thiacetanilid Aethenyl-diphenylamidin entstehen kann.¹⁾ Es lässt sich jetzt erwarten, dass bei Abänderung der Versuchsbedingungen auch in diesem Falle ganz andere Produkte zu erzielen sind.

Da uns für die Entscheidung dieser Fragen im Augenblicke das nöthige Material fehlte, haben wir uns zunächst einer anderen Aufgabe zugewandt.

Die Leichtigkeit, mit der, wie mehrfach hervorgehoben wurde, die Isothiamide sich mit Aminen zu Amidinen umsetzen, legte es nahe, erstere zur Darstellung solcher Repräsentanten letzterer zu benutzen, welche unter sich feine Isomerien aufweisen, da eine molekulare Umlagerung während der bei gewöhnlicher Temperatur verlaufenden Reaktion nicht zu befürchten ist. Auf derartige Amidine ist früher schon hingewiesen worden²⁾ und da die Angaben über die Eigenschaften eines Amidins der Toluidinreihe damals einen Widerspruch enthielten, so sind die betreffenden Basen nun nochmals durch die entsprechenden Isothiamide hindurch dargestellt worden.

Als Ausgangsmaterial diente das früher beschriebene³⁾ bei 67° bis 68° schmelzende Thiacetorthotoluidid einerseits, das bei 130—132° schmelzende Thiacetparatoluidid andererseits. Durch Behandlung mit Natriumäthylat und Bromäthyl (auf genügend oft beschriebene Weise) wurde aus diesen Verbindungen erhalten:

Aethyl-Isothiacet-orthotoluidid, $\text{CH}_3\text{C} \begin{matrix} \nearrow \text{SC}_2\text{H}_5 \\ \searrow \text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3 (o) \end{matrix}$,
 schwach gelblich gefärbte, aromatisch riechende, in Wasser fast unlösliche Flüssigkeit vom Siedepunkte 261—262°.

Aethyl-Isothiacet-paratoluidid, $\text{CH}_3\text{C} \begin{matrix} \nearrow \text{SC}_2\text{H}_5 \\ \searrow \text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3 (p) \end{matrix}$,
 der vorigen sehr ähnliche Flüssigkeit vom Siedepunkte 271—273°.

Wie man sieht, haben die paratoluidinhaltigen Verbindungen dieser geschwefelten Körper einen merklich höheren Schmelzpunkt und Siedepunkt als die orthotoluidinhaltigen. Beide letztbeschriebenen Iso-

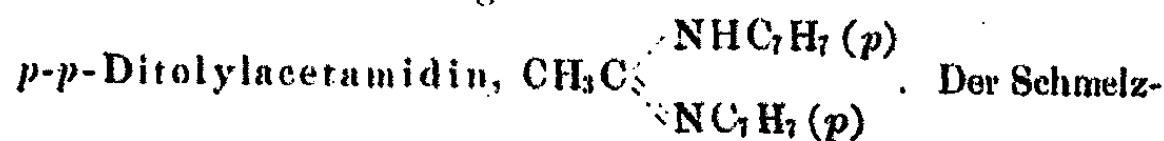
¹⁾ Diese Berichte XI, 1595.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 214, 209.

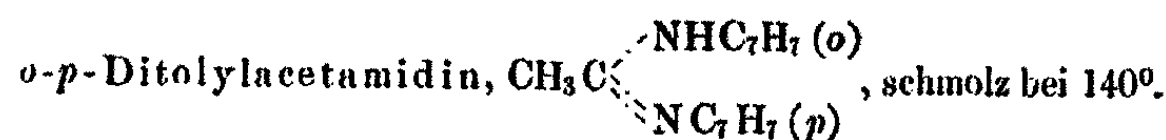
³⁾ Diese Berichte XIII, 529.

thiamide wurden nun sowohl mit Ortho- als auch mit Paratoluidin zu Amidinen umgesetzt und zwar ganz ohne Anwendung von Wärme in den Fällen, wo gemischte Orthoparaderivate sich bilden mussten. Es entstanden so folgende Amidine

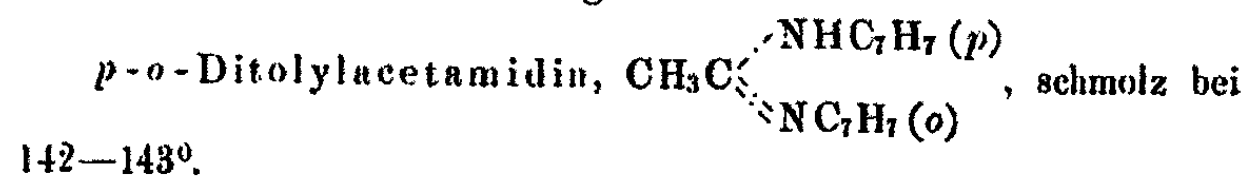
1) aus der Paraverbindung:



punkt lag bei 120° . Für dieselbe Verbindung, aus einem entsprechenden Amidchlorid dargestellt ¹⁾, wurde früher der Schmelzpunkt $119\frac{1}{2}^\circ$ — $120\frac{1}{2}^\circ$ gefunden. Derselbe Schmelzpunkt wurde für die Base erzielt, als sie nach der neuerlich gefundenen Methode zur Darstellung von Amidinen durch Zusammenerhitzen von Paraacetotoluidid mit Paratoluidinchlorhydrat bereitet war.



2) Aus der Orthoverbindung:



punkt wurde nach dem Umkrystallisiren der Base aus Aether bei 134° , nach dem mehrfachen Lösen derselben in Salzsäure und Fällen mit Ammoniak bei 136° gefunden.

Bezüglich des Schmelzpunktes dieser Base lagen nun stark differirende Angaben vor. Ladenburg ²⁾, der nach der Methode von A. W. Hofmann ³⁾ den Körper bereitet hatte, gab $140,5^\circ$ an. Der Eine von uns fand dagegen 69° für eine Base, welche durch Umsetzung von Acetorthotoluididchlorid mit Orthotoluidin erhalten worden war. ⁴⁾

Wir haben die Darstellung der Verbindung nach allen diesen Methoden wiederholt und sie ausserdem durch Erhitzen von Orthoacetotoluidid mit salzsaurem Orthotoluidin bereitet. Ein nach letzterer sowie ein nach der Hofmann'schen Methode dargestelltes Präparat schmolz bei 136° (bis 140° konnten wir den Schmelzpunkt in keinem Falle bringen), bei der Wechselwirkung von Acetorthotoluididchlorid

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 214, 203.

²⁾ Diese Berichte X, 1262.

³⁾ Zeitschr. f. Chem. 1866, 161.

⁴⁾ l. c.

mit Orthotolidin erhielten wir aber wieder ein Amidin vom Schmelzpunkte 69°. Die frühere Beobachtung war demnach richtig, aber es war doch anzunehmen, — da an eine Isomerie hier nicht gedacht werden kann — dass der auf letzterem Wege dargestellten Base eine Verunreinigung hartnäckig anhafte, die durch Umkrystallisiren schwer zu entfernen ist und den Schmelzpunkt stark drückt. Um das zu erweisen, haben wir die bei 69° schmelzende, aus Amidchlorid gewonnene Base in das Platinsalz verwandelt, das gut krystallisirte Salz wieder durch Alkali zerlegt und die Base mit Aether ausschüttelt. Das so gewonnene Produkt erstarrte leicht, während die Base vorher grosse Neigung zeigte flüssig zu bleiben, und der Schmelzpunkt war nun in der That bis auf 136° gestiegen.

Es ist somit der früher in den Angaben vorhandene Widerspruch beseitigt. Auffallend bleibt es aber, dass die zwei Orthotolidinreste enthaltende Base soviel höher schmilzt als die zwei Paratolidinreste enthaltende.

31. O. Wallach und M. Wüsten: Ueber die Verwendung des Kaliumbisulfats als Condensationsmittel.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 23. Januar.)

Zur Einleitung von Condensationsvorgängen wurde bisher in wissenschaftlichen Laboratorien sowohl wie in der Praxis meist die concentrirte Schwefelsäure und neuerdings mit besonderer Vorliebe das Chlorzink benutzt¹⁾. Die Anwendung beider Substanzen hat unter Umständen Nachtheile. Die Schwefelsäure wirkt leicht sulfurirend, das Chlorzink häufig (z. B. wenn Nitrokörper bei der Condensation zur Verwendung gelangen) zu energisch und unter Bildung von Nebenprodukten ein, auch ist es nach stattgehabter Reaction nicht immer bequem zu entfernen.

Wir haben nun gefunden, dass in vielen Fällen sowohl die Schwefelsäure als auch das Chlorzink mit besonderem Vortheil durch Kaliumbisulfat ersetzt werden kann. Diese Verbindung ist als wasserentziehendes Mittel bisher nur in vereinzelten Fällen, in denen es sich um eine intramolekulare Wasserabspaltung handelte, angewandt

¹⁾ Viele andere Condensationsmittel (als Salzsäure, Zinntetrachlorid, Natronlauge u. s. f.), obgleich theilweise von grösster Wirksamkeit, haben bisher wohl nur für ganz specielle, mehr für die Theorie als für die Praxis wichtige Reactionen Verwendung gefunden.

worden. So stellte man seit lange Acrolein am besten unter Anwendung dieses Salzes aus Glycerin dar und neuerdings hat Erlenmeyer¹⁾ beim Erhitzen von Glycerinsäure und von Weinsäure mit Kaliumbisulfat eine reiche Ausbeute an Brenztraubensäure erzielt. Unsere Versuche haben uns nun gelehrt, dass auch da, wo es sich um eine Wasserabspaltung aus verschiedenartigen Molekülen handelt, also um eine Condensation im gewöhnlichen Sinne des Wortes, das Bisulfat häufig vortreffliche Dienste leistet.

Wir haben das z. B. in folgenden Fällen erprobt:

Werden 2 Theile Benzaldehyd, 5 Theile Dimethylanilin und etwa 6 Theile Kaliumbisulfat 4—6 Stunden in einem Kolben auf 120—150° im Paraffinbad erhitzt²⁾, so hat sich die Bildung der Leukobase des Malachitgrüns vollständig vollzogen und dieselbe kann aus der Reaktionsmasse leicht in sehr reinem Zustande erhalten werden.

Beinahe noch glatter und in noch kürzerer Zeit vollzieht sich die Condensation bei Anwendung von Nitrobenzaldehyd. Schon etwa zweistündiges Erhitzen auf 120° genügt²⁾ zur Beendigung der Reaktion. Von praktischem Interesse ist ferner die Möglichkeit, auf entsprechendem Wege zur Sulfosäure des Malachitgrüns bequem zu gelangen.

Da über die Benzaldehydmonosulfosäure nur wenig bekannt ist, so möchten wir kurz die von uns befolgte Darstellungsweise für dieselbe angeben.

1 Molekül Benzaldehyd wird tropfenweis in 2 Volumen rauchende Schwefelsäure eingetragen, mit der Vorsicht, dass die Temperatur zunächst 50° nicht übersteigt. Wird nach beendetem Eintragen des Aldehyds eine Probe in viel Wasser gegossen und macht sich dann noch eine Ausscheidung unverbrauchten Bittermandelöls bemerkbar, so kann die Reaktion durch kurzes Erhitzen des Gemisches auf dem Wasserbad zu Ende geführt werden. Meistens ist letzteres aber unnöthig und das schwefelsaure Produkt wird dann sofort in viel Wasser gegossen und die wässrige Lösung mit Baryum- oder Calciumcarbonat neutralisirt.

Aus den in bekannter Weise isolirten, sehr gut krystallisirenden Salzen der Benzaldehydmonosulfosäure (analysirt wurde das Magnesiumsalz und das Baryumsalz, welche scharf stimmende Zahlen gaben), erhält man durch Umsetzung mit Schwefelsäure die freie Säure, welche aus concentrirten Lösungen unter dem Exsiccator zu weissen, sehr zerfliesslichen Krystallen erstarrt. Zur Condensation mit tertiären Basen mit Hilfe von Alkalibisulfat kann ebenso gut die freie Säure wie eines ihrer Salze dienen.

¹⁾ Diese Berichte XIV, 320.

²⁾ Die Reaktionen vollziehen sich übrigens schon bei Wasserbadtemperatur, bedürfen dann aber bis zur vollständigen Beendigung längerer Zeit.

Die Umsetzung von Phenolen mit Aldehyden (und Ketonen) verläuft bei Gegenwart von Kaliumbisulfat auch meist sehr glatt. Die gleichzeitige Bildung von Sulfosäuren neben den gewünschten Produkten, welche bei Anwendung von concentrirter Schwefelsäure als Condensationsmittel in diesen Fällen kaum ausbleibt, kann ganz vermieden werden.

Wir wollen unsere Versuche im Einzelnen hier nicht anführen und nur an der Hand eines Beispiels erörtern, dass man zu verschiedenen Produkten gelangen kann, je nachdem man Schwefelsäure oder Bisulfat zu der Einleitung einer Phenolcondensation in Anwendung bringt.

Durch kurzes Erhitzen von Acrolein mit Phenol bei Anwesenheit von Kaliumbisulfat erhielten wir eine in Natronlauge lösliche Verbindung, welche aus dieser Lösung durch Kohlensäure in weissen Flocken gefällt wird. Getrocknet stellt dieselbe ein hellgelbes Pulver vor, das sich klar in Alkali löst. Diese Lösung färbt sich an der Luft schnell dunkel. Nach den bisher ausgeführten Analysen hat das in reichlicher Menge entstehende Condensationsprodukt dieselbe procentische Zusammensetzung wie das Phenol. Derselbe Körper entsteht natürlich, wenn man Phenol mit Glycerin und Kaliumbisulfat zusammen erhitzt. Reichl¹⁾ erhielt indess beim Erhitzen von Phenol, Glycerin und Schwefelsäure einen Farbstoff, den er Phenolglycerein nennt.

Schliesslich erwähnen wir, dass sich Alkohole und Phenole beim Erhitzen mit Bisulfat zum Theil in ganz ähnlicher Weise condensiren lassen, wie es neulich von Ad. Liebmann²⁾ bei Anwendung von Chlorzink durchgeführt worden ist, zum Theil entstehen die entsprechenden Phenoläther.

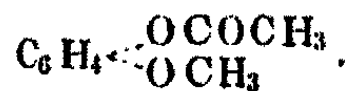
Während unsere Methode, wo es sich um die Darstellung homologer Phenole handelt, vor dem Chlorzink-Verfahren in den meisten Fällen keinen Vortheil haben dürfte, weil die Reaktion bei höherer Temperatur verläuft und mehr Zeit beansprucht, wird sie für die Darstellung von Aethern, namentlich der mehratomigen Phenole vielfach anwendbar sein.

Den Monomethyläther des Resorcins z. B. erhalten wir durch 10stündiges Erhitzen von 1 Molekül Resorcin, 1 Molekül Methylalkohol und 1 Molekül SO_4KH auf 180° . Aus dem Monomethyläther kann man natürlich weiter den Dimethyläther nach dem nämlichen Verfahren bereiten.

¹⁾ Dingler's pol. Journal 235, 232.

²⁾ Diese Berichte XIV, 1842.

Wir haben beiläufig durch Kochen des Resorcin-Monomethyläthers mit dem gleichen Gewicht Essigsäureanhydrid sehr glatt den gemischten Methyl-Acetyl-Aether des Resorcins erhalten,



Diese Verbindung ist eine farblose, bei 254—256° siedende Flüssigkeit, unlöslich in Wasser und in sehr verdünnten Alkalien. Von stärkerer Lauge wird sie schon in der Kälte verseift.

32. E. Erlenmeyer: Zur Synthese der Zimmtsäure nach Th. Swarts.

(Eingegangen am 22. Januar.)

Schon seit mehreren Jahren habe ich mich vergeblich bemüht, sowohl aus Bromstyrol als aus Chlorstyrol, welche aus den entsprechenden Dihalogenüren des Styrols mit weingeistigem Kali gewonnen waren, nach den Angaben von Swarts¹⁾ Zimmtsäure darzustellen. Ich bekam immer nur Phenylpropionsäure und Phenylpropionsäure²⁾.

Die erstere entsteht aus dem Phenylacetylen, welches neben dem Halogenstyrol immer gebildet wird, wenn man die Dihalogenüre des Styrols mit weingeistiger Kalilösung auf dem Wasserbade am Rückflusskühler kocht. Sie wird zum Theil durch Wasserstoff in Phenylpropionsäure übergeführt.

Da ich es für möglich hielt, dass sich die Phenylpropionsäure unter gewissen Bedingungen durch Aufnahme von nur 2 Wasserstoffatomen in Zimmtsäure verwandeln lasse, so habe ich sie unter sehr verschiedenen Bedingungen mit nur einem Molekulargewicht Natrium behandelt. Das Resultat war aber bis jetzt immer dasselbe: die Phenylpropionsäure wurde zum Theil in Phenylpropionsäure übergeführt, zum Theil blieb sie unverändert; die den beiden genannten Säuren intermediäre Zimmtsäure wurde nicht gebildet. Ich muss deshalb vor der Hand annehmen, dass die Säure, welche Swarts für Zimmtsäure gehalten hat, Phenylpropionsäure war, die man zu der Zeit, als er seine Versuche anstellte, noch nicht kannte. Ausführliche Mittheilung über meine Versuche werde ich in Liebig's Annalen folgen lassen.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 137, 230.

²⁾ Chlorstyrol aus Acetophenon mit Phosphorpentachlorid liefert nur etwas Benzoësäure.

33. L. F. Nilson: Ueber die specifische Wärme und die Valenz des Thoriums.

[Der k. Akad. d. Wissensch. zu Stockholm in d. Sitzung vom 10. Januar 1883 vorgelegt ¹⁾.]

(Eingegangen am 22. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

1. Historischer Ueberblick.

Bei seiner Untersuchung der neuentdeckten Thorerde beobachtete wohl Berzelius ihre nahe Beziehung zur Zirkonerde — er sagt ausdrücklich, »dass dieselbe der Zirkonerde am meisten gleicht« ²⁾ — aber, obgleich man damals die letztere als Sesquioxyd betrachtete, legte er doch, wie es scheint, blos der Einfachheit wegen, der Thorerde die Formel ThO bei, »denn, sagt er, da in dem Doppelsalze von schwefelsaurer Thorerde und schwefelsaurem Kali beide Basen mit einer gleichen Quantität Schwefelsäure verbunden sind, so ist einiger Grund, gewiss aber keine Sicherheit vorhanden, dass die Erde 1 Atom Radical und 1 Atom Sauerstoff enthält« ³⁾. Ohne eingehende Begründung schlug zwar Bergemann ⁴⁾ 1852 vor, ihre Formel in Uebereinstimmung mit der Zirkonerde zu Th₂O₃ abzuändern, die seit Alter gewöhnliche Schreibweise machte sich aber wie vorher immer geltend.

Erst nachdem Deville und Troost ⁵⁾ durch die Dampfdichtebestimmung des Zirkoniumchlorids dargethan hatten, dass die Zirkonerde als ZrO₂ aufgefasst werden musste, welche Zusammensetzungsart Marignac ⁶⁾ etwas später durch seine chemische und krystallographische Untersuchung der Fluorzirkonate noch mehr befestigte, lenkte Rammelsberg ⁷⁾ die Aufmerksamkeit der Gelehrten darauf, »dass die vielfache Analogie der Thorerde mit der Zirkonerde auch die Formel ThO₂ für jene zulässig mache«, insbesondere weil »nach Zschau ⁸⁾ der Orangit mit dem Zirkon isomorph und mit demselben zuweilen in paralleler Stellung verwachsen ist, warum der vielleicht ursprünglich wasserfreie Thorit oder Orangit analog dem Zirkon als ThO₂.SiO₂ zu bezeichnen sei« ⁹⁾.

¹⁾ Öfvers. af K. Svenska Vetensk. Akad. Förhandl. 1883, No. 1.

²⁾ K. Svenska Vetensk. Akad. Handl. 1829, 2.

³⁾ Lehrb. d. Chem. III, 1224 [1856].

⁴⁾ Pogg. Ann. 85, 558.

⁵⁾ Compt. rend. 45, 824 [1857].

⁶⁾ Ann. de chim. et de phys. [3] 60, 257 [1860].

⁷⁾ Handb. der Mineralch. S. 546 [1860].

⁸⁾ Amer. Journ. of Soc. [2] 26, 359.

⁹⁾ Freih. Nordenskiöld hat später gefunden, dass auch der stark UO₂-haltige Thorit mit Zirkon isomorph ist [Geol. Fören i. Stockholm Förhandl. III, No. 7, 1876.

Gleichzeitig untersuchte Freih. Nordenskiöld¹⁾ Krystalle von Thorerde, die er durch Glühen derselben mit Borax in der Hitze eines Porzellanofens darstellte und fand dieselben nicht nur mit Zinnstein und Rutil, sondern auch mit der nach demselben Verfahren gewonnenen Zirkonerde isomorph. Aus diesem Grunde sieht er sich zu der Bemerkung veranlasst, »dass die Thorerde nicht als ThO oder Th₂O₃ sondern als ThO₂ aufzufassen wäre«²⁾.

Chydenius³⁾, der in Gemeinschaft mit Nordenskiöld die Isomorphie der Thorerdekrystalle mit den erwähnten Bioxyden dargethan hatte und ausserdem hervorhebt, dass »die grosse Aehnlichkeit der Erde mit den Oxyden RO₂, insbesondere mit ZrO₂ und TiO₂, für die Formel ThO₂ spricht«, behält jedoch ihre alte Bezeichnung und zwar deshalb, »dass die Fluorverbindungen des Thoriums sowohl chemisch wie krystallographisch von denen des Zirkoniums verschieden sind«, ferner »dass die Erde nicht als Säure zu wirken vermag, was dagegen mit den Oxyden RO₂ immer der Fall ist« und endlich »dass die Formeln der meisten Thoriumverbindungen einfacher werden als wenn die Erde gleich ThO₂ wäre«. Für die Formel Th₂O₃ sprach dagegen nur eine einzige Verbindung, ein basisches Tartrat, dessen Formel einfacher würde, wenn man die Erde als Sesquioxyd auffasste.

Im Jahre 1863 wies Delafontaine⁴⁾ nach, dass ein in der Kochhitze gefälltes Thoriumsulfat eben die Hälfte der Krystallwassermoleküle desjenigen Salzes enthält, das bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirt. Fasst man die Erde als ThO auf (eine Zusammensetzung, die niemals bewiesen wurde, denn die Bemerkung Berzelii (siehe oben) hinsichtlich des Kaliumthoriumsulfats trifft ja auch für ThO₂ zu), so führt dies zu den wenig wahrscheinlichen Formeln: 4ThSO₄ + 9H₂O und 2ThSO₄ + 9H₂O; betrachtet man wieder mit Nordenskiöld und Rammelsberg die Erde als Bioxyd, wird deren Bezeichnung viel einfacher: 2Th₂SO₄ + 9H₂O und Th₂SO₄ + 9H₂O. Gleichfalls sprechen für seine Ansicht die von Chydenius beschriebenen und, wie erwähnt, von ihm als Stütze für die Formulirung ThO irrthümlich angeführten Fluordoppelsalze, denn in denselben 2KFl. ThFl₄ + 4H₂O und 2[KFl. ThFl₄] + H₂O ist das Verhältniss der Fluormengen, welche mit Kalium und Thorium vereinigt sind, wie 1:2 und 1:4 gerade so wie in Maignac's Fluozirkonaten. »Sofern also die Formel ThO₂ besser für die zahlreichen Analogien der Erde

¹⁾ Oefvers. af K. Svenska Wetensk. Akad. Förhandl. 1860, 133.

²⁾ Daselbst S. 135.

³⁾ Kemisk undersökning af Thorjord och Thorsalter. Dissert. acad. Helsingfors 1861.

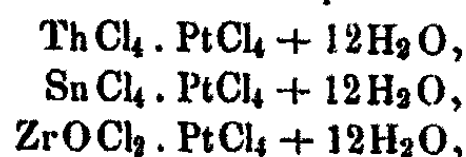
⁴⁾ Arch. de sc. phys. et nat. 18, 343. — Ann. Chem. Pharm. 131, 100.

mit der Zirkonerde Rechenschaft giebt, den Isomorphismus derselben mit dem Zirkon, dem Rutel und dem Zinnstein erklärt und in einfacherer Weise die beiden bestbekannten Verbindungen derselben zu formuliren gestattet, scheint ihm diese Formel den Vorzug zu verdienen.«

In seinem bekannten periodischen Systeme der Elemente nimmt auch Mendeléeew ¹⁾ aus diesen Gründen und zufolge anderen Betrachtungen, die es zu weit führen würde hier näher zu erwähnen, ein vierwerthiges Thorium mit der Erde ThO_2 an.

Nach einer Untersuchung verschiedener Thoriumsälze fand auch Cleve ²⁾ keinen Anlass auf die Formel Th_2O_3 weitere Rücksicht zu nehmen, aber die einfachere Bezeichnung folgender Verbindungen, wenn man dieselbe ThO_2 schreibt, gab ihm unzweideutige Zeugnisse für diese Zusammensetzung der Erde, nämlich: $\text{ThFeCy}_8 + 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{ThO}_3\text{H}_3\text{Rh}^{1)} + \text{HgCy}_3$; $(\text{ThOHRh}_3^3) + 3\text{HgCy}_3 + 12\text{H}_2\text{O}$; $\text{Th}_4\text{CHO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$; $\text{Th}_2\text{SO}_4 + 8$ und $9\text{H}_2\text{O}$; $3\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Th}_2\text{CO}_3 + 12\text{H}_2\text{O}$. — Die von anderen Autoren für dieselbe Ansicht schon vorgebrachten Gründe scheinen ihm dagegen »nicht sonderbar genügend«, obgleich sie sich, wie oben erwähnt, auf unlängbare Analogien mit entschieden vierwerthigen Grundstoffen stützen konnten⁴⁾. Wenn man nun auch nach einer dergleichen Erklärung nicht darauf verweilen wollte, dass eine derartige Analogie bei den vom Verfasser untersuchten, soeben verzeichneten Salzen keineswegs zu finden ist, ohne dass dieselben sich ohne Schwierigkeit mit Berzelius' Formel ThO vereinigen lassen, welche, wie Chydenius mit Recht hervorhebt, eben die möglichst einfache Formulirung der meisten Thoriumverbindungen gestattet, so bleibt noch die Bemerkung übrig, dass unter den angeführten wenigstens eine Verbindung kaum geeignet sei, als Grundlage dergleichen theoretischen Schlüssen zu dienen; die Analyse des Pyrophosphats giebt nämlich, um auf die Wasserbestimmung keine Rücksicht zu nehmen, den Gehalt an ThO_2 2.42 bis 4.10 pCt. niedriger, an P_2O_5 dagegen 2.64 bis 3.45 pCt. höher als die berechnete an.

Eine bemerkenswerthe Analogie zeigt Thorium, wie ich fand⁵⁾, mit Zinn und Zirkonium in den Chloroplatinaten:



¹⁾ Diese Berichte III, 992 [1870]. Ann. Chem. Pharm. (Supplbd.) 8, 151 [1871].

²⁾ Bihang t. k. Swenska Wetenskaps Akad. Handl. Bd. 2, No. 6.

³⁾ Rh = CNS.

⁴⁾ Vergl. oben nach Rammelsberg, Nordenskiöld, Delafontaine.

⁵⁾ Diese Berichte IX, 1142 [1876]. Journ. f. prakt. Chem. [2] 15, 177.

eine Verbindungsform, die als typisch für die Grundstoffe angesehen werden muss, welche Bioxyde geben, insofern die Radikale der Monoxyde ohne Ausnahme normale Chloroplatinate von der Zusammensetzung $2RCl \cdot PtCl_4$ und $RCl_2 \cdot PtCl_4$, und diejenigen der Sesquioxide dagegen regelmässig¹⁾ $R_2Cl_6 \cdot 2PtCl_4$ geben. Die Zusammensetzung dieser Chloroplatinate führt mithin eine auf einer wirklichen Analogie mit Zinn und Zirkonium gegründete Stütze für die Formel ThO_2 herbei, ganz wie vorher diejenige der Fluordoppelsalze und die Krystallform der Erde.

In einer von Otto Pettersson und mir veröffentlichten Untersuchung²⁾ über die spezifische Wärme der seltenen Erden kommen endlich einige Thatsachen vor, die auch für die Formel ThO_2 der Erde zu sprechen scheinen. Ihre Molekularwärme stimmt nämlich dann sehr nahe mit derjenigen folgender Bioxyde überein:

	ThO_2	ZrO_2	$ZrO_2 \cdot SiO_2$	CeO_2	TiO_2	SnO_2	MnO_2
Molekularwärme	14.47	13.13	13.22	15.04	13.07	14.00	13.83,

wird aber ganz vereinzelt = 7.24, wenn man ThO schreibt, denn die Molekularwärme sämtlicher Monoxyde fällt um etwa 10.0 oder darüber ein³⁾. Ferner sind die Molekularvolumina von ThO_2 und CeO_2 beinahe gleich oder 25.89 und 25.45, wozu, wie ich später bemerkt habe⁴⁾, auch kommt, dass dasjenige von UO_2 gleich 26.79 ist, eine um so bemerkenswerthere Thatsache, als das Uranbioxyd die Thorerde im Thorite vertreten zu können scheint.

Um über die vorliegende Frage einen gewisseren Aufschluss zu erzielen, als die erwähnten Analogien nebst der aus der Krystallform des Thoriums entspringenden (siehe unten) überhaupt herbeiführen können, und da keine flüchtige Thoriumverbindung bekannt ist, durch deren Dampfdichte man hoffen könnte die Frage zu lösen, so blieb als einziger Ausweg nur übrig, das Metall selbst auf seine Atomwärme zu untersuchen.

3. Bestimmung der spezifischen Wärme des Thoriummetalls.

Dazu wurde dasselbe Eiscalorimeter benutzt, welches früher zur Bestimmung der spezifischen Wärme des Berylliums diente und in der Abhandlung⁵⁾ darüber beschrieben ist. In Bezug auf seine Anordnung

¹⁾ Nur Be, Y und Jn weichen von dieser Regel ab.

²⁾ Diese Berichte XIII, 1459 [1880].

³⁾ Gmelin-Kraut, Handb. d. Chem. I, 1, 45.

⁴⁾ Diese Berichte XV, 2520.

⁵⁾ Nilson und Pettersson, Wiedem. Ann. 4, 554; auch diese Berichte XI, 381, 906.

wird auf dieselbe verwiesen und hier nur daran erinnert, dass 17.372 Theilstriche der Calorimeterscala 1 Calorie entsprechen.

Die zu untersuchende Substanz wurde mittelst Wasserdampf während einer Stunde erhitzt und dann in's Calorimeter geworfen, die Versuchstemperatur T 15 Minuten vor diesem Zeitpunkt mit einem Geissler'schen Thermometer bestimmt, das 0.05 eines Grades abzulesen erlaubte. Vergleicht man den Werth T mit dem bei den verschiedenen Versuchen obwaltenden Barometerstand B , angegeben vom Theorell'schen Meteorograph des meteorologischen Instituts an der Universität, so stimmen beide nach den Angaben Regnault's über den Siedepunkt des Wassers bei verschiedenen Druckhöhen genau überein.

a) *Specifische Wärme der benutzten Glassorte.* Da die auf ihre specifische Wärme zu untersuchende Substanz in einer dünnen Glashülle eingeschmolzen wurde, so musste derselbe Werth für das Glas genau bekannt sein. Zwar wurde derselbe bei der eben erwähnten Untersuchung bestimmt; da ich aber nicht ganz gewiss war, ob ich nun über genau dieselbe Glassorte wie damals verfügte, so wurde die specifische Wärme des Glases von neuem ermittelt. Das dazu angewandte Glas betrug 1.2316 g und gab folgenden Ausschlag:

Versuch 1. 427.25 Theilstriche, $T = 100.4^\circ$, $B = 772.1$ mm.

Versuch 2. 427.23 Theilstriche, $T = 100.4^\circ$, $B = 771.4$ mm.

Die specifische Wärme der untersuchten Glasprobe berechnet sich demnach zu 0.1989, während unsere früheren Bestimmungen die Zahl 0.1987 herbeiführten.

b) *Specifische Wärme der Thorerde.* Seiner Darstellungsart zufolge konnte das zu untersuchende Thoriummetall allzuwohl etwas Thorerde enthalten, und deshalb musste die specifische Wärmebestimmung derselben der eigentlichen Untersuchung vorangehen. Die Erde ist zwar vor drei Jahren von Otto Pettersson und mir¹⁾ auf ihre specifische Wärme geprüft, die dazu benutzte Thorerde war jedoch, wie ich vorher bemerkt habe²⁾, nicht völlig rein, sodass es dann nöthig war, diesen Werth für ganz reine Erde zu ermitteln. Bei zwei zu diesem Zwecke angestellten Versuchen benutzte ich genau 2 g reine Erde in einer Glashülle von 0.8177 g, worin dieselbe unmittelbar vor dem Zerschmelzen stark erhitzt wurde, um das hygroskopische Wasser³⁾ sicher zu entfernen.

¹⁾ Diese Berichte XIII, 1459.

²⁾ Ibid. XV, 2537.

³⁾ Obgleich die Erde, die bei meinen Aequivalentbestimmungen des Thoriums aus dem Sulfate ausgeglüht wurde, unmittelbar danach in einem wohl zugeschlossenen Glasrohre aufbewahrt wurde, hatte sie doch aus der Luft so viel Feuchtigkeit aufgenommen, dass diese sich nun beim Glühen der Erde als

Versuch 1. 475.97 Theilstriche, $T = 100.5^\circ$, $B = 773.7$ mm.

Versuch 2. 474.00 Theilstriche, $T = 100.0^\circ$, $B = 760.4$ mm.

Die spezifische Wärme der Thorerde, welche sich aus diesen Versuchen zu 0.0550—0.0551 berechnet, ist mithin kaum von derjenigen verschieden, die wir früher gefunden haben, nämlich 0.0548.

c) Analyse des Metallpräparates. Obgleich ich, erst nachdem die spezifische Wärme des Metallpräparates durch die unten anzuführenden Versuche bestimmt war, zur Feststellung seiner Zusammensetzung übergehen könnte, ziehe ich doch vor, schon jetzt über seine Analyse Rechenschaft zu machen. Dichte des Präparates 11.00.

Versuch 1. 0.5587 g wurden mit rauchender Salzsäure längere Zeit erhitzt; der ungelöste Rückstand abfiltrirt, gewaschen und gegläht, gab 0.0853 g schneeweisse Thorerde. Im Filtrat vorhandene Spuren von Eisenchlorür wurden in Chlorid übergeführt und die Menge desselben dann mit Zinnchlorürlösung bestimmt¹⁾, von welcher 21.45 ccm genau 0.5 g Eisen und 2 ccm. genau 10.25 ccm der angewandten Jodlösung entsprachen. Zugesezte Zinnchlorürlösung = 0.39 ccm, verbrauchte Jodlösung = 0.99 ccm, verbrauchte Zinnchlorürlösung also = 0.20 ccm, entsprechend 0.0047 g oder 0.84 pCt. Eisen.

Der Gehalt des Metallpräparates an Thorerde beträgt nach diesem Versuche 15.27 pCt. Da indessen die Angabe, die sich in den chemischen Handbüchern immer wiederfindet, dass die geglähte Thorerde sich in Säuren, selbst concentrirten, mit Ausnahme der Schwefelsäure nicht löst, von Berlin²⁾ und später von Bahr³⁾ als unrichtig nachgewiesen ist, giebt diese Bestimmung des Thorerdegehaltes nicht hinreichendes Vertrauen ein, weil während des andauernden Erhitzens mit rauchender Salzsäure etwas Thorerde ohne Zweifel in die Lösung gegangen war. Deshalb führte ich folgende Verbrennungsversuche aus:

Versuch 2. 0.574 g des Metalls wurden in einem Platinschiffchen mittelst Sauerstoff verbrannt, der durch ein Glasrohr, worin das Schiffchen sich befand, geleitet wurde. Ich erhitzte das Rohr nur beim vorderen Ende des Schiffchens und als das Metall darin momentan verbrannte, entwickelte sich eine so überaus grosse Hitze, dass das Rohr oben über der erhitzten Stelle sich mit einem zwar leichten,

Wassertropfen im oberen Theile der Glashülle zeigten, ein Umstand, aus dem die Hygroskopicität der Erde deutlich hervorgeht (vergleiche diese Berichte XV, 2528 ff).

¹⁾ Fresenius, Zeitschr. für analyt. Chem I, 26. — Der Stand der Flüssigkeiten in den Büretten wurde immer mittelst Fernrohr abgelesen.

²⁾ Pogg. Ann. 85, 558 [1852].

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 132, 230 [1863].

aber doch sehr deutlichen Anflug von Thorerde beschlug. Etwas Thorium war demnach im Dampfzustand verbrannt worden. Als das Schiffchen nachher entleert, zeigte es sich im vorderen Ende stark angegriffen, blasig oder vielmehr von einer Unzahl kleiner, geschmolzener Kügelchen sehr uneben; sein Gewicht betrug auch 0.0091 g mehr als vor der Verbrennung. Eine entsprechende Quantität Thorium hatte sich also der Oxydation entzogen, um sich an Stelle dessen mit Platin zu legiren. Beim Erhitzen des Schiffchens mit Salzsäure färbte sie sich allmählich schwach gelb, ein Zeichen, dass die Legirung darin etwas löslich war. Aus diesen Gründen verdienen die Versuchsziffern nicht vollkommenes Zutrauen, wenn man auch durch Abziehen des mit Platin legirten Thoriums von der eingewogenen Quantität zu einem Resultat gelangt, welches sehr nahe mit dem folgenden Verbrennungsversuche 3. übereinstimmt: 0.5649 g Metall, das also wirklich oxydirt wurde, nahm 0.0645 g Sauerstoff auf, wovon 0.0047 g (= 0.84 pCt.) Eisen und 0.4539 g Thorium in Eisenoxyd und Thorerde übergeführt werden. In Procenten berechnet würde das Metallpräparat mithin enthalten: Thorium 80.35, Thorerde 18.81, Eisen 0.84.

Der Versuch, welcher also über den Gehalt des Metalls an Thorerde nur annähernden Aufschluss geben kann, ist aber in einer anderen Hinsicht von Interesse, denn er zeigt an, dass dem Thorium eine ausgeprägte Neigung zukommt, sich mit Platin zu einer schmelzbaren Legirung zu verbinden; da nun, wie bekannt, eine derartige Neigung, welcher Schützenberger und Colson¹⁾ neuerdings eine eingehende Untersuchung gewidmet haben, auch dem Silicium eigen ist, so scheint ausser der übereinstimmenden Krystallform (siehe S. 162) darin noch eine Analogie zwischen diesen beiden Elementen hervorzutreten.

Versuch 3. 0.5064 g Metall wurden, um die Verbrennungstemperatur möglichst zu ermässigen, in einem Porzellanschiffchen mittels eines trocknen und kohlenstofffreien Luftstromes oxydirt, wobei es 0.0572 g Sauerstoff aufnahm. Der Verbrennungsrückstand wurde mit rauchender Salzsäure erhitzt, die darin vorhandenen Spuren von Eisenoxyd dadurch gelöst und wie im Versuch 1 bestimmt; zugesetzte Zinnchlorürlösung = 0.60 ccm, verbrauchte Jodlösung 2.15 ccm; verbrauchte Zinnchlorürlösung also = 0.18 ccm, entsprechend 0.0042 g oder 0.83 pCt. Eisen. Der aufgenommene Sauerstoff reicht hin, um dieses Eisen und ausserdem 0.40162 g Thorium zu oxydiren und demnach besteht das Präparat im Procent aus Thorium 79.32, Thorerde 19.85 und Eisen 0.83.

Der Eisengehalt des Metallpräparats ist somit durch die übereinstimmenden Versuche 1 und 3 genau ermittelt, durch den letzteren,

¹⁾ Compt. rend. 94, 1710 [1882].

dem man aus angeführten Gründen grösseres Zutrauen als dem Versuch 2 schenken muss, ebenso dessen Gehalt an Thorerde und Thorium. In Folge der Darstellungsmethode des Metallpräparates sind wieder alle anderen fremden Beimischungen als Sauerstoff und Eisen ausgeschlossen, und es ist demnach klar, dass die procentische Zusammensetzung desselben sich folgendermassen ausdrücken lässt:

Thorium	79.31	oder	Thorium	96.76
Thorerde	19.85		Sauerstoff	2.40
Eisen	0.84		Eisen	0.84
	100.00			100.00

Der gefundenen Thorerde entspricht nämlich ein Sauerstoffgehalt des Metalls von nur 2.40 pCt.

In meinem früheren Aufsätze über das metallische Thorium¹⁾ ist angegeben, dass 0.51 g des Metallpräparates von der Dichte 10.7824 beim Verbrennen 0.0566 g Sauerstoff aufnahmen, wovon 0.0043 g (= 0.84 pCt.) Eisen und 0.398 g Thorium oxydirt werden. Demnach bestand dasselbe aus: Thorium 78.04, Thorerde 21.12, Eisen 0.84 pCt. Die beiden Präparate von den Dichten 11.000 und 10.7824 sind also von fast der gleichen Zusammensetzung und die Vermuthung, welche ich auf Grund der höheren Dichte des vorigen Metallpräparates aussprach, dass es vielleicht beinahe reines Thorium enthielt, ist mithin ebensowenig berechtigt als die Voraussetzung, unter welcher sie geäussert wurde, dass nämlich kein anderer Stoff als Thorium und Thorerde darin anwesend wäre. Die höhere Dichte des vorigen Präparates kann somit bloss darauf beruhen, dass das im geschmolzenen Chlornatrium nach der Reduktion angetroffene Metall mehr deutlich krystallisirt und mit diesen dünnen, glänzenden Schüppchen erfüllt war, die ihm sein glimmerndes Aussehen gaben, während wieder dasjenige, welches im oberen Theile des Eisentiegels sich vorfand, beinahe glanzlos und undeutlich krystallinisch war.

Für Eisen = 7.7 und Thorerde = 10.22 berechnet sich nun die Dichte des metallischen Thoriums zu 11.230 für das deutlich und zu 10.968 für das undeutlich krystallisirte; Mittelwerth = 11.099.

Ferner folgt daraus, dass 1. das Atomvolum des Thoriums = $20.94 \left(\frac{232.4}{11.099} \right)$; 2. die Atomwärme des Sauerstoffs in der Thorerde = 4.08 ist. In der vorigen Hinsicht stimmt das Metall, wie ich schon bemerkte²⁾, nahe mit Zr, Ce, La und Di überein, in

¹⁾ Diese Berichte XV, 2537.

²⁾ Diese Berichte XV, 2546.

der letzteren wieder die Erde¹⁾ ebenso nahe mit folgenden Bioxyden:

	ThO ₂	ZrO ₂	ZrO ₂ .SiO ₂	CeO ₂	TiO ₂	SnO ₂	MnO ₂
Atomwärme des } Sauerstoffs }	4.08	3.58	3.70	4.37	3.79	3.69	3.57

Werthe, die auf Grund von Regnault's specifischen Wärmebestimmungen, berechnet sind.

d. **Specifische Wärme des Thoriums.** Angewandt 3.1752 g Metallpräparat von der Dichte 11.000 in einer Glashülle von 0.7151 g. Beim Zuschmelzen derselben muss man grosse Vorsicht beobachten. Erhitzt sich die Glaswand zu nahe beim Metalle, so fängt es leicht Feuer und brennt dann von oben an bis unten in der Hülle unverzüglich und vollständig zu Thorerde mit etwa derselben Feuererscheinung wie ein erhitztes Gemisch von pulverigem Eisen und Schwefel ab. Ein solcher Unfall trat mir leider ein, als ich meinen ganzen Vorrath an Metallpräparat von der Dichte 10.7824 in der Hülle einschliessen sollte und die Gelegenheit, dasselbe auf seine specifische Wärme zu untersuchen, ging mir somit aus den Händen.

Das Metallpräparat nebst seiner Glashülle gab folgenden Ausschlag an der Calorimeterscala:

Versuch	Theilstriche	T.	B.	Theilstr. für die Glashülle 100°—0°	Theilstr. für das Metall 100°—0°
1.	431.00	99.75	752.9	248.04	185.02
2.	433.65	100.10	762.8	»	186.16
3.	433.90	100.15	763.7	»	186.19
4.	435.27	100.50	773.7	»	186.04
5.	436.21	100.50	773.8	»	186.98
6.	435.79	100.45	772.6	»	186.75.

Mit Benutzung der von Regnault zu 0.1138 und der von mir oben zu 0.0557 ermittelten specifischen Wärme des Eisens und der Thorerde und zufolge des Ergebnisses der Analyse des zu den Wärmebestimmungen angewandten Metallpräparates, welches demzufolge aus 0.0266 g Eisen, 0.6303 g Thorerde und 2.5183 g Thorium bestand, berechnet man, dass bei der Abkühlung von 100°—0° das Eisen 0.303, die Erde 3.473 Calorien abgeben. Zieht man diese Wärmemengen von der Gesamtwärme ab, die das Metallpräparat unter denselben Umständen abgab, so bleiben für 2.5183 g reines Thorium folgende Quantitäten übrig, und aus diesen berechnet sich folgende specifische Wärme des Metalls:

¹⁾ Ihre Molekularwärme ist den obigen Bestimmungen nach 14.47.

Versuch	Colonien	Spec. Wärme
1.	6.874	0.02730
2.	6.940	0.02756
3.	6.942	0.02757
4.	6.933	0.02754
5.	6.987	0.02774
6.	6.976	0.02770
Mittel	6.942	0.02787.

4. Schlüsse.

Soll nun das Gesetz von Dulong und Petit in Bezug auf die gefundene specifische Wärme des Thoriums zutreffen, so folgt die Vierwerthigkeit des Metalls augenscheinlich, denn die Atomwärme desselben ($\text{Th} = 232.4$) wird vollkommen normal $= 6.4$ oder nach den verschiedenen Versuchen:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	Mittel.
Atomwärme des Thoriums	6.34	6.40	6.40	6.40	6.45	6.44	6.41.

Es kann somit als endgültig entschieden angesehen werden, dass Thorium unter die vierwerthigen Grundstoffe mit seinem, sofern bekannt, einzigen Oxyde ThO_2 zu rechnen ist.

Zum Schluss dürfte es geeignet sein, alle diejenigen auf eine wirkliche Uebereinstimmung mit vierwerthigen Grundstoffen sich beziehenden Thatsachen kurz zu verzeichnen, welche diese Schlussfolgerung ermöglicht haben und bestätigen:

1. Atomwärme des Thoriums für $\text{Th} = 6.4$ (Nilson).
2. Atomvolum des Thoriums $= 20.94$; Uebereinstimmung mit Zr, Ce, La, Di (Nilson).
3. Krystallform des Thoriums; Isomorphie mit Si (Brögger¹⁾).
4. Krystallform der Thorerde; Isomorphie mit SnO_2 , ZrO_2 , TiO_2 (Nordenskiöld).
5. Krystallform des Thorits; Isomorphie mit Zirkon (Rammelsberg, Nordenskiöld).
6. Molekularvolum der Thorerde; Uebereinstimmung mit CeO_2 , UO_2 (Nilson und Pettersson).

¹⁾ Die Abhandlung, worin Brögger dargethan hat, dass das Thorium in einer Combination von Hexaëder und Octaëder krystallisirt, wird in Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie, herausgegeben von P. Groth, bald erscheinen.

7. Molekularwärme der Thorerde; Uebereinstimmung mit Zr_2 , $ZrSiO_4$, CeO_2 , TiO_2 , SnO_2 , MnO_2 (Nilson und Pettersson).

8. Atomwärme des Sauerstoffs in der Thorerde; Uebereinstimmung mit denselben Verbindungen (Nilson).

9. Zusammensetzung der Thoriumfluordoppelsalze; Uebereinstimmung mit Zr (Delafontaine).

10. Zusammensetzung des Chloroplatinats; Uebereinstimmung mit Sn und Zr (Nilson).

11. Thorium bildet mit Platin eine schmelzbare Legirung; Uebereinstimmung mit Si (Nilson).

Upsala, 15. Januar 1883.

84. Emil Fischer und Hans Kuzel: Ueber Ortho-Nitro-Cinnamyl-Acetessigäther II.

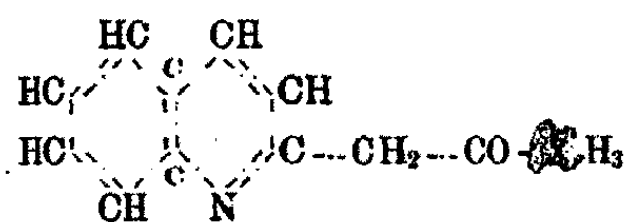
[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 24. Januar.)

Der in der ersten Mittheilung beschriebene Orthonitrocinnamyl-acetessigäther zerfällt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Alkohol, Kohlensäure und *o*-Nitrocinnamylaceton, welches als erster Repräsentant einer neuen Klasse von Doppelketonen unser Interesse zunächst in Anspruch nahm.

Wie bereits erwähnt, zeigt die Verbindung in den äusseren Eigenschaften grosse Aehnlichkeit mit dem substituirten Acetessigäther; sie kann jedoch, wie wir jetzt gefunden, leicht von jenem durch ihr Verhalten gegen Reduktionsmittel unterschieden werden.

Nach den Untersuchungen von Baeyer über die Anhydridbildung bei den aromatischen Orthoamidoketonen dürfte man erwarten, dass das Orthoamidocinnamylaceton nicht beständig sei, sondern sofort durch Wasserabspaltung zwischen der Amido- und einer Ketongruppe in eine chinolinähnliche Verbindung $C_{12}H_{11}ON$ übergehe. Dies ist in der That der Fall. Das *o*-Nitrocinnamylaceton wird durch gewisse Reduktionsmittel ganz glatt in eine Base verwandelt, welche nach ihrem gesammten Verhalten als ein Chinolinderivat des Acetons mit der Formel:



aufzufassen ist.

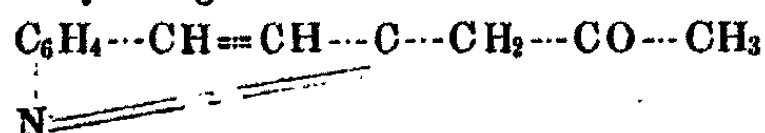
Wir nennen dieselbe:

Acetonylchinolin.

o-Nitrocinnamylaceton wird von gewöhnlichen Reduktionsmitteln, Natriumamalgam, Zink und Essigsäure, Zink oder Zinn mit Salzsäure leicht angegriffen und in complicirtere, basische Produkte verwandelt, welche Hydroderivate und Polymere des Acetonylchinolins zu sein scheinen. Die Darstellung des letzteren gelingt dagegen leicht bei Anwendung von Zinnchlorür, welches auf Chinolin und seine Derivate ohne Wirkung ist¹⁾.

Versetzt man eine concentrirte, alkoholische Lösung des Nitrokörpers mit überschüssiger, concentrirter Zinnchlorürlösung und erwärmt zum Kochen, so verschwindet die Anfangs eintretende ölige Trübung sehr bald und die Reduktion ist beendet, wenn durch Wasser keine ölige Abscheidung mehr erfolgt. Auf Zusatz von überschüssiger Natronlauge fällt dann das Acetonylchinolin als gelbes Oel aus, welches in der Kälte sofort erstarrt. Um dasselbe von den anorganischen Beimengungen zu trennen, extrahirt man mit Aether. Beim Verdampfen desselben bleibt die Base als krystallinisch erstarrendes Oel zurück, welches in verdünnter Salzsäure gelöst, mit Thierkohle in der Kälte entfärbt und durch Natronlauge wieder gefällt wird. Zur vollständigen Reinigung wurde das so erhaltene Produkt aus viel heissem Wasser umkrystallisirt.

Das reine Acetonylchinolin bildet lange, goldgelbe Nadeln, welche im Vacuum getrocknet ihren Glanz verlieren, dann bei 76° schmelzen und bei der Analyse folgende mit der Formel



übereinstimmende Zahlen gaben:

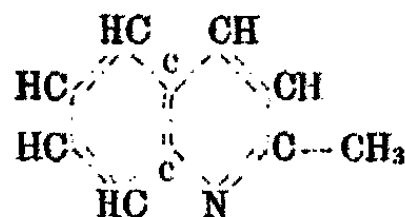
	Berechnet	Gefunden
C	77.83	77.88 pCt.
H	5.94	6.09 >
N	7.56	7.54 >

In kaltem Wasser ist die Base fast unlöslich, in heissem Wasser löst sie sich, wenn auch schwierig, mit intensiv gelber Farbe. Mit Wasserdämpfen ist sie sehr schwer flüchtig unter Verbreitung eines schwachen, an Chinolin erinnernden Geruches. Beim Erhitzen für

¹⁾ Das Zinnchlorür scheint überhaupt für die Darstellung von Chinolinderivaten aus den Nitroverbindungen aromatischer Ketone oder Aldehyde das beste Mittel zu sein, weil seine Anwendung die Bildung von Hydroprodukten ausschliesst. Dieselben Dienste leistet das Eisenoxydulhydrat, nur ist seine Anwendung ungleich unbequemer.

sich destillirt sie theilweise unzersetzt. Die wässrige Lösung färbt Wolle und Seide gelb. Mit Mineralsäuren bildet sie leicht lösliche und krystallisirende Salze. Das Platindoppelsalz scheidet sich aus der heissen, wässrigen Lösung in gelben Flocken aus.

Dass die Base wirklich die oben angenommene Constitution besitzt, geht aus ihrer Spaltung durch Säuren hervor. Erhitzt man dieselbe mit einem Ueberschuss von starker Salzsäure oder 20procentiger Schwefelsäure mehrere Stunden auf 160—170°, so wird sie glatt unter Spaltung der Ketongruppe in das Methylchinolin von der Formel



verwandelt.

Das letztere scheidet sich aus der sauren Lösung auf Zusatz von Alkali als schwach gelbes, stechend riechendes Oel ab, welches durch Destillation mit Wasserdampf leicht gereinigt werden konnte. Wir haben die Verbindung in das charakteristische Platindoppelsalz verwandelt. Dasselbe ist in kaltem Wasser schwer löslich und wird durch Umkrystallisiren aus heisser, sehr verdünnter Salzsäure in prachtvollen, morgenrothen Prismen erhalten, welche im Vacuum getrocknet die Zusammensetzung $(\text{C}_9\text{H}_6\text{NCH}_3\text{HCl})_2\text{PtCl}_4$ haben.

	Berechnet	Gefunden
C	34.50	34.64 pCt.
H	2.87	2.80 „
Pt	27.93	28.03 „

Das Salz schmilzt unter Zersetzung bei 226—230°. Fast ebenso charakteristisch ist das in Alkohol und Wasser schwerlösliche, schön krystallisirende Pikrat.

Demselben Methylchinolin sind wir wiederholt auf anderen Wegen begegnet. Es lässt sich, wie unten näher beschrieben wird, direkt aus dem *o*-Nitrocinnamylacetessigäther durch Kochen mit Zinnchlorür darstellen. Dieselbe Base bildet sich endlich in glatter Weise bei richtiger Reduktion des von Baeyer und Drewsen zuerst beschriebenen und von uns als Spaltungsprodukt des *o*-Nitrocinnamylacetons erhaltenen *o*-Nitrocinnamylmethylketons durch Zinnchlorür oder Eisenoxydulhydrat.

Wir haben diese Produkte untereinander verglichen und ihre völlige Gleichheit feststellen können. Höchst wahrscheinlich ist endlich auch das von Döbner und v. Miller¹⁾ beschriebene Chinaldin mit diesem Methylchinolin identisch. Die beste Darstellungsweise für die Base

¹⁾ Diese Berichte XV, 3075.

ist unzweifelhaft die Reduktion des *o*-Nitrocinnamylmethylketons durch Zinnchlorür, während bei Anwendung von Ammoniak und Zinkstaub, wie schon Jackson¹⁾ angegeben hat, Tetrahydromethylchinolin entsteht. Wir haben jedoch die so leicht zugängliche Base nicht weiter untersucht, weil nach einer privaten Mittheilung Hr. Drewsen sich schon seit längerer Zeit mit diesem Gegenstande beschäftigt.

Reduktion des *o*-Nitrocinnamylacetessigäthers.

In der Hoffnung, das Acetonylechinolin direct aus der Nitroacetessigätherverbindung zu gewinnen, haben wir die letztere der Einwirkung verschiedener Reduktionsmittel unterworfen und dabei je nach den Bedingungen einen ganz verschiedenen Verlauf der Reaktion beobachtet.

Erwärmt man den *o*-Nitrocinnamylacetessigäther in alkoholischer Lösung mit Zink und Essigsäure, so erhält man einen gelb gefärbten, in Wasser unlöslichen, in Alkohol leicht löslichen Syrup, der in der Kälte harzig erstarrt und ein Gemisch von verschiedenen Amidosubstanzen zu sein scheint. Das Produkt ist in Alkali unlöslich; von starken Säuren wird es grösstentheils gelöst, aber durch Wasser theilweise wieder abgeschieden. Ob dasselbe bereits aus Chinolinderivaten besteht, haben wir nicht entscheiden können.

Beim vorsichtigen Schmelzen mit Natron wird dasselbe zerstört unter Bildung von Hydrocarbostyryl; beim Kochen mit starker Salzsäure findet eine reichliche Entwicklung von Kohlensäure statt und es entsteht neben kleinen Mengen von Hydrocarbostyryl eine reichliche Quantität von Methylchinolin, welches jedoch durch seine Hydroprodukte verunreinigt ist. Die Bildung von Acetonylechinolin haben wir jedoch bei diesem Vorgang nicht beobachtet.

Anders verläuft die Reduktion des *o*-Nitrocinnamylacetessigäthers durch Zinnchlorür. Eine concentrirte, saure Lösung des letzteren löst den Aether beim längeren Kochen unter lebhafter Kohlensäureentwicklung zu einer gelb gefärbten Flüssigkeit, aus welcher sich auf Zusatz von überschüssigem Alkali eine grosse Menge von Methylchinolin abscheiden lässt, welches nach der Reinigung durch Destillation mit Wasserdampf als Platindoppelsalz analysirt wurde.

	Berechnet	Gefunden
Pt	27.93	27.77 pCt.

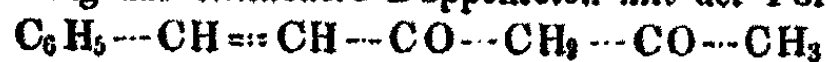
Acetonylechinolin wird auch hier nicht gebildet.

Cinnamylacetessigäther.

Im Anschluss an die vorhergehenden Versuche haben wir diese Verbindung in der gleichen Weise wie den Nitrokörper aus Cinnamyl-

¹⁾ Diese Berichte XIV, 389.

chlorid und Natracetessigäther dargestellt; hauptsächlich um daraus durch Verseifung das einfachere Doppelketon mit der Formel



zu erhalten.

Der Cinnamylacetessigäther schmilzt gegen 40° und lässt sich aus Ligroin sehr leicht in schwach gelben Krystallkörnern gewinnen. In Alkohol und Aether ist er leicht löslich. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird er ebenfalls unter Kohlensäureentwicklung verseift.

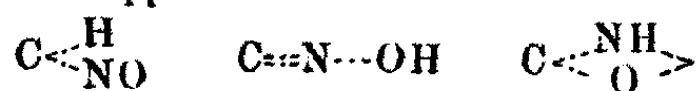
Die Analyse des Produktes ergab folgende Zahlen:

Berechnet für		Gefunden
$\text{C}_6\text{H}_5\text{---CH}::\text{CH---CO---CH}_2\text{---CO---CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{---CH}::\text{CH---CO---CH}_2\text{---CO---CH}_3$	
C	69.23	68.70 pCt.
H	6.15	6.11 »

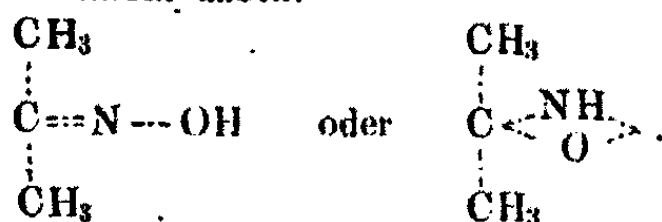
35. Victor Meyer: Ueber die Isonitrosoverbindungen.

(Eingegangen am 25. Januar.)

Bezüglich der Constitution der Isonitrosoverbindungen, in welchen man a priori die Gruppen



annehmen konnte, haben kürzlich Ceresole und ich¹⁾ nachgewiesen, dass die erstere Formel unzulässig ist²⁾. Eine Entscheidung zwischen den beiden letzten Formeln haben nunmehr Versuche gebracht, die Hr. Janny in meinem Laboratorium angestellt hat, und über welche derselbe eingehender berichten wird (vgl. die folgende Abhandlung). Das von Janny und mir beschriebene Acetoxim³⁾, seiner Constitution nach ein Isonitrosopropan, konnte nach dem Obigen die eine der beiden folgenden Formeln haben:



Von diesen hat sich die erste als richtig erwiesen:

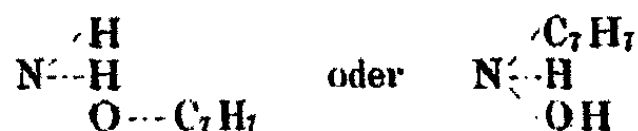
Das Acetoxim zerfällt mit Säuren glatt in Aceton und Hydroxylamin, und ebenso liefert der von Janny erhaltene Benzyläther

¹⁾ Diese Berichte XV, 3067.

²⁾ Für die aromatischen Isonitrosokörper ist gleichzeitig mit uns S. Gabriel zum gleichen Resultate gelangt (diese Berichte XV, 3057).

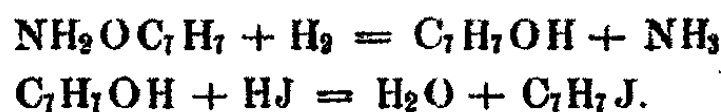
³⁾ Diese Berichte XV, 1324.

desselben, das Benzylacetoxim, mit Säuren Aceton und ein Benzylhydroxylamin. Je nachdem nun die erste oder zweite Formel die richtige ist, musste dieser Base die Formel

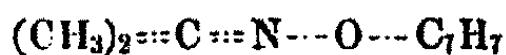


zukommen.

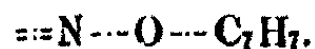
Dies liess sich durch einen Reduktionsversuch entscheiden. Eine Base der ersten Formel muss, reducirt, Ammoniak und Benzylalkohol, eine solche der zweiten Formel aber Benzylamin geben. Wird nun das Janny'sche Benzylhydroxylamin mit Jodwasserstoff gekocht, so entsteht in der That Ammoniak und Jodbenzyl:



Benzylamin aber wird nicht gebildet, und ein Controlversuch mit dieser Base lehrte, dass sie beim Kochen mit Jodwasserstoff nicht verändert wird. Es ist daher das Benzylacetoxim durch die Formel



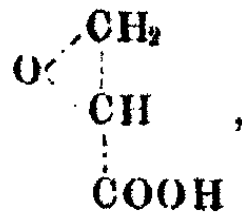
auszudrücken und demnach in den Isonitrosokörpern die Oximidgruppe $\cdots \text{N} \cdots \text{OH}$ anzunehmen. Mit diesen Schlüssen in voller Uebereinstimmung steht die durch Versuche des Hrn. Ceresole festgestellte Thatsache, dass auch der Benzyläther des Isonitrosoacetons durch rauchende Jodwasserstoffsäure schon in der Kälte unter Abspaltung von Jodbenzyl zersetzt wird. Merkwürdig ist die Beständigkeit der Gruppe



Weder kochende Alkalien noch Säuren, noch auch Zinn und Salzsäure vermögen sie zu verseifen oder zu reduciren. Nur Jodwasserstoff reducirt sie glatt. —

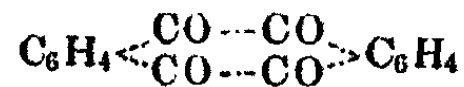
Die Bildung der Isonitrosokörper aus Hydroxylamin und CO-Verbindungen wird sich, wie ich glaube, in vielen Fällen mit Vortheil zur Entscheidung von Constitutionsfragen benutzen lassen, zumal wird man mit ihrer Hülfe bestimmen können, ob in Körpern, die aus Kohlenstoff, Wasserstoff und einem Atom Sauerstoff bestehen, letzterer als Carbonyl oder in äthylenoxydartiger Weise gebunden sei. Soweit bekannt, verbinden sich alle einfachen Acetone und Aldehyde glatt mit Hydroxylamin, das Aethylenoxyd aber nicht. Dass dies allgemeiner für Körper vom Typus des Aethylenoxyds gilt, zeigt folgende Thatsache: Lävulinsäure, Brenztraubensäure u. s. w. werden durch Hydroxylamin glatt in Isonitrosäuren verwandelt;

dagegen giebt, nach Versuchen von Hrn. stud. Ad. Müller, die der Brenztraubensäure isomere Glycidssäure:

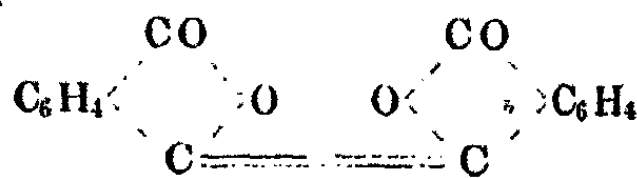


von deren Kaliumsalz mir durch die Güte des Hrn. P. Melikoff in Odessa ein schönes Präparat zur Verfügung gestellt wurde, mit der Base keine analoge Reaktion. Es scheint daher in der That allgemein ein derartiger Unterschied zu bestehen, und Versuche der HHrn. stud. Nägeli und Dr. Wittenberg, welche eine grössere Anzahl verschiedenartig constituirter Verbindungen umfassen (Allylaceton, Mesityloxyd, Phoron, Suberon, Campher, Benzoin, Benzil, ferner aber auch Borneol, Menthol, Benzylalkohol, Benzyläther u. s. w.) sind bestimmt, weiteres experimentelles Material für Entscheidung der berührten Frage zu sammeln. Bis jetzt hat sich die angedeutete Regel bei diesen Versuchen immer bestätigt.

So wäre z. B. behufs Feststellung der Constitution des Diphtalyls, dessen Formel

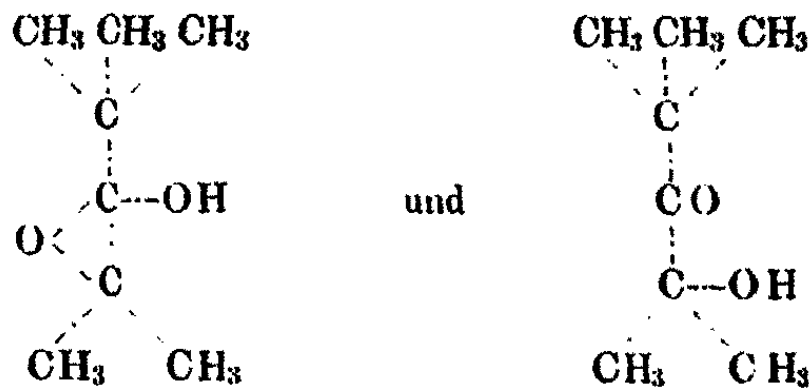


Gräbe¹⁾ neuerdings in Zweifel gezogen hat, die Hydroxylaminreaktion vielleicht nicht ohne Nutzen anzuwenden. Die von Gräbe in Betracht gezogene Formel



liesse einen anderen Verlauf derselben erwarten, als die obige.

Vor Kurzem hat ferner Butlerow²⁾ eine Substanz $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$ beschrieben, welche er Oxocetenol nennt, und bezüglich deren Constitution er zwischen den Formeln



¹⁾ Diese Berichte XV, 1673.

²⁾ Chem. Centralblatt 1882, 755.

schwankt. Auch hier liesse sich wahrscheinlich mit Hilfe der Einwirkung von Hydroxylamin die Entscheidung leicht herbeiführen.

Ist die erste Formel richtig, so sollte der Körper auf Hydroxylamin nicht reagiren; die zweite aber lässt die Bildung eines stickstoffhaltigen Körpers voraussehen.

Zürich, Januar 1883.

36. Alois Janny: Ueber die Acetoxime.

(Eingegangen am 25. Januar.)

Nachdem ich kürzlich eine Anzahl von Repräsentanten der Acetoxime beschrieben habe¹⁾, bleibt noch übrig, mitzutheilen, was ich bei der Untersuchung der Reaktionen und der Struktur der Körperklasse zu finden Gelegenheit hatte. Alle hierher gehörigen Versuche wurden mit dem einfachsten Gliede der Reihe, dem Dimethylacetoxim durchgeführt, und ich lasse dieselben nachstehend in chronologischer Reihe folgen.

Spaltung des Acetoxims mit Säuren.

Schon mehrmals hob ich hervor, dass die Acetoxime beim Kochen mit Säuren Hydroxylamin geben; diese Reaktion wurde einer näheren Prüfung unterworfen. 0.5 gr. Acetoxim, das mit einigen Cubikcentimetern concentrirter Salzsäure übergossen war und sich darin zu einer farblosen Flüssigkeit gelöst hatte, wurde am Rückflusskühler circa 5 Minuten lang gekocht; nach dieser Zeit enthielt die Lösung reichliche Mengen von Hydroxylamin. Sie wurde nun mit viel Wasser verdünnt und einer Destillation unterworfen; die ersten Antheile des Destillates, die von mitgerissener Salzsäure sauer reagierten, wurden nochmals destillirt und das nun Uebergehende in kleineren Portionen aufgefangen.

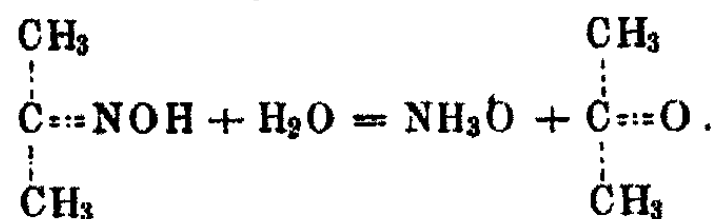
Die ersten Theile dieses zweiten Destillates schieden beim Uebersättigen mit Pottasche ein leichtes Oel ab, das abgehoben, getrocknet und rektificirt wurde. Es ging zwischen 58 und 59° C. über und besass den charakteristischen Geruch des Acetons; mit einer concentrirten Lösung von Natriumbisulfit erstarrte es vollkommen zu einer farblosen, durchsichtigen Krystallmasse; demnach war es Aceton.

Die wässrige salzsaure Lösung, die den Rückstand der ersten Destillation bildete, wurde auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft; es blieb kein organischer Körper übrig; alles löste sich in

¹⁾ Diese Berichte XV, 1324, 2778.

warmem Alkohol auf und krystallisirte daraus in den für salzsapres Hydroxylamin bekannten Formen. Das Salz reducirt reichlich alkalische Kupferlösung und schmolz bei 151°; bei 155° zersetzte es sich vollkommen.

Beim Kochen von Acetoxim mit Salzsäure findet demnach eine Aufnahme von Wasser unter Bildung von Hydroxylamin und Aceton statt, im Sinne der Gleichung:



Die Zersetzung der Acetoxime gelingt bei den niedrigen Homologen sehr leicht, beim gewöhnlichen Acetoxim schon beim Stehen mit verdünnter Säure in der Kälte (Essigsäure und Weinsäure wirken ebenso wie Mineralsäuren), das Diphenylacetoxim dagegen erfordert zur Zersetzung anhaltendes Kochen mit concentrirter Salzsäure, ein Faktum, das auffallend erscheint, wenn man es mit der Schwierigkeit, mit der das letztere Acetoxim sich bildet, zusammenhält.

Acetoxim und Essigsäureanhydrid; Acetoxim und Acetylchlorid

reagiren sehr heftig und unter lebhafter Erwärmung; der entstehende Ester ist ein Oel, das sich bei der Destillation bei Atmosphärendruck und im Vacuum zersetzt und sehr leicht zu Essigsäure und Acetoxim verseift wird. Ich untersuchte daher statt seiner den Benzoyläther, der sich leicht rein erhalten lässt.

Acetoxim und Benzoylchlorür. Benzoylacetoxim.

Wie Chloracetyl wirkt auch Chlorbenzoyl leicht und unter Erwärmung auf Acetoxim ein. Werden gleiche Moleküle der Agentien zusammengebracht, so erstarrt bald das Ganze zu einer krystallinischen Masse; bei weiterem Erwärmen schmilzt sie und Salzsäuregas entweicht in Strömen. Nachdem die meiste Salzsäure durch Digestion im Wasserbade ausgetrieben ist, wird mit Wasser versetzt, gut durchgeschüttelt und einige Stunden der Ruhe überlassen. Es scheidet sich unten ein schweres Oel ab, dessen Oberfläche allmählich von kleinen Blättchen, die aus Benzoësäure bestehen, überzogen wird. Nach einigen Stunden wird diese durch Schütteln mit ganz verdünnter Natronlauge in Lösung gebracht und endlich der neugebildete Körper mit Aether ausgezogen. Unangegriffenes Benzoylchlorid wird durch die Lauge vollends in benzoësaures Salz übergeführt, das im Wasser gelöst bleibt, während der Aether nur die neue Verbindung aufnimmt

und, dieselbe beim Verdunsten als weisse Krystallkruste zurücklässt. Einmal aus absolutem Aether umkrystallisirt, bildet die Substanz kleine, farblose durchsichtige Täfelchen, deren Schmelzpunkt 41—42° C. ist. Ihre Analyse ergab, dass es in der That die erwartete Benzoylverbindung des Acetoxims ist:

	Ber. für $C_{10}H_{11}NO_7$	Gefunden
N	7.91	8.21 pCt.

In Aether und Alkohol sehr leicht löslich, wird die Verbindung von Wasser, besonders von kaltem, nur wenig aufgenommen; die alkoholische Lösung wird jedoch erst beim Zusatz des mehrfachen Volumens Wasser getrübt.

Beim Erwärmen der Substanz mit Säuren tritt Hydroxylaminabspaltung ein; beim Erwärmen mit Natronlauge schmilzt das Benzoylacetoxim zuerst und löst sich dann beim Kochen vollkommen auf, unter Bildung von Benzoësäure (Schmelzp. 120°) und Acetoxim (F. P. 59—60° C.).

Die Eigenschaft des Acetoxims, mit Säurechloriden und -anhydriden unter Bildung von ätherartigen Derivaten zu reagiren, stimmt mit der Annahme einer Hydroxylgruppe in Acetoxim.

Analog zu deuten ist auch die

Einwirkung von fünffach Chlorphosphor auf Acetoxim, die fast explosionsartig und unter enormer Wärmeentwicklung stattfindet. Das Reaktionsprodukt habe ich nicht rein erhalten.

Salzsaures Acetoxim.

Zur Darstellung dieses Salzes führen zwei Methoden; entweder muss man über reines Acetoxim trockenes Salzsäuregas leiten, wobei es unter Erwärmung absorbirt wird, oder aber es wird das Gas in eine absolut trockne Lösung von Acetoxim in Aether geleitet; jedenfalls ist der Zutritt von Wasser sorgfältig zu vermeiden. Einfacher ist die letztere Methode, das Salz fällt aus der ätherischen Lösung als weisses Pulver nieder und kann durch Auswaschen mit absolutem Aether am besten rein erhalten werden. Die Analyse ergab einen etwas zu geringen Chlorgehalt; es scheint das auf eine partielle Salzsäureabgabe bei gewöhnlicher Temperatur zu weisen.

Die Analysen ergaben:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_3H_7NO \cdot HCl$
HCl	32.66	32.48	33.33 pCt.

Das Salz schmilzt unzersetzt bei 98—101° und erstarrt beim Erkalten wieder. Bei weiterem Erhitzen zersetzt es sich glatt in seine Componenten, Salzsäure und Acetoxim. In Wasser und Alkohol löst es sich leicht auf, in Aether nicht; die wässrige Lösung reagirt stark

sauer; sie enthält anfänglich unzersetztes salzsaures Acetoxim, nach kurzer Zeit aber spaltet sich Hydroxylamin ab; beim Erwärmen findet diese Zersetzung augenblicklich statt. Salzsaures Acetoxim ist äusserst hygroskopisch; es muss also in verschlossenen Gefässen gewogen werden.

Ein Platindoppelsalz war nicht zu erhalten; ebensowenig gab Aethylmethylacetoxim ein solches; die Acetoxime sind eben keine eigentlichen Basen.

Ein Natriumderivat des Acetoxims

lässt sich erhalten, wenn man metallisches Natrium in absolutem Alkohol löst, dazu 1 Molekül oder mehr Acetoxim fügt und viel Aether zusetzt, wobei ein Salz in weissen Flocken ausfällt, die sich durch Schütteln zusammenballen und leicht absetzen; sie lassen sich dann mit Aether durch Decantiren auswaschen; der letzte Aetherrest muss im Vacuum verjagt werden, und es bleibt dann ein weisser Rückstand, der aus feinen Krystallschüppchen besteht und sehr fest am Gefässe haftet; derselbe ist sehr hygroskopisch; beim Stehen an der Luft wird er aber bald wieder fest.

Die Analysen des Salzes ergaben einen Natriumgehalt von 19.49 pCt., 19.61 pCt. Natrium, während eine Verbindung von der Formel $C_3H_6 \cdot NONa$ 24.21 pCt. verlangt. Daher hielt ich die Substanz für unrein und stellte sie nochmals dar, diesmal jedoch durch Lösen von metallischem Natrium in einer wasser- und alkoholfreien Lösung von Acetoxim in Aether. Das Metall reagirt unter stürmischer Gasentwicklung; allmählich überzieht es sich mit einer weissen, die Einwirkung hemmenden Kruste, die deshalb unter Aether abgeschabt werden muss. Nach Entfernung des überschüssigen Natriums erhielt ich durch Eindunsten des Aethers unter der Luftpumpe einen vollkommen weissen Rückstand, dessen Analyse das gleiche Resultat gab, wie die des ersten Präparates, nämlich 19.38 pCt. Natrium. Diese unerwarteten, aber übereinstimmenden Zahlen harmoniren am besten mit der Annahme eines Gehalts an Krystallalkohol. Für die Formel $(C_3H_6NONa) + C_2H_5OH$ ist nämlich

Berechnet	Gefunden		
	I.	II.	III.
19.49	19.49	19.61	19.38 pCt.

Diese Formel möchte ich aber darum nicht als definitiv festgestellt ansehen, weil das Salz nach dem Neutralisiren an Aether kein Acetoxim abgibt.

Die besprochene Natriumverbindung löst sich leicht in Wasser und Alkohol, in Aether dagegen nicht. Beim Auflösen des Körpers wird ein eigenthümlicher, erfrischender Geruch beobachtet, der auch

beim Versetzen mit Schwefelsäure nicht verschwindet. Mit Säuren gekocht giebt das Natriumsalz Hydroxylamin.

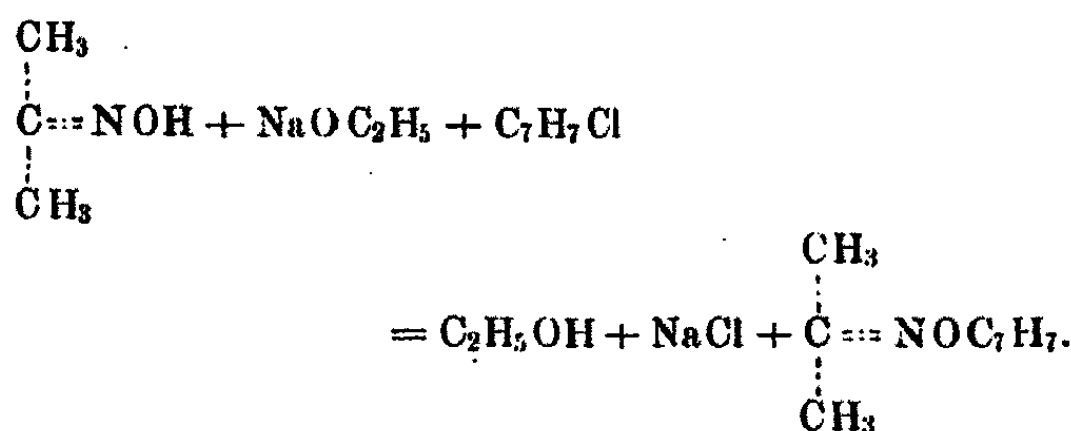
Nascirender Wasserstoff reducirt das Acetoxim nicht. In saurer Lösung (selbst essigsaurer) spaltet sich nämlich Hydroxylamin ab, und deshalb kann ein stickstoffhaltiges organisches Reduktionsprodukt nicht entstehen; alkalische Reduktionsmittel, wie Natriumamalgam oder Zinkstaub und Natronlauge lassen, abgesehen von einer spurweisen Ammoniakbildung, das Acetoxim intakt.

Ebensowenig gelang es, eine glatte Oxydation des Acetoxims durchzuführen; Kaliumpermanganatlösung wird zwar durch Erwärmen mit Acetoxim entfärbt, und Ferrideyankalium zu Ferrocyanokalium reducirt, aber die Einwirkung hat totale Zerstörung des Acetoxims zur Folge.

Benzylverbindung des Acetoxims.

Wird Acetoxim mit gleichen Aequivalenten von Natriumäthylat und Chlorbenzyl in alkoholischer Lösung zusammengebracht, so wird ein Atom Wasserstoff im Acetoxim durch Benzyl, C_7H_7 , ersetzt.

Zu 1 Molekül Acetoxim wurde 1 Atom Natrium, das vorher in absolutem Alkohol gelöst war, und dann etwas weniger als ein Molekül Benzylchlorid gesetzt. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade tritt bald Abscheidung von Chlornatrium ein und durch einige Stunden andauerndes Digeriren ist die Umsetzung, die im Sinne der folgenden Gleichung verläuft, vollendet:



Die Reaktion ist beendigt, wenn eine kleine Probe der alkoholischen Lösung mit Wasser versetzt, ein chlorfreies Oel abscheidet. — Dann wird durch Versetzen mit Wasser das abgeschiedene Salz in Lösung gebracht und zugleich ein bräunlich gefärbtes Oel abgeschieden, das mit Aether extrahirt und mit Wasserdämpfen übergetrieben wird. So erhält man eine trübe Flüssigkeit, in der die Oeltröpfchen ausserordentlich lange suspendirt bleiben; am besten wird also die neue Verbindung mit Aether ausgeschüttelt, die Lösung getrocknet und der Aether verdunstet. Der Rückstand bildet ein farbloses oder schwach gelblich gefärbtes Liquidum von angenehmem Geruch. Es siedet bei

etwa 190° unter sehr bedeutender Zersetzung; auch im Vacuum destillirt es nicht unzeretzt. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{13}NO$
N	8.57	8.59 pCt.

Das Oel löst sich in Alkohol und Aether, in Wasser dagegen nicht; beim Kochen mit Salzsäure wird es wie Acetoxim gespalten (s. unten).

Mit trockenem Salzsäuregas verbindet sich das Benzylacetoxim unter lebhafter Erwärmung; das Salz bleibt aber ölig und erstarrt auch in einer Kältemischung nicht; es hält leicht überschüssigen Chlorwasserstoff zurück und giebt auch den gebundenen beim Stehen über Natronkalk leicht wieder ab. — Das gleiche ölige Salz erhält man beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine wasserfreie, ätherische Lösung des Benzylacetoxims; sogleich tritt Trübung ein; es bilden sich Tröpfchen, die sich bei genügender Menge zu einer Schicht unter dem Aether vereinigen und sich nicht wieder auflösen. Setzt man zu den beiden Schichten eine Spur Wasser, so bildet sich nach einiger Zeit ein dünnes, farbenschillerndes Blatt auf der Grenze zwischen Salz und Aether; dasselbe ist ein Zersetzungsprodukt und entsteht auch beim Stehen des öligen Chlorhydrates an der Luft durch Anziehen von Wasser und beim Kochen oder längerem Stehen von Benzylacetoxim mit concentrirter Salzsäure. Es wird unten näher beschrieben werden.

Wie beim Acetoxim, so versuchte ich auch hier die Produkte, die beim Kochen mit Säuren auftreten, zu isoliren; das eine ist der eben erwähnte krystallinische Körper, das andere das freilich nur in eben nachweisbaren Mengen zu isolirende: Aceton. Es findet demnach eine Zersetzung in demselben Sinne statt wie bei dem Kochen von Acetoxim mit Säuren, nur entsteht hier ein durch Benzyl substituirtes Hydroxylamin.

Benzylhydroxylamin.

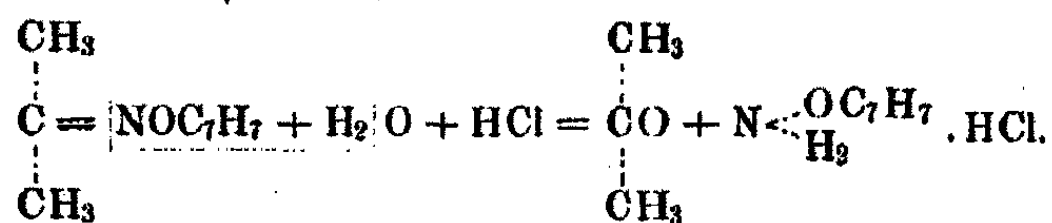
Wird Benzylacetoxim in einem Reagenzglase mit concentrirter Salzsäure aufgeköcht, so tritt Trübung ein; beim Erkalten krystallisiren reichliche Mengen der schon erwähnten Verbindung in Form von feinen Schüppchen aus; durch Eindampfen zur Trockne auf dem Wasserbade können sie von überschüssiger Salzsäure befreit werden; ganz rein erhält man dann den Körper durch Auswaschen mit Aether.

Die Analyse ergab die Zahlen:

	Gefunden		Berechnet für $NH_2C_7H_7O \cdot HCl$
	I.	II.	
Cl	22.11	22.02	22.26 pCt.
C	52.89	—	52.66 »
H	6.97	—	6.27 »
N	8.74	—	8.78 »

Die neue Verbindung ist also salzsaures Benzylhydroxylamin; sie bildet kleine farblose, silberglänzende Schüppchen, die leicht in Wasser und Alkohol löslich sind, besonders in der Wärme; die wässrige Lösung reagiert sauer.

Die Bildung des Körpers verläuft nach dem Schema:

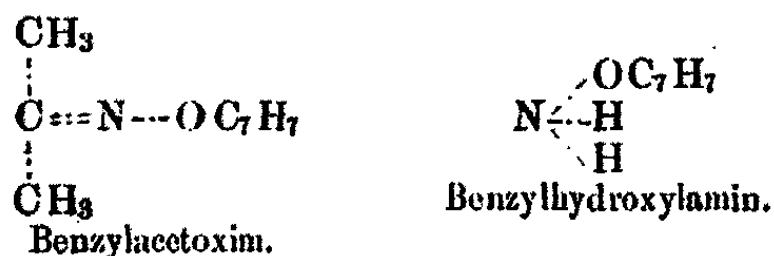


Beim Erhitzen im Röhrechen sublimiert der Körper bei 200—250° C. vollständig.

Durch Reduktion des Benzylhydroxylamins konnte endlich ein entscheidender Beweis für die Constitution der Acetoxime geführt werden. Je nachdem nämlich in dem neuen Salze die Benzylgruppe am Sauerstoff oder am Stickstoff hängt, muss bei der Reduktion Benzylalkohol oder aber Benzylamin entstehen; durch Kochen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure gelingt es, die Reduktion leicht und vollständig durchzuführen. Es entsteht einerseits ein äusserst intensiv riechendes und die Augen reizendes Oel, das aus der alkalisch gemachten Lösung durch Aether ausgezogen wird; andererseits lassen sich in dem wässrigen Rückstande Ammoniak nachweisen. Die ätherische Lösung liefert nach dem Trocknen und Abtreiben des Aethers eine bräunlich gefärbte, äusserst zersetzliche Flüssigkeit von intensivem, die Augen reizendem Geruch. Der Körper besitzt die Eigenschaften des Jodbenzols und ergab bei der Analyse 57.59 statt 58.26 pCt. Jod. Der geringe Jodverlust ist durch die bekannte, äusserst leichte Zersetzbarkeit des Jodbenzyls bedingt, die ich, trotzdem ich ganz im Dunkeln arbeitete, nicht absolut vermeiden konnte.

Da nun das Jodbenzyl durch Jodwasserstoff nur aus Benzylalkohol, aber nicht aus Benzylamin entstehen kann (ein besonderer Versuch zeigte, dass reines salzsaures Benzylamin beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure — Sdp. 127° — keinerlei Veränderung erleidet), so muss die Benzylgruppe sowohl im Benzylhydroxylamin wie im Benzylacetoxim an Sauerstoff gekettet sein.

Die Formeln für Benzylacetoxim und für das beschriebene Benzylhydroxylamin sind demnach:



Wenn nun Benzylacetoxim die oben beschriebene Formel hat, so kommt im Acetoxim und überhaupt der ganzen Klasse der Acetoxime

die zweiwerthige Oximidgruppe ::N---O---H vor, und es ist somit die Existenz der Oximidgruppe als hydroxylhaltiger Complex als bewiesen zu betrachten.

Weiter lässt sich aus diesem Beweise folgern, dass Acetoxim

die Constitution $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}::\text{N---OH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ hat, und ferner wird dadurch die An-

nahme einer Hydroxylgruppe im Hydroxylamin in hohem Maasse wahrscheinlich gemacht.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

37. C. Schramm: Zur Kenntniss der Isonitrosoketone.

(Eingegangen am 25. Januar.)

Beim Studium der Isonitrosoverbindungen der Acetone hat Hr. Professor V. Meyer die Beobachtung gemacht, dass dieselben beim Kochen mit concentrirter Salzsäure eine Flüssigkeit geben, welche alle Reaktionen des Hydroxylamins zeigt. Er hatte die Freundlichkeit, mir die Reaction zur näheren Untersuchung zu überlassen. Nachfolgend theile ich meine bisherigen Resultate mit.

Isonitrosomethylaceton, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHNO} \cdot \text{CH}_3$, wurde mit concentrirter Salzsäure gekocht und die Lösung auf dem Wasserbade zur Vertreibung der überschüssigen Salzsäure erhitzt. Beim Erkalten erstarrte die Flüssigkeit zu einer Krystallmasse, bei weniger starkem Eindampfen schieden sich weisse Nadeln ab, welche die bekannten Hydroxylaminreaktionen zeigten. Eine Analyse bestätigte, dass salzsaures Hydroxylamin vorlag. Die Krystalle wurden in wenig heissem Alkohol gelöst, mit wasserfreiem Aether ausgefällt und gewaschen, dann über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet.

Berechnet für salzsaures Hydroxylamin		Gefunden
Cl	51.01	50.90 pCt.

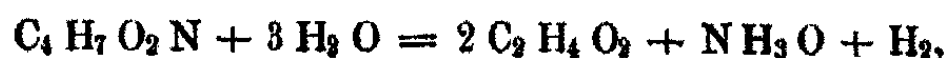
Zugleich bildet sich bei der Reaction Essigsäure. Das Isonitrosoketon wurde mit Salzsäure am Rückflusskühler gekocht, dann die Lösung mit viel Wasser verdünnt und zur Hälfte abdestillirt, das Destillat ward mit Barytwasser alkalisch gemacht, eingedampft, der überschüssige Baryt mit Kohlensäure ausgefällt, abfiltrirt und das im Filtrat befindliche Baryumacetat mehrmals umkrystallisirt.

Berechnet für $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$		Gefunden
Ba	50.18	50.09 pCt.

Sonach entsteht aus Isonitrosomethylaceton beim Kochen mit starker Salzsäure Hydroxylamin und Essigsäure. Die Erklärung dieses Vorgangs bietet Schwierigkeiten, zumal wenn man bedenkt, dass Gutknecht beim Erhitzen des gleichen Ketons mit verdünnter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 140° glatt Essigsäure und Ammoniak erhielt nach der Gleichung:



Eine ähnliche Gleichung, für die von mir beobachtete Zersetzung aufgestellt, würde lauten:

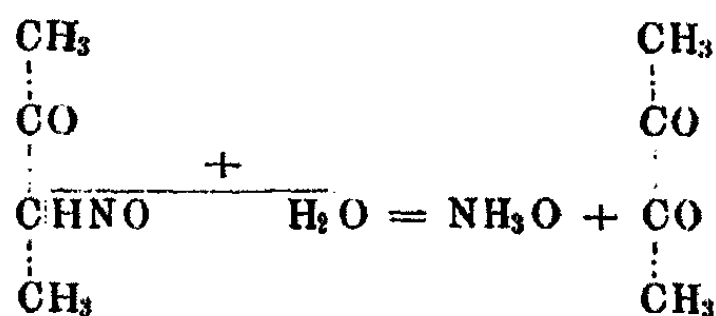


und ist daher, wegen des übrig bleibenden Wasserstoffs (H_2) unwahrscheinlich. Dennoch habe ich einige Versuche zu ihrer Prüfung angestellt. Zunächst versuchte ich, ob bei der Reaktion irgend ein Gas auftritt, überzeugte mich aber des Bestimmtesten vom Gegentheil. — Es war dann an die Möglichkeit zu denken, dass neben der Essigsäure noch Aldehyd entstände nach der Gleichung



Allein es wird bei der Reaktion keine Spur von Aldehyd gebildet. Ebenso wenig entsteht Alkohol. Es war endlich noch denkbar, dass der nach der ersteren Gleichung angenommene Wasserstoff zwar nicht frei auftritt, wohl aber einen Theil des Ketons zu Ketin reducirt; aber es konnten bei der Reaktion keine nennenswerthen Mengen eines basischen Körpers gefunden werden. — Zu bemerken ist noch, dass auch verdünnte Schwefelsäure die Spaltung des Ketons unter Hydroxylaminbildung bewirkt.

Nach dem Mitgetheilten wird man für die Zersetzung des Nitrosoketons durch Säuren unter den von mir eingehaltenen Bedingungen etwa folgende Annahme machen können: Das Isonitrosoketon zerfällt zunächst nach der Gleichung:



Das so primär gebildete Diacetyl wird aber nicht als solches erhalten, sondern ist, wie wir durch Wislicenus und Ponomareff¹⁾ wissen, unbeständig; statt seiner erhielten diese Forscher, welche es aus Jodacetyl und Silber zu gewinnen versuchten, bekanntlich Essigsäure, deren Anhydrid und einen stechend riechenden flüchtigen

¹⁾ Diese Berichte V, 525.

Körper, der sich nach einiger Zeit unter Abscheidung einer braunen humusartigen Substanz zersetzt; dem analog erhielt ich, in wässriger Lösung arbeitend, Essigsäure. Dass auch hier flüchtige, undefinierbare Nebenprodukte entstehen, erkennt man, wenn man die bei der Zersetzung des Nitrosoketons durch Salzsäure entstehende salzsaure Lösung der Destillation unterwirft. Das vollkommen farblose Destillat nimmt dann auf Zusatz von Alkalien eine tief braune Farbe an.

Bezüglich der, trotz alledem noch einigermaassen räthselhaften Zersetzung des Nitrosoketons durch Säuren muss ich noch bemerken, dass das Hydroxylamin zwar in grosser, die Essigsäure indessen in einer der Theorie bei weitem nicht entsprechenden Menge auftritt, so dass wohl noch andere, schwer fassbare Reaktionen neben der genannten Umsetzung stattfinden müssen. Ich hoffe diese durch das Studium der Einwirkung von Säuren auf das niedere Homologe, das Isonitrosoacetone selbst, aufzuklären.

Was die Menge des aus dem Isonitrosoketon beim Kochen mit Salzsäure entstehenden Hydroxylamins betrifft, so ist dieselbe etwas kleiner als die theoretische, d. h. auf ein Molekül Keton erhielt ich nur annähernd ein Molekül Hydroxylamin; bei einem quantitativen Versuch erhielt ich aus 0.253 g Keton 0.141 g $\text{NH}_3\text{O} \cdot \text{HCl}$, entsprechend 81 pCt. der Theorie.

Das Deficit an Hydroxylamin erklärt sich durch die Entstehung von:

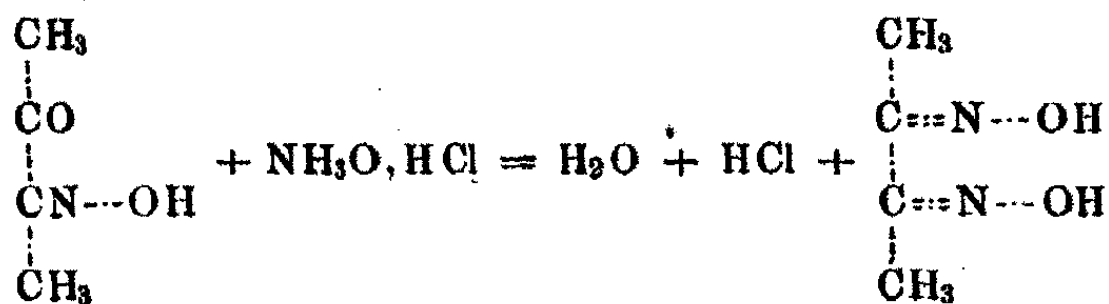
Aethylmethylacetoximsäure.

Ausser Hydroxylamin und Essigsäure entsteht bei der Spaltung des Nitrosoketons noch ein fassbares Nebenprodukt in kleiner Menge. Dasselbe lässt sich der salzsauren Lösung durch Aether entziehen, bildet farblose, kleine, in Wasser sehr schwer lösliche Krystalle und sublimirt bei ca. 215° . Es schmilzt nur beim rapiden Erhitzen über freier Flamme. Dieser Körper ist nichts anderes als das nächst höhere Homologe der von V. Meyer und Janny aufgefundenen Dimethylacetoximsäure¹⁾, $\text{CH}_3\text{---CHNO---CH}_2\text{NO}$, also die Aethylmethylacetoximsäure, $\text{CH}_3\text{---CHNO---CHNO---CH}_3$, welche sich durch die Einwirkung eines kleinen Theils bereits gebildeten Hydro-

¹⁾ Diese Substanz, welche Janny und ich aus Acetonderivaten erhielten, haben wir Acetoximsäure genannt. Da aber jedes Aceton eine entsprechende Acetoximsäure liefert, erscheint es passend, die Nomenklatur so zu wählen, dass die Säure nach dem ihr zu Grunde liegenden Keton benannt wird. Die Acetoximsäure, als Derivat des Dimethylketons, muss dann Dimethylacetoximsäure, ihre Homologen müssen Aethylmethylacetoximsäure, Dimethylacetoximsäure u. s. w. genannt werden.

V. Meyer.

xylamins auf noch unzersetztes Nitrosoketon bildet, nach der Gleichung¹⁾:



Da sie bei dieser Reaktion nur in kleiner Menge entsteht, bereitete ich mir ein grösseres Quantum derselben, indem ich eine wässrige Lösung des Nitrosoketons mit salzsaurem Hydroxylamin versetzte. Bald krystallisirte die neue Säure in weissen, glänzenden, spiessigen Krystallen, die, ohne weiteres abfiltrirt und mit kaltem Wasser ausgewaschen, die reine Substanz darstellen. Eine Stickstoffbestimmung lieferte folgende Zahlen:

	Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$	Gefunden
N	24.13	23.88 pCt.

Diese Säure ist durchaus identisch mit dem oben erwähnten Nebenprodukt.

Ich beabsichtige, nach dem letztgenannten, sehr bequemen Verfahren die homologen Acetoximsäuren darzustellen und einer Untersuchung zu unterwerfen.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

38. C. Schramm: Ueber die Acetoximsäuren.

(Eingegangen am 25. Januar.)

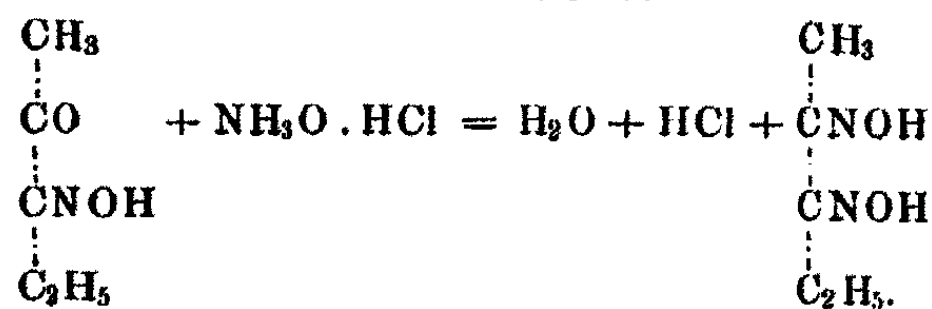
Durch Behandlung von Isonitrosoäthylaceton und Isonitrosobenzylaceton, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CNOH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ und $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CNOH} \cdot \text{C}_7\text{H}_7$, mit Hydroxylamin erhielt ich zwei weitere Homologe der von V. Meyer und A. Janny²⁾ beschriebenen Acetoximsäure, während in der vorigen Abhandlung das nächste Homologe derselben beschrieben ist.

Isonitrosoäthylaceton wurde in siedendem Wasser gelöst und ein Ueberschuss von salzsaurem Hydroxylamin, in Wasser gelöst, zugesetzt. Sogleich schieden sich kleine, weisse Krystallnadeln ab, welche abfiltrirt und mit kaltem Wasser gewaschen wurden, bis das Filtrat nicht mehr auf Salzsäure reagierte. Ueber Schwefelsäure oder auf dem

¹⁾ Vergl. Treadwell und Westenberger. Diese Berichte XV, 2786.

²⁾ Diese Berichte XV, 1166.

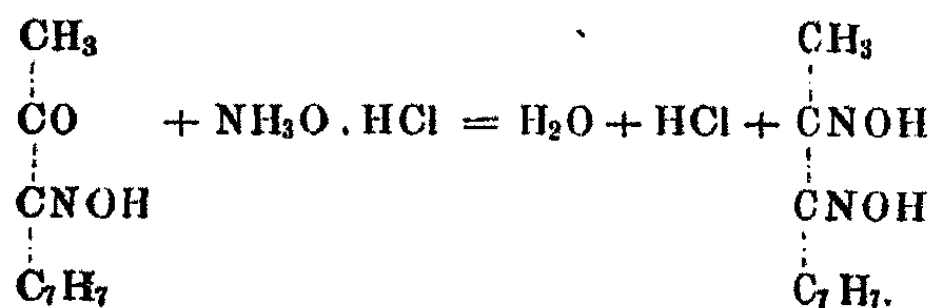
Wasserbade getrocknet sind sie rein. Sie schmelzen unter Gelbfärbung bei 170° und stellen die Methylpropylacetoximsäure dar.



Analyse:

	Berechnet	Gefunden
N	21.54	21.06 pCt.

Isonitrosobenzylacetone wurde, da es in Wasser schwer löslich ist, in heissem Alkohol gelöst und mit einer alkoholischen Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat im Ueberschuss versetzt. Auf Zusatz von Wasser entstand eine milchige Trübung und es schieden sich bei längerem Stehen kleine, weisse Nadeln von Methylbenzylacetoximsäure ab, welche bei 180—181° schmelzen.

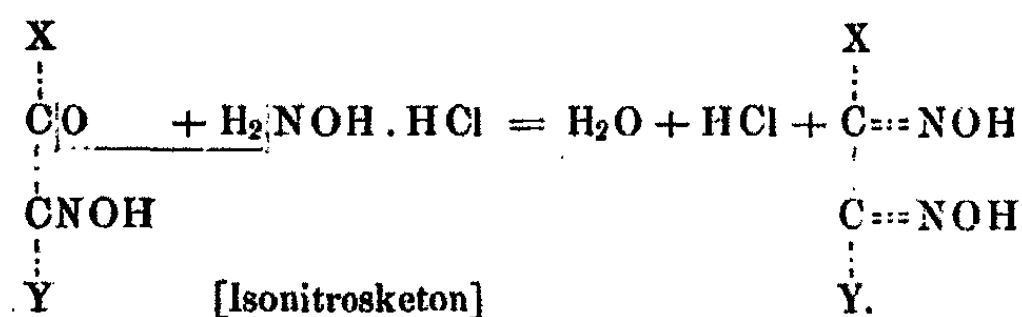


Analyse:

	Berechnet	Gefunden
N	14.59	14.43 pCt.

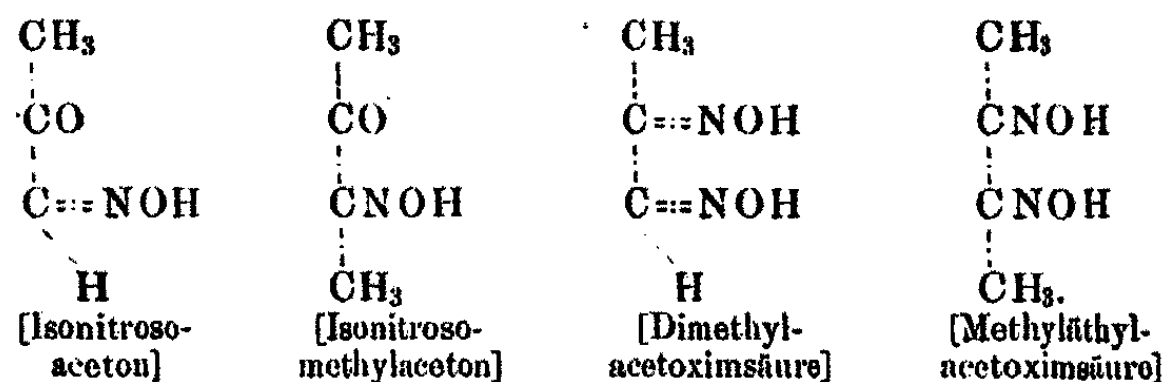
Die Acetoximsäuren sublimiren unterhalb ihres Schmelzpunktes in schönen, weissen Nadeln unter unbedeutender Zersetzung. Die höhermolekularen sind fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Sehr bemerkenswerth ist erstens ihre Entstehung, zweitens ihre Indifferenz gegen Basen. Was ihre Bildung anbelangt, so wurde schon darauf hingewiesen, dass sie nicht nur durch freies Hydroxylamin, sondern auch durch dessen salzsaures Salz gebildet werden nach der Gleichung:

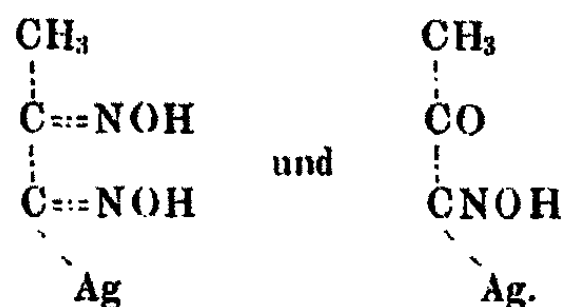


Diese Fähigkeit auch mit Hydroxylaminsalz unter Freiwerden der Salzsäure zu reagieren, kommt nur den Isonitrosoketonen zu, nicht aber den gewöhnlichen Ketonen (Janny).

Was das Verhalten der höher molecularen Acetoximsäuren gegen Basen betrifft, so ist zu bemerken, dass sie nur in ganz concentrirter Kalilauge löslich sind, sehr schwierig aber in Ammoniak, während das erste Glied doch eine entschiedene Säure ist. Auffallend ist ferner, dass die höhermolekularen Acetoximsäuren und Isonitrosoketone keine Silbersalze geben, wohl aber die ersten Glieder beider Reihen, die Dimethylacetoximsäure und das Isonitrosoacetone. Ein wesentlicher Unterschied zwischen diesen und ihren Homologen besteht darin, dass in ihnen noch ein Wasserstoffatom am Kohlenstoff neben der Oximido-Gruppe substituierbar ist, während in den höheren Gliedern an dieser Stelle ein Kohlenwasserstoffrest steht.



Da nun die Dimethylacetoximsäure ein Salz mit einem Atom Silber bildet, ihre Homologen aber nicht, so muss man annehmen, dass der Wasserstoff der Oximidogruppe sich in diesen Körpern nicht durch Silber substituieren lässt, sondern dass das Silber sich in den erwähnten Körpern an den Kohlenstoff anlagert. Die Silbersalze der Dimethylacetoximsäure und des Isonitrosoacetons sind demgemäss zu formuliren.



Die Unfähigkeit der höheren Homologen, Silbersalze zu bilden, ergibt sich daraus von selbst. Da indessen alle Nitrosoketone sich mit Alkalien zu Salzen verbinden, so stellt sich die interessante Thatsache heraus, dass sich bei der Salzbildung das Silber durchaus verschieden von den Alkalimetallen verhält. Es erinnert dies an die interessanten Mittheilungen Conrad's über die Constitution der Silbersalze, die sich von den Malonylharnstoffen ableiten. —

Noch auf eine auffallende Farbenercheinung sei kurz hingewiesen. Die Lösung der Acetoximsäure in Alkalien ist farblos, die aller Isonitrosoacetone intensiv gelb. Da beide die gleiche stickstoffhaltige Gruppe enthalten:



so folgt, dass diese Gelbfärbung nur durch die gleichzeitige Anwesenheit von Acetoncarbonyl und Oximid bedingt wird. 2 Oximidgruppen, ebenso wie eine Oximid- und eine Carboxylgruppe gemeinsam [Isonitrosopropionsäureäther, der ja auch alkalilöslich ist] vermögen diese Farbbildung nicht hervorzurufen.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

39. C. W. Blomstrand: Ueber die Sauerstoffsäuren des Chlors.

(Eingegangen am 20. Januar; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Seit längerer Zeit mit anderen Fragen bezüglich des Verbindungswerthes beschäftigt, wurde ich neuerdings (im Jahresb. der reinen Ch. III, S. 5 nach Bull. acad. belg. 39, 882) mit einer Abhandlung von Walter Spring bekannt, in welcher meine Ansichten über die Chlorsäuren einer experimentellen Kritik unterworfen werden, die ich nicht gern ganz unbeantwortet lassen wollte. Wenn auch allerdings verspätet, dürfte doch die Antwort, die Sache selbst betreffend, noch jetzt in keiner Weise zu spät erscheinen. Der Stand der Dinge ist im hauptsächlichlichen derselbe geblieben. Die wichtige Valenzfrage ist jedenfalls noch nicht entschieden und immer noch stehen die Meinungen schroff gegen einander. Die Wissenschaft kann auch fernerhin nur daran gewinnen, dass sie sich gegen einander brechen dürfen.

Um zwischen der Ansicht Kekulé's und der meinigen zu entscheiden, behandelt der Verfasser Chlorate und Hyperchlorate mit PCl_5 , erhält aber nicht die Säurechloride, die nach meiner Auffassung entstehen sollten; ferner die Silbersalze mit Chlor, aber auch dann stimmen die Resultate damit nicht. Er schliesst also, dass »in den Säuren des Chlors die Chloratome identische Funktionen und Eigenschaften besitzen und demnach nicht mit Blomstrand angenommen werden kann, dass die verschiedene Natur der betreffenden Säuren von den verschiedenen Eigenthümlichkeiten der Chloratome herrühre. All-

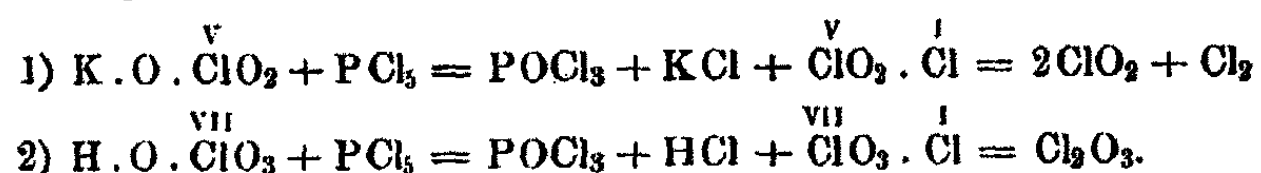
gemein könne hieraus ersehen werden, dass die Natur der Atome es nicht zulässt, dass diese mit verschiedener Atomicität funktioniren.

Es handelt sich also nicht nur um die Chlorsäure, sondern um meine ganze Auffassung von den Verbindungsgesetzen überhaupt, als wegen der gewonnenen Resultate unhaltbar.

Ich will betreffend diese nur sagen, dass ich, wenn mir die Frage gestellt worden wäre, wie meiner Ansicht nach die fraglichen Reaktionen verlaufen möchten, ohne Bedenken die Antwort gegeben hätte: Soweit man im Voraus urtheilen kann, der Hauptsache nach wie es die Versuche ergaben haben.

Wenn man, wie ich, die elektrochemischen Beziehungen in den Vordergrund stellt, kann man nichts anderes annehmen. Wenn ich im Voraus weiss, dass die prädisponirende Verwandtschaft des Kaliums (oder eines ähnlichen Metalles) unbedingt nothwendig ist zur Bildung der Chlorsäure, so muss ich es auch ganz natürlich finden, dass schon das Hydrat äusserst unbeständig ist. Im Hydrate liegt wohl das Salz seinem äusseren Baue nach vollständig fertig. $H.O.ClO_2$ entspricht $K.O.ClO_2$. Aber ein Salz im elektrochemischen Sinne des Wortes ist es doch nicht. Es fehlt dem Wasserstoff die zur Zeit nöthige Kraft zum Stabilmachen des Ganzen. Die Verwandtschaften müssen wohl eher anderen Gesetzen folgen. Die Forderung, dass auch das Anhydrid und das Chlorid sich darstellen lassen sollen, wäre unter solchen Umständen fast das unnatürliche fordern. In der relativ grossen Beständigkeit des Ueberchlorsäurehydrates sehe ich einen besonders kräftig sprechenden Beweis für die noch mehr wesentlich (in die Richtung des relativ Positiven statt entschieden Negativen) veränderten Eigenschaften des 7werthigen Chlors. Die Existenz des Anhydrides und Chlorides wäre hier allerdings eher möglich. Aber jedenfalls muss die leichte Zersetzbarkeit an sich gegeben sein.

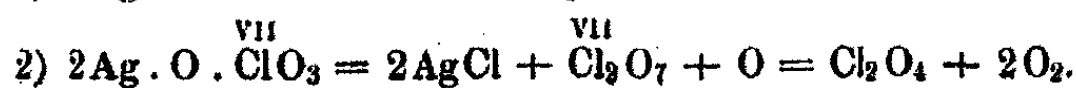
Zunächst würden also die PCl_5 -Reaktionen nach meiner Auffassung etwa in folgender Weise verlaufen:



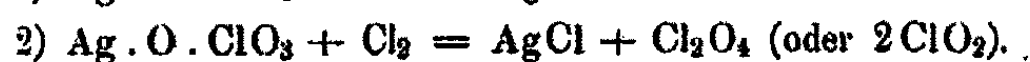
Es giebt nämlich gar keinen Grund anzunehmen, dass sich nicht die Atome von einer jeden Anregung, sogar seitens des Wasserstoffs, zur Sauerstoffsalzbildung befreit, am liebsten so ordnen, dass für sich bestehende, wenn auch immer wenig beständige niedere Oxyde entstehen. Schon das $NO_2.Cl$, wo doch Chlor an Stickstoff (wir vergleichen z. B. die Beständigkeit von $NH_4.Cl$) und nicht, wie hier, Chlor an Chlor gebunden ist, zeugt nicht von besonders fester Bindung.

Es wäre also dasselbe, wie das vom Verfasser gefundene.

Bezüglich der Silberreaktionen könnte man allerdings nach dem Beispiele der Salpetersäure a priori folgenden Verlauf als möglich voraussetzen:



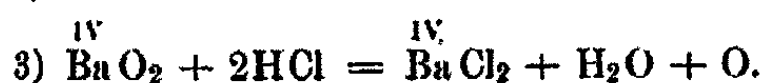
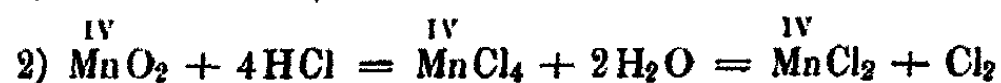
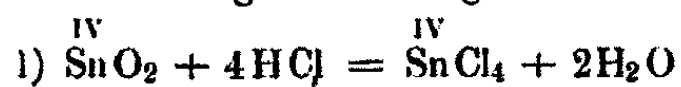
Hat sich aber wirklich gezeigt, dass nicht Sauerstoff und Tetroxyd, sondern einerseits Trioxyd, andererseits nur Tetroxyd entstanden ist, so ist also der Verlauf, wie der Verfasser angiebt, insofern ein anderer, nämlich:



»Es würde nach Blomstrand schwer zu erklären sein« (l. c.)
Keineswegs.

Es gehört dies zu den vielen Fällen, wo nur der Versuch zwischen zwei oder mehr a priori gegebenen Möglichkeiten entscheiden kann. Entweder ist eine gewisse Verbindungsform beständig oder sehr unbeständig oder sie existirt gar nicht.

Wir wollen z. B. aus den drei ähnlich zusammengesetzten Oxyden SnO_2 , MnO_2 , BaO_2 mit Salzsäure Metallchloride darstellen. Dem Versuche nach ergibt sich folgendes:

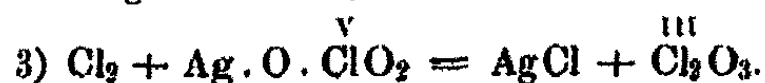
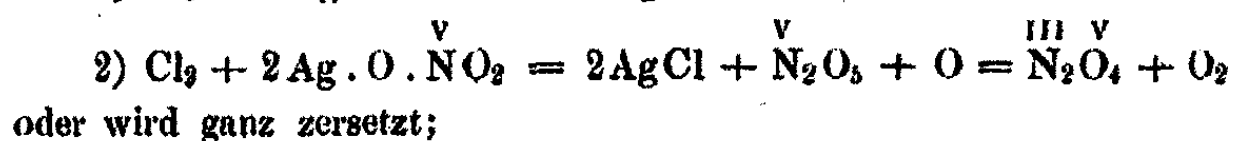
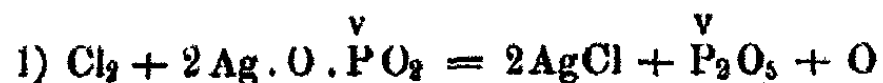


Wussten wir nun im Voraus, dass das Baryum ein sehr stark, das Zinn dagegen ein schwach positives Metall ist, während Mangan etwa in der Mitte zwischen beiden steht, und dass andererseits, in nahem Zusammenhang damit, nur von Zinn das Bioxyd die gewöhnliche Reihe von Salzen giebt, während das Bioxyd von Baryum gar nicht Salze mit Sauerstoffsäuren bildet, so könnten wir allerdings unsere wohl berechtigten Muthmaassungen über den Verlauf der Reaktionen, zu etwa denselben Ergebnissen hinzielend, aussprechen. Nur der Versuch entscheidet doch, dass das Mangan wenigstens insofern bestimmt vierwerthig wirkt, dass ein entsprechendes, wenn auch bei der geringsten Erhitzung zerfallendes Tetrachlorid entsteht, während das Baryumsuperoxyd schon beim ersten Angriffe des so ungemein kräftig salzbildenden (zu gleicher Zeit sehr stark negativen und einwerthigen) Chlors zur Zweiatomigkeit gerufen wird, und also von Anfang bis zum Ende nur 2 Moleküle Salzsäure in Reaktion treten. Nur Wasser und Chlor oder Wasser und Sauerstoff werden also, je nach der weniger

oder mehr entschiedenen Zweiwertigkeit des Metalles, die Nebenprodukte.

Ich habe diese Beispiele absichtlich gewählt, als in jeder Hinsicht dem fraglichen Falle ganz entgegengesetzt.

Wir könnten des noch besseren Vergleiches wegen drei entsprechende Variationen wählen. Wir hätten etwa:



Der Phosphor ist ein zu gleicher Zeit sehr entschieden säurebildendes und mehrwerthiges Element mit äusserst kräftiger Verwandtschaft zum aktiv radikalbildenden¹⁾ Sauerstoff. Chlor ist nur ganz nothgedrungen (durch den mächtigen Impuls eines Alkalimetalles) ein zur Entstehung eines Säureradikales dienendes und mehrwerthiges Element mit sehr schwacher Verwandtschaft zum Sauerstoff. Der Stickstoff hält in jeder Hinsicht die Mitte zwischen beiden. Das Anhydrid der Phosphorsäure ist sehr beständig. Die ganze zugeführte Chlormenge kann sich ohne weiteres mit Silber verbinden. Die Entstehung des Salpetersäureanhydrids ist jedenfalls möglich. Die Reaktion verläuft in derselben Weise. Später folgt doch die Bildung eines niederen Oxyds oder sogar die explosive Zersetzung des Ganzen sehr leicht. Das Anhydrid der Chlorsäure endlich existirt gar nicht. Die Wegnahme des basischen Silbers durch das zuerst wirkende Chloratom ist schon hinreichend, um das Ganze zu zerrütten. Das abgetrennte ClO_3 kann nicht für sich existiren. Aber das andere freigemachte Chloratom ist eben was von Nöthen ist, um beiderseits in statu nascendi mit ClO_3 das niedere, für sich bestehende Oxyd Cl_2O_3 zu geben. Wie bei BaO_2 nur 2 statt 4 Moleküle HCl , so nimmt hier nur 1 statt 2 Moleküle Silbersalz an der Reaktion Theil. Was dort durch das Hinzutreten eines kräftig negativen Radikales, wird hier durch die Wegnahme des für den Zusammenhang nöthigen positiven Radikales veranlasst. Die Valenz wird in beiden Fällen so verändert, wie es nach den obwaltenden Umständen am besten passt.

Um die Frage nicht unnöthig zu verwickeln, habe ich hier die Ueberschlorsäure nicht in Rücksicht genommen. Wie schon angedeutet,

¹⁾ Ich nenne so vor anderen Elementen den Sauerstoff (für saure) und den Wasserstoff (für basische Radikale) zum Unterschied von Kohlenstoff und anderen gelegentlich in derselben Weise wirkenden Elementen als passive Radikalbilder. Jene wären die Bausteine, diese der Grund, worauf das Gebäude des complicirten Salzmoleküls aufgebaut wird.

liesse es sich allerdings hier eher denken, dass bei ganz besonderer Vorsicht, Vermeidung von zu starker Erhitzung u. s. w., sich das Anhydrid als fester Körper mit dem Chlorsilber gemischt erhalten lassen könnte. Weil aber sehr wahrscheinlich bei der grossen Stärke der Säure eine ziemliche Hitze erforderlich ist, um die Reaktion einzuleiten, muss es auch sehr schwierig sein, die Zersetzung zu vermeiden. Da also aller Wahrscheinlichkeit nach nur negative Resultate zu erwarten wären, habe ich auch bis jetzt Anstand genommen, den vom Verfasser sicher mit aller Sorgfalt ausgeführten Versuch zu wiederholen.

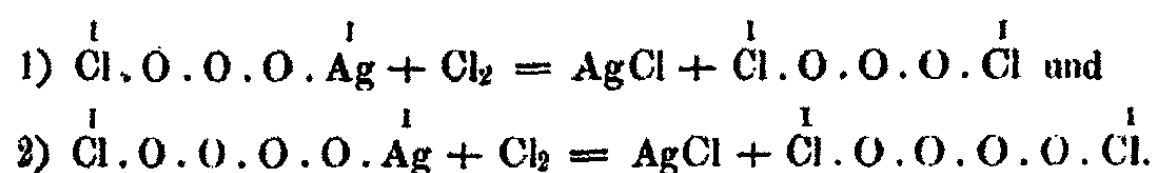
Es scheint mir überhaupt, dass der Verfasser vielleicht allzugrosse Ansprüche an die nach meiner Auffassung mehrwerthigen Haloide stellt, wenn er, obgleich sie ganz unerlässlich nur unter gewissen Bedingungen bestehen können, von ihren Verbindungen das Vermögen Angriffen zu widerstehen fordert, welche sogar gewisse, wie es ein jeder annehmen muss, ganz normal zusammengesetzte Kohlenstoffverbindungen nicht aushalten können. Wollte man z. B. Kaliumoxalat mit Phosphorsuperchlorid oder Silberoxalat mit trockenem Chlor behandeln, um über die Art der Bindung der Atome zu entscheiden, so würde man ja ebensowohl wie hier nur Zersetzungsprodukte erhalten, die über die ursprüngliche Art der Bindung nichts aussagen.

So nach meiner neuerdings von Vielen als unmodisch und veraltet angesehenen, aber, wie ich glauben darf, jedenfalls consequenten Auffassung.

Sehen wir nun zu, wie sich nach der vom Verfasser vertheidigten Ansicht die Verhältnisse gestalten sollten.

Beim Chlorate wie beim Perchlorate wird das Silber durch Chlor substituirt (l. c.) und daraus der Schluss gezogen, dass die Säuren so zusammengesetzt sind, wie es die Theorie fordert.

Die Reaktionsformeln des Verfassers wären, vollständig ausgeführt:



Die Reaktion wäre allerdings sehr einfach, aber nichtsdestoweniger höchst merkwürdig. Das Anhydrid der chlorigen Säure oder das jetzt gewöhnlich als Chlortrioxyd bezeichnete Cl_2O_3 , so wie die sogenannte Unterchlorsäure oder das Tetroxyd, Cl_2O_4 , werden sonst beide erhalten durch Zersetzung der Chlorsäure unter Wegnahme von Wasser und Sauerstoff. Weil sie sich hier durch einfachen Austausch von dem Metalle eines Chlorates oder Hyperchlorates gegen Chlor direkt bilden, wären sie also beide nichts als Chlorsalze, jenes der

Chlorsäure, dieses der Hyperchlorsäure, dem bisher ziemlich allein-
stehenden und auf ganz anderem Wege erhaltenen essigsauren Chlor¹⁾
von Schützenberger (Compt. rend. 52, 135) völlig entsprechend. Man
sollte dann erwarten, dass sich aus dem Anhydrid der chlorigen Säure
und andererseits aus dem Chlortetroxyde ohne jede Schwierigkeit ge-
wöhnliche Metallchlorate und Hyperchlorate zurückbilden lassen müssen.
Beim essigsauren Chlor geht es bekanntlich sehr leicht gewöhnliche
Metallacetate (wie z. B. von Hg) herzustellen.

Man kann doch jedenfalls die erhaltenen Resultate auch in anderer
Weise deuten, natürlich fortwährend der modern typischen Auffassung
folgend. Man könnte glauben, aus Silberchlorat entstehe das Chlorid
der Hyperchlorsäure, $\text{ClO}_3 \cdot \text{Cl}$, das sich mit Wasser sehr leicht zu
der Säure selbst, $\text{ClO}_3 \cdot \text{OH}$, umsetzen müsste, was sich auch aller-
dings um so eher annehmen lässt, weil das Anhydrid der chlorigen
Säure und das fragliche Chlorid der Hyperchlorsäure die ganz
nämliche Strukturformel $\text{Cl} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{Cl}$ haben und also gar keine
besondere Ursache einer Isomerie, und zwar einer so höchst merk-
lichen wie der in Rede stehenden, ersichtlich ist. In gleicher Weise
würde die aus Silberhyperchlorat mit Chlor erhaltene Substanz, so
wie das nach den gewöhnlichen Methoden dargestellte Chlortetroxyd,
 Cl_2O_4 , nichts anderes sein als das jedenfalls sehr interessante Chlorid,
 $\text{ClO}_4 \cdot \text{Cl}$, einer ganz neuen Säure $\text{Cl} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{H}$. Besonders
merkwürdig wäre doch allerdings eine solche Säure nicht, weil man
keinen Anlass finden kann, warum sich die Sauerstoffkette nicht ganz
beliebig ausstrecken lassen sollte. Beim Kohlenstoff, wonach ja über-
haupt die übrigen Elemente in Bezug auf ihre Verbindungsgesetze
ohne jedes Bedenken beurtheilt werden, ist jedenfalls noch keine
Grenze der Kettenbildung gefunden.

Aber noch merkwürdiger ist es doch -- weil es sich hier nicht
um Hypothesen, sondern um rein experimentelle Ergebnisse handelt --
dass diese einfache Reaktion so ganz isolirt dastehen kann und nicht
unter ähnlichen Umständen überall eintritt. Wollten wir also in der-
selben Weise über die Zusammensetzung der Salpetersäure den ent-

¹⁾ Beiläufig gesagt kann die Existenz dieses interessanten Körpers keines-
wegs als Beweis gegen die elektrochemische Auffassung angeführt werden.
Dass sich $\text{C}_2\text{H}_3\text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ und $\text{Cl} \cdot \text{O} \cdot \text{Cl}$ zu 2 Molekülen $\text{C}_2\text{H}_3\text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{Cl}$
umsetzen, ist freilich von elektrochemischem Standpunkte aus viel weniger
bemerkenswerth, als dass überhaupt der Körper $\text{Cl} \cdot \text{O} \cdot \text{Cl}$ für sich existirt.
Das essigsaure Jod könnte sogar als ein sehr kräftiger Beweis für die elek-
trochemische Auffassung gerechnet werden. Das viel entschiedener zur Poly-
valenz geneigte Jod hebt sich sogleich zur Dreiwertigkeit, um sich in der
aufgedrungenen ungewöhnlichen Stellung besser finden zu können.

scheidenden Beweis suchen, so müssten wir allerdings hiernach die ähnliche Reaktion erwarten, nach der Formel:



Aber statt dessen wird hier wie überall sonst ein 1 Atom Sauerstoff — weshalb wissen wir gar nicht — aus der Kette losgerissen.

Statt NO_3Cl erhalten wir also $\text{NO}_2\cdot\text{Cl}$ oder $\text{O}:\overset{\text{III}}{\text{N}}\cdot\text{O}\cdot\text{Cl}$, das sich mit einem zweiten Molekül Silbersalz zum Anhydride, $\text{O}:\overset{\text{III}}{\text{N}}\cdot\text{O}\cdot\text{O}\cdot\overset{\text{III}}{\text{N}}:\text{O}$, umsetzt. Ist also die fragliche Reaktion für die Chlorsäuren wirklich beweisend, so beweist sie auch, dass die Salpetersäure nicht so zusammengesetzt ist, wie man nach der Theorie annehmen muss.

Weil doch die grosse Mehrzahl der Fälle mehr bedeuten muss als ein ganz einzeln stehender, so möchten wir also auch nach der typischen Auffassung kaum der Annahme entgehen können, dass es sich hier nicht um einfache Substitution von Metall gegen Chlor unter Beibehaltung des früheren Baues des Ganzen, sondern um wahre Umsetzungsprodukte handelt. Was übrigens das Formelspiel mit den Sauerstoffketten betrifft, so könnte man fast glauben, es wäre nicht so ernstlich damit gemeint. Man operirt zum gewöhnlichen Gebrauch mit den empirisch geschriebenen Säureresten, gleichgültig, wovon sie eigentlich Reste sind, und macht sich nicht die Mühe, die an sich gegebenen Strukturformeln, wo sie gelegentlich angewandt werden müssen, in ihren Consequenzen zu verfolgen. Zur Zierde der Theorie, welche doch damit steht oder fällt, dienen sie jedenfalls nicht.

Ich kann schliesslich nicht umhin, obgleich allerdings gar spät, dem Verfasser meinen herzlichsten Dank dafür auszusprechen, dass er nicht die Mühe gescheut hat, in einem gewiss nicht unwichtigen Punkte die Berechtigung oder nicht Berechtigung meiner Auffassung ernstlich zu prüfen. Nur durch Wägen der Gründe für und gegen kann über die Wahrheit oder Nichtwahrheit einer Ansicht endgültig entschieden werden. Bis jetzt habe ich meistentheils nichts gefunden, was mich zweifelhaft machen könnte in Bezug auf die äusserst von Berzelius entlehnten Grundgedanken in meiner Auffassung des Sättigungsbegriffes als keineswegs ausschliesslich quantitativ, wie er es nach der aus den wenigen Wasserstofftypen hergeleiteten Theorie von Kekulé unbedingt sein soll und muss.

Ich möchte im Zusammenhang hiermit gelegentlich auch über die in so vielen Hinsichten besonders interessanten Jodsäuren einige Bemerkungen aussprechen dürfen.

Lund, December 1882.

40. Oscar Jacobsen und H. Meyer: Ueber die vom Pseudocumol sich ableitenden Sulfamin- und Oxysäuren.

[Mittheilung aus dem chem. Univ.-Laborat. zu Rostock.]

(Eingegangen am 29. Januar.)

Wenn man in derselben Weise, wie früher das Mesitylensulfamid oxydirt wurde¹⁾, das Pseudocumolsulfamid, $C_6H_2 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{CH_3} \cdot \overset{4}{CH_3} \cdot (SO_2 \cdot \overset{5}{NH_2})$ mit Chromsäuremischung oder in verdünnter, alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat erhitzt, so entsteht als erstes wesentliches Oxydationsprodukt die

Sulfaminxylylsäure, $C_6H_2 \cdot \overset{1}{CO_2H} \cdot \overset{2}{CH_3} \cdot \overset{4}{CH_3} \cdot (SO_2 \cdot \overset{5}{NH_2})$.

Diese Säure ist in Alkohol sehr leicht, in heissem Wasser schwer, in kaltem fast gar nicht löslich. Beim Erkalten der heissen, wässrigen Lösung krystallisirt sie sehr schön in oft mehrere Centimeter langen, feinen Nadeln. Schmp. 268° (corrig.).

Ihr Kaliumsalz krystallisirt sehr gut mit 1 Molekül Krystallwasser in derben, glasglänzenden, rhombischen Tafeln, so dass es sich trotz seiner Leichtlöslichkeit zur Reindarstellung der Säure eignet. Das Ammoniaksalz bildet kleine, zarte Nadeln. Das Baryumsalz scheidet sich nur schwierig aus seiner syrupdicken Lösung in undeutlich krystallisirten Massen mit anscheinend 2½ Molekülen Krystallwasser aus. Das Calciumsalz wurde nicht krystallisirt erhalten. Seine Lösung trocknet zu einer zähen, halbflüssigen Masse ein.

Durch Erhitzen der Sulfaminsäure mit concentrirter Salzsäure auf 210° wurde reine Xylylsäure erhalten (Schmp. 126.5°) neben etwas Metaxylo, welches durch weitere Spaltung derselben entstanden war.

Beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd entsteht aus der Sulfaminxylylsäure keine Oxysäure, sondern ebenfalls nur Xylylsäure, ebenso wie sich aus der Orthosulfaminmesitylensäure in der Kalischmelze nur Mesitylensäure bildet.

Sulfaminxylylidinsäure, $C_6H_2 \cdot \overset{1}{CO_2H} \cdot \overset{2}{CH_3} \cdot \overset{4}{CO_2H} \cdot (SO_2 \cdot \overset{5}{NH_2})$.

Die Sulfaminxylylsäure wurde als Kaliumsalz in heisser wässriger Lösung mittelst der doppelten Menge Kaliumpermanganat weiter oxydirt. Aus dem eingedampften Filtrate schied sich nach dem Uebersättigen mit Salzsäure nur ein kleiner nicht angegriffener Rest der Sulfaminxylylsäure ab. Um die entstandene Sulfaminxylylidinsäure zu isoliren, muss man die von jenem Rest getrennte Flüssigkeit zur

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 206, 167.

Trockne verdampfen, den Rückstand mit sehr überschüssiger, concentrirter Salzsäure anreiben und mit Aether ausschütteln. Zur Reinigung wurde die Säure schliesslich in ihr Baryumsalz übergeführt und aus diesem wieder abgeschieden.

Das Resultat einer Titrirung der getrockneten Säure mit Normalnatron stimmte fast genau auf die Formel der Sulfaminxylylidinsäure, so dass eine nach verschiedenen Analogien zu erwartende Anhydrosäure nicht vorzuliegen scheint.

Die Sulfaminxylylidinsäure wird selbst von kaltem Wasser ziemlich reichlich gelöst. Beim Erkalten der heiss gesättigten, wässrigen Lösung scheidet sie sich in kleinen Nadeln, beim freiwilligen Verdunsten in etwas grösseren Prismen aus. In Alkohol und Aether ist sie äusserst leicht löslich und nicht daraus krystallisirbar. Sie schmilzt unter beginnender Zersetzung bei 295—300°.

Ihr Baryumsalz, $C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot (CO_2)_2Ba \cdot (SO_2 \cdot NH_2)$, scheidet sich beim Verdampfen seiner Lösung als wasserfreies, krystallinisches Pulver aus, welches sich in Wasser sehr schwer wieder löst. Beim freiwilligen Verdunsten wird das Salz mit $2\frac{1}{2}$ Molekülen Krystallwasser in kleinen, sternförmig vereinigten Prismen erhalten.

Die Fällungsreaktionen der Sulfaminxylylidinsäure gleichen denen der Sulfaminuvitinsäure.

Durch Erhitzen der Säure mit concentrirter Salzsäure auf 250° wurde reine Xylylidinsäure erhalten.

In der Kalischmelze entsteht die entsprechende Oxyxylylidinsäure.

Die Oxyxylylidinsäure, $C_6H_2 \cdot CO_2H \cdot \overset{1}{C}H_3 \cdot \overset{2}{C}O_2H \cdot \overset{4}{C}H_3 \cdot \overset{5}{O}H$, ist selbst in heissem Wasser sehr schwer löslich. Aus heissen, verdünnten Salzlösungen gefällt, bildet sie ein aus sehr kleinen Nadeln bestehendes krystallinisches Pulver. Alkohol und Aether lösen die Säure sehr leicht. Aus sehr verdünntem Weingeist krystallisirt sie in mikroskopischen, derben Prismen. Sie schmilzt bei schnellem Erhitzen im Capillarrohr unter starker Zersetzung bei etwa 285—290° und scheint allmählich schon unterhalb dieser Temperatur vollständig in Kohlensäure und Parakresol zu zerfallen. Ihr Baryumsalz lieferte bei der Destillation mit Kalk ein Kresol, welches auf Zusatz einer Spur krystallisirten Parakresols fast vollständig erstarrte.

Das normale Kaliumsalz ist sehr leicht löslich und nicht krystallisirbar. Aus der mässig concentrirten Lösung desselben scheidet Essigsäure ein saures Kaliumsalz als körnig krystallinischen Niederschlag ab.

Mit Eisenchlorid färbt sich die Lösung der freien Oxyxylylidinsäure oder ihrer Salze sehr intensiv dunkelroth. Das Zinksalz ist, wie die Zinksalze der Oxyuvitinsäuren, in der Kälte leicht, in der Hitze sehr schwer löslich. Auch in ihren Fällungsreaktionen mit den Salzen

anderer Metalle ist die Oxyxylylidinsäure den Oxyuvitinsäuren sehr ähnlich.

Zur weiteren Oxydation der Sulfaminxylylidinsäure wurde diese als Kaliumsalz in mässig verdünnter Lösung mit der $2\frac{1}{4}$ -fachen Menge Kaliumpermanganat mehrere Tage lang im Wasserbade erhitzt. Die durch Alkoholzusatz vollends entfärbte und vom Manganniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit, in welcher auch nach dem Einengen durch Säuren kein Niederschlag mehr entstand, wurde mit Essigsäure schwach übersättigt und mit neutralem, essigsaurem Blei ausgefällt. Es entstand ein anfangs flockiger, unter der warmen Flüssigkeit bald dichter und undeutlich krystallinisch werdender Niederschlag. Eine zweite, geringere Fällung wurde aus dem Filtrat durch basisch essigsaures Blei erhalten. Die Bleiniederschläge wurden sehr sorgfältig gewaschen, in Wasser suspendirt und durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Es zeigte sich, dass beide Bleiniederschläge dieselben Säuren enthielten, nämlich Sulfamintrimellithsäure und Sulfotrimellithsäure. Von diesen Säuren wird auf dem angegebenen Wege nur die estere im freien Zustande, die Sulfotrimellithsäure hingegen als dreifach saures Kaliumsalz erhalten.

Dieses Salz $C_9H_5SO_9K$ (vermuthlich $C_6H_2(CO_2)_3 \cdot SO_3K$) scheidet sich aus der vom Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit nach dem Eindampfen in derben, kurzen, durchsichtigen Prismen aus, welche drei Moleküle Krystallwasser enthalten. Sie lassen sich von einer kleinen Menge eines schwerer löslichen, in mikroskopischen Nadeln krystallisirenden sauren Kaliumsalzes (anscheinend desjenigen der Sulfoxylylidinsäure) durch Zerreiben, Lösen in wenig kaltem Wasser und wiederholte Krystallisation leicht vollständig trennen. In kaltem Wasser ist das Salz nur mässig leicht löslich. Seine Bildung aus den auch durch sehr anhaltendes Waschen nicht kalifrei zu erhaltenden Bleiniederschlägen macht es wahrscheinlich, dass diese Niederschläge die Sulfotrimellithsäure als Bleikaliumdoppelsalz enthalten.

Die Mutterlauge von dem sauren, sulfotrimellithsauren Kalium enthält die freie Sulfamintrimellithsäure. Ihre von den letzten Kaliumsalzkrystallen befreite Lösung giebt beim Eindampfen eine syrupdicke Flüssigkeit, welche nur schwierig und erst nach längerer Zeit sich in eine feste, warzige, undeutlich krystallinische Masse verwandelt.

Bei gelindem Schmelzen der Sulfaminsäure oder des sulfotrimellithsauren Kaliums mit Kaliumhydroxyd entsteht die



Sie ist schon in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich und namentlich in heissem noch leichter als die Oxytrimesinsäure. Durch viel Aether lässt sie sich aus ihrer wässrigen Lösung ausschütteln. In

Alkohol löst sie sich äusserst leicht. Beim Verdunsten der weingeistigen Lösung scheidet sie sich in grossen, derben, durchsichtigen Krystallen ab. Beim Erkalten der heiss gesättigten, wässrigen Lösung krystallisirt sie in kleineren, meistens sternförmig gruppirten, glasglänzenden Prismen. Die Krystalle enthalten, wie die der Oxytrimesinsäure, 2 Moleküle Krystallwasser.

Die entwässerte Säure schmilzt unter Zersetzung bei 240—245°. Mit Eisenchlorid färbt sich ihre Lösung intensiv dunkel braunroth. Das normale Baryumsalz, $(C_9H_3O_7)_2Ba_3 + 5H_2O$, wurde durch Kochen der freien Säure mit kohlensaurem Baryum und viel Wasser erhalten. Nach mässigem Eindampfen des stets schwach sauer reagierenden Filtrats scheidet sich das Salz in sehr kleinen, derben, durchsichtigen Prismen ab, welche, einmal ausgeschieden, in Wasser äusserst schwer löslich sind.

Die Lösung des entsprechenden Ammoniaksalzes giebt mit salpetersaurem Silber einen voluminösen, fast amorphen, auch in heissem Wasser sehr wenig löslichen Niederschlag, mit schwefelsaurem Kupfer einen grasgrünen, amorphen Niederschlag, der sich in viel warmem Wasser löst und damit gekocht ein gelbgrünes basisches Salz liefert, mit salpetersaurem Blei eine amorphe, flockige, ganz unlösliche Fällung. Zinksalze fällen nicht.

Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 230—240° wurde die Oxytrimellithsäure in Kohlensäure und Metaoxybenzoësäure gespalten. Bei der Destillation mit Kalk lieferte sie reines Phenol.

41. Oscar Jacobsen und H. Ledderboge: Ueber die Amidometaxylolsulfonsäure 1, 3, 4, 6.

[Mittheilung aus dem chem. Univ.-Laborat. zu Rostock.]

(Eingegangen am 29. Januar.)

In der Absicht, die in dem käuflichen Xylidin enthaltenen Basen in Form ihrer Sulfonsäuren von einander zu trennen, haben wir Xylidin aus zwei verschiedenen Bezugsquellen der Behandlung mit Schwefelsäure unterworfen. Wir erhielten dabei im Wesentlichen nur eine einzige Amidoxylolsulfonsäure, und diese erwies sich als vom 1, 3, 4 Metaxylidin abstammend. Eine zweite Amidoxylolsulfonsäure, die sich durch ihr weniger leicht lösliches und besser krystallisirendes Baryumsalz von der ersteren unterschied, konnte in dem einen Falle nachgewiesen, aber wegen ihrer zu geringen Menge nicht näher untersucht werden.

Die fast ausschliesslich erhaltene Säure ist zweifellos identisch mit derjenigen, welche schon Deumelandt¹⁾ aus rohem Xylidin (aus Nitroxylol vom Siedepunkt 240°) gewonnen hat.

Dieselbe Säure erhielten wir aus völlig reinem 1, 3, 4 Metaxylidin, und zwar entstanden unter den eingehaltenen Bedingungen durchaus keine Isomere neben derselben.

Endlich stellten wir aus der Nitrometaxylolsulfonsäure 1, 3, 4, 6²⁾ durch Reduktion mittelst Schwefelwasserstoff eine Amidosäure dar, die sich bei minutiöser Vergleichung als ebenfalls identisch mit der aus Xylidin gewonnenen erwies. Damit ist auch für die letztere die Stellung 1, 3, 4, 6 nachgewiesen.

Darstellung. Käufliches Xylidin wird allmählich in das 1½fache Volumen schwach rauchender Schwefelsäure eingegossen, die heiss gewordene Flüssigkeit noch zwei Stunden lang auf 140—150° erhalten und nach dem Abkühlen mit so viel Eiswasser oder Schnee versetzt, dass ein dünner Brei entsteht. Die ausgepresste Amidoxylolsulfonsäure knetet man mit der nöthigen Menge kohlensaurem Baryum zusammen, bringt das Baryumsalz durch heisses Wasser in Lösung und zersetzt es durch schwefelsaures Kalium. Das ausgezeichnet schön krystallisirende Kaliumsalz lässt sich durch Umkrystallisiren leicht völlig rein erhalten.

Die daraus gefällte freie Säure bildet ein farbloses, krystallinisches Pulver. Aus heisser, wässriger Lösung krystallisirt sie in ziemlich langen, flachen, rechtwinklig abgeschnittenen Prismen. Sie enthält kein Krystallwasser. Bei 0° löst sie sich in 362.3 Theilen, bei 100° in 136.3 Theilen Wasser. Beim Erhitzen verkohlt sie, ohne vorher zu schmelzen.

Kaliumsalz, $C_8H_8 \cdot NH_2 \cdot SO_3K + H_2O$. Sehr grosse, harte, durchsichtige, rhombische Tafeln. Leicht löslich.

Das Natriumsalz, $C_8H_8 \cdot NH_2 \cdot SO_3Na + H_2O$, krystallisirt ebenfalls sehr gut in ähnlichen grossen, rhombischen Tafeln.

Das Baryumsalz, $(C_8H_8 \cdot NH_2 \cdot SO_3)_2Ba + H_2O$, bildet äusserst leicht lösliche, aus mikroskopischen Nadeln bestehende Warzen. Das lufttrockene Salz enthielt 3.9—4.4 pCt. Wasser. (Berechnet: 3.2 pCt.)

Azoxyloldisulfonsäure, $(C_6H_2 \cdot CH_3^1 \cdot CH_3^3 \cdot SO_3H \cdot N^6)_2$.

Eine Lösung des amidoxylolsulfonsauren Kaliums wird schon in der Kälte durch eine verdünnte Lösung von übermangansaurem Kalium augenblicklich oxydirt. Die erhitzte und heiss filtrirte, goldgelbe Flüssigkeit scheidet beim Erkalten oder nach dem Verdampfen das

¹⁾ Zeitschr. f. Chem. 1866, S. 22.

²⁾ Diese Berichte XIII, 1558.

azoxyldisulfonsaure Kalium, $(C_8H_8NSO_3K)_2 + 4H_2O$, in gelbrothen, rhombischen oder länglich sechseckigen Blättchen ab, die zu einer dem Jodoform ähnlichen blättrigen Masse zusammentrocknen. Sie sind in der Kälte schwer löslich.

Die warme concentrirte Lösung des Salzes wird durch einen grossen Ueberschuss von Salzsäure oder Schwefelsäure krystallinisch gefällt. Der goldgelbe, dem Musivgold ähnliche Niederschlag ist nicht die freie Säure, sondern das saure Kaliumsalz, $(C_8H_8NSO_3)_2KH + 4H_2O$. Es bildet mikroskopische, flache Prismen. Aus verdünnter wässriger Lösung krystallisirt es sehr gut in langen, flachen Nadeln. In verdünnten Mineralsäuren ist es sehr schwer löslich, in reinem Wasser aber leichter als das neutrale Salz. Die gesättigte wässrige Lösung giebt mit Chlorkalium eine Fällung von neutralem Salz.

Mit Ausnahme der Alkalisalze sind die normalen Salze der Azoxyldisulfonsäure selbst in der Hitze sehr schwer lösliche, in der Kälte meistens fast unlösliche gelbe Niederschläge.

Das Baryumsalz besteht aus feinen Nadeln, das Strontiumsalz aus rhombischen, das noch schwerer lösliche Calciumsalz aus sechseckigen Blättchen. Das Magnesiumsalz ist selbst in siedendem Wasser fast unlöslich und nur undeutlich krystallinisch, das Mangansalz körnig krystallinisch. Das Silbersalz krystallisirt sehr gut in langen, gelben Nadeln. Das Bleisalz bildet kleine Prismen. Das Kupfersalz ist ein grünlich gelber, aus flimmernden Blättchen bestehender Niederschlag. Die Eisensalze werden ebenfalls als gelbe, krystallinische Fällungen erhalten.

Aus dem Baryumsalz wurde durch Schwefelsäure die freie Azoxyldisulfonsäure gewonnen. Sie ist leicht löslich in Wasser, schwer in verdünnten Mineralsäuren. Aus wässriger Lösung krystallisirt sie als eine weiche, aus gelbrothen Blättchen bestehende Masse.

Durch Erhitzen mit salzsaurer Zinnchlorürlösung wird die Azoxyldisulfonsäure nicht in eine Hydrazoverbindung, sondern wieder in die Amidoxylsulfonsäure übergeführt.

42. G. Salomon: Ueber das Paraxanthin, einen neuen Bestandtheil des normalen menschlichen Harns.

(Eingegangen am 30. Januar.)

Vor einiger Zeit habe ich bei einer Darstellung der Xanthinkörper des normalen menschlichen Harns eine neue Verbindung aufgefunden, der ich mit Rücksicht auf ihre nahe Verwandtschaft mit den bisher bekannten Gliedern der Xanthingruppe den Namen »Paraxanthin« beigelegt habe. In den Sitzungsberichten der Berliner physiologischen Gesellschaft (Arch. f. Physiologie von E. du Bois-Reymond, Jahr-

gang 1882, Sitzung vom 30. Juni) habe ich eine Beschreibung der Reaktionen dieses Körpers und seiner Krystallform gegeben. Seitdem habe ich mir durch eine nochmalige Darstellung soviel Material verschafft, dass ich in der Lage bin, meine damaligen Mittheilungen durch einige analytische Daten zu vervollständigen.

Ich verarbeitete im Ganzen 1200 L Harn, nämlich 500 L von gesunden Individuen und späterhin 700 L von Patienten einer inneren Abtheilung des Charitékrankenhauses. Die Aufsammlung geschah in grossen Glasgefässen, die täglich gewechselt wurden und zur Verhütung der ammoniakalischen Gährung etwas Salpetersäure enthielten. Zur Gewinnung der Xanthinkörper diente das Verfahren von E. Salkowski (vgl. Salkowski und Leube: »Die Lehre vom Harn«, Th. I, S. 105); einige unwesentliche Modifikationen, wie besonders der Ersatz der Filtration durch die Decantation, erwiesen sich bei dem grossen Massstab der Darstellung als zweckmässig. Der Harn wurde ohne vorheriges Eindampfen in Portionen von 25 — 50 L ammoniakalisch gemacht, nach 24 Stunden vom Phosphatniederschlag abdecantirt, die abgeheberte Flüssigkeit mit salpetersaurem Silber (0,5 — 0,6 g pro L) gefällt, der grauweisse Niederschlag durch Decantiren mit grossen Wassermassen so lange gewaschen, bis nur noch schwache Chlorreaktion vorhanden war und schliesslich die dünnschlammige Masse ohne vorheriges Filtriren mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Vom Schwefelsilber wurde abdecantirt, durch Decantiren gewaschen, die vereinigten Flüssigkeiten auf freiem Feuer eingedampft, bis sich die Harnsäure in dicken, weisslichen Krystallkrusten reichlich ausschied. Alsdann wurde filtrirt, das Filtrat etwas verdünnt und durch reichlichen Zusatz von Ammoniak der Rest der Harnsäure ausgefällt. Nach 1—2 tägigem Stehen wurde vom harnsauren Ammoniak abfiltrirt, auf's Neue mit salpetersaurem Silber gefällt, der Niederschlag auf's Filter gebracht und nach Neubauer in heisser Salpetersäure von 1.1 spezifischem Gewicht gelöst. Nach 24 Stunden wurde vom salpetersauren Hypoxanthinsilber abfiltrirt, das Filtrat mit Ammoniak gefällt und der (nach bisheriger Ansicht nur aus Xanthinsilber bestehende) Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Filtrat vom Schwefelsilber wurde durch Zusatz von Ammoniak von Phosphatresten und kleinen Mengen oxalsauren Kalks befreit, im Becherglase auf dem Sandbade mässig eingedampft, bis das schwer lösliche Xanthin sich ausschied, von letzterem abfiltrirt und das Filtrat im Bechergläschen bis zur beginnenden Krystallisation eingeengt.

Auf diesem Wege erhielt ich das Paraxanthin in farblosen, glasglänzenden Krystallen, meist 6seitigen Tafeln, die in Büscheln und Rosetten angeordnet waren; die Gesamtausbeute betrug nicht mehr als 1—1.2 g. Durch Umkrystallisiren, nochmaliges Ueberführen in die Silberverbindung u. s. w. bekam ich isolirte Krystalle von 3 — 4 mm

Länge und Breite und einem Gewicht von 2 — 4 cg. Liess ich das Paraxanthin aus concentrirteren Lösungen rasch ausfallen, so erschien es in mikroskopischen, aber ebenfalls vollkommen charakteristischen Formen. Ganz concentrirte Lösungen erstarrten zu einem Brei langer, farbloser, durcheinandergewirrter Nadeln, der nach dem Trocknen den Seidenglanz des reinen Tyrosins zeigte. Nachfolgender Bericht, den ich der Güte des Hrn. Dr. Arzruni, Custos am mineralogischen Museum, verdanke, giebt über das krystallographische Verhalten des Paraxanthins Auskunft.

»Die Krystalle des Paraxanthins sind im reinen Zustande wasserhell und erreichen bis 4 mm Grösse. Krystalssystem: monosymmetrisch. Der Habitus ist entweder tafelartig nach einer Querfläche, die als Basis (001) angenommen wurde, und die Krystalle zeigen dann die Combination (001), (110), (100), oder es fehlt das letztere Flächenpaar und es entsteht ein würfelförmlicher Habitus, da (001) und (110) gleich sind. — Da die erwähnten Formen die einzigen sind, die es zu beobachten gelang, so konnten die geometrischen Constanten nicht vollständig ermittelt werden. Die Glätte und der Glanz der Flächen gestatteten ziemlich genaue Messungen.

	Gemessen	Berechnet
100 . 110	*46° 32'	—
110 . 110	86° 51½'	86° 56'
110 . 001	86° 59½'	86° 59¼'
100 . 001	*85° 37'	—

Aus den mit * bezeichneten und der Rechnung zu Grunde gelegten Werthen folgt das Axenverhältniss:

$$a : b : c = 1.058 : 1 : ?$$

und

$$\beta = 85^\circ 37'.$$

Für die Diagnose der Krystalle, die ja in den meisten Fällen als dünne Blättchen auftreten, deren Flächenwinkel nicht gemessen werden können, sei noch erwähnt, dass zwei Prismenflächen auf der Basis ebene Winkel von 93° 14' an der Symmetrieaxe resp. 86° 46' an der Symmetrieebene mit einander einschliessen, so dass dieselben direkt unter dem Mikroskop gemessen werden können.

Die optische Axenebene fällt in die Symmetrieebene. Am Rande des Gesichtsfeldes ist eine Axe sichtbar. Zur Bestimmung der Grösse des Axenwinkels eignete sich das Material nicht.

Das Paraxanthin ist stickstoffhaltig. Mit alkalischer Bleilösung gekocht bildet es kein Schwefelblei. Krystallwasser enthält es nicht. Sein Schmelzpunkt liegt sehr hoch, jedenfalls über 250°; beim Abkühlen erstarrt es zu einer glasigen Krystallmasse, die die hauptsächlichsten Reaktionen der nicht erhitzten Substanz in unveränderter Weise zeigt. Stärker erhitzt entwickelt es weisliche Dämpfe von deutlichem

Isonitrilgeruch, schwärzt sich dann und verbrennt ohne Rückstand. Die gewöhnliche Xanthinprobe mit Salpetersäure und Natronlauge ergibt selbst auf freiem Feuer und bei Anwendung rauchender Salpetersäure nur eine schwache Gelbfärbung; dagegen erhält man bei der Weidel'schen Reaktion (Eindampfen mit Chlorwasser und einer Spur Salpetersäure, Hineinbringen in eine Ammoniakatmosphäre) eine schön, rosenrothe Färbung.

In kaltem Wasser löst sich das Paraxanthin schwer (wiewohl leichter als Xanthin), weit besser in heissem; die Lösungen reagiren neutral. In Alkohol und in Aether ist es unlöslich. Mit salpetersaurem Silber giebt es sowohl in salpetersaurer wie in ammoniakalischer Lösung eine bald flockige, bald gelatinöse Fällung. Concentrirte Lösungen verwandeln sich beim Zusatz des Silbers in eine klare, feste Gallerte. Löst man diese Niederschläge in warmer Salpetersäure, so scheiden sich beim Erkalten weisse, seidenglänzende Krystallbüschel von salpetersaurem Paraxanthinsilber aus, aus denen man durch Zerlegen mit Schwefelwasserstoff das Paraxanthin wiedergewinnen kann. Ammoniak, Salzsäure, Salpetersäure lösen das Paraxanthin auf. Pikrinsäure erzeugt in der salzsauren Lösung einen reichlichen, aus dicht verfilzten, gelben Krystallfittern bestehenden Niederschlag.

Diese Reaktionen genügen, um die nahe Verwandtschaft des Paraxanthins mit den drei bisher bekannten Xanthinkörpern zu erweisen. Sein Verhalten bei der Xanthinprobe nähert es dem Hypoxanthin, das Ergebniss der Weidel'schen Reaktion dem Xanthin¹⁾, während es die Fällbarkeit durch Pikrinsäure mit dem Guanin gemeinsam hat. Von allen dreien aber unterscheidet es sich durch eine Reaktion mit Natron- oder Kalilauge. Während letztere Reagentien das Guanin, Xanthin und Hypoxanthin leicht lösen und in Lösung erhalten, erzeugen sie in concentrirten Paraxanthinlösungen Niederschläge, die aus langen, glänzenden Krystallfittern bestehen. Dieselben zeigen sich unter dem Mikroskop als sehr zarte, rechteckige, schmälere und breitere, theils isolirte, theils in Büscheln gruppirte, häufig von longitudinalen Rissen durchsetzte Tafeln; zwischen ihnen verstreut findet man zuweilen eine geringe Anzahl sehr schön ausgebildeter, gleichseitiger, hexagonaler Tafeln, die ungemein an die Formen des Cystins erinnern. Diese Niederschläge lösen sich leicht bei Zusatz von ein wenig Wasser, noch leichter bei gleichzeitigem Anwärmen, fallen aber nach dem Erkalten sehr bald wieder aus. Reiben mit dem Glasstabe befördert ihre Bildung. Bringt man einen durchsichtigen Paraxanthinkrystall in ein

¹⁾ Ich finde ebenso wie Kossel (Zeitschrift f. physiol. Chem. Bd. VI, S. 426), dass die genannte Reaktion, die von Weidel dem Hypoxanthin zugeschrieben wird, nicht diesem, sondern dem Xanthin zukommt.

Tröpfchen concentrirter Natronlauge, so wird er sofort weiss und undurchsichtig. Unter dem Mikroskop sieht man ihn rissig werden und sehr allmählich in Lösung gehen, während gleichzeitig die Blättchen der Natronverbindung am Rande des Tropfens in Büscheln anschliessen oder auch wohl den schwindenden Paraxanthinkrystall selbst überziehen. Durch Auflösen der Natronverbindung in wenig Wasser und Neutralisiren mittelst Salzsäure oder einer starken, organischen Säure, z. B. Essigsäure oder Milchsäure, kann man das Paraxanthin in den bekannten Krystallformen wieder erhalten.

Zu erwähnen ist noch, dass das Paraxanthin gleich den vorher erwähnten Xanthinkörpern gefällt wird durch Phosphorwolframsäure, durch essigsaureres Kupferoxyd, durch Bleiessig und Ammoniak; Sublimat und salpetersaures Quecksilberoxyd erzeugen dagegen keine Fällung.

Die Analysen haben zu folgenden Resultaten geführt:

0.2060 Paraxanthin gaben 0.3524 CO_2 = 46.65 pCt. C und 0.0914 H_2O = 4.92 pCt. H.

0.1854 Paraxanthin gaben 0.3168 CO_2 = 46.60 pCt. C und 0.0840 H_2O = 5.03 pCt. H.

0.0580 Paraxanthin gaben nach Dumas 15.6 ccm Stickstoff bei 16° und 764 mm Druck (= 31.64 pCt. N).

0.1082 Paraxanthin gaben nach Dumas 29.0 ccm Stickstoff bei 14.2° und 766.5 mm Druck (= 31.72 pCt. N).

Zur Darstellung einer salzsauren Verbindung wurde Paraxanthin in verdünnter Salzsäure gelöst und zur Krystallisation stehen gelassen. Es bildeten sich grosse Krystalle, die nach längerem Stehen über Aetzkalk und Schwefelsäure mit Soda und Salpeter geschmolzen und der Chlorbestimmung nach Mohr unterworfen wurden. Es fanden sich jedoch nur Spuren von Chlor. Vielleicht war trotzdem eine salzsaure Verbindung gebildet worden, die sich aber nachträglich wieder zersetzt hatte.

Die oben mitgetheilten Zahlen ergeben keine einfache Formel, die eine unmittelbare Einreihung in die Gruppe des Xanthins, Hypoxanthins und Guanins zuliesse. Sie stimmen annähernd zu der Formel $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_9\text{O}_4$.

	Berechnet	Gefunden
C_{15}	46.51	46.62 pCt.
H_{17}	4.40	4.97 >
N_9	32.55	31.70 >
O_4	14.54	— >

Fortgesetzte Untersuchungen müssen lehren, inwieweit diese Formel der Wahrheit entspricht.

Zur Gewinnung neuen Materials sehe ich mich vorläufig auf den Harn angewiesen, da die Verarbeitung anderer an Xanthinkörpern

reicherer Rohstoffe (Guano, Hefe) bisher kein Paraxanthin ergeben hat. Die Untersuchung der immerhin berechtigten Frage, ob das Paraxanthin im Harn präformirt vorhanden ist oder erst in Folge des Darstellungsverfahrens gebildet wird, behalte ich mir vor.

Die obigen Untersuchungen sind im chemischen Laboratorium des Berliner pathologischen Instituts ausgeführt worden. Meinem verehrten Freunde, Hrn. Prof. E. Salkowski, bin ich für manchen werthvollen Rath zu Dank verpflichtet.

43. V. Wartha: Zur Bestimmung der schwefeligen Säure im Wein.

(Eingegangen am 31. Januar.)

In den vorjährigen Berichten S. 438 führte Hr. Dr. Leo Liebermann, Professor an der Thierarzneischule in Budapest, an, dass die von mir empfohlene Methode zum Nachweis der schwefeligen Säure im Wein, welche bekanntlich darin besteht, dass das Weindestillat mit Silbernitratlösung versetzt wird, und man aus einem weissen, in Salpetersäure löslichen Niederschlag auf das Vorhandensein von schwefeliger Säure schliesst, unbrauchbar ist, weil »im Destillat sehr vieler Weine und nach meiner (:Liebermann's:) Erfahrung gerade der besseren Sorten noch andere Körper sind, welche mit Silbernitrat einen, auf Zusatz von Salpetersäure verschwindenden weissen Niederschlag geben«. Weiter unten sagt Hr. Liebermann, dass es ihm gelungen sei, im Weindestillate die Ameisensäure nachzuweisen, und führt an, dass viele fette Säuren, z. B. Ameisensäure, Buttersäure und Valeriansäure, namentlich in alkoholischer Flüssigkeit mit Silbernitrat weisse Niederschläge geben, ja selbst die Essigsäure giebt weisse Trübung in stark alkoholischer Lösung.

Nun frage ich, ob man aus dem oben Angeführten die freien fetten Säuren oder ihre Ammonsalze zu verstehen hat. Als ich in einer späteren Auseinandersetzung die völlige Unhaltbarkeit der Liebermann'schen Behauptung auf Grund experimenteller Versuche darlegte, trat Hr. Liebermann in No. 15 der vorjährigen Berichte S. 2554 mit einer ganz neuen Lehre auf, wonach nämlich die von ihm angedeutete Silberreaktion »allerdings nicht bei ganz freien Säuren stattfindet«. Er überzeugte sich wiederholt davon, dass im Destillat sehr vieler Weine mitunter ganz beträchtliche Mengen von Ammoniak enthalten seien, und beruft sich bei dieser Gelegenheit auf eine Arbeit E. Ludwig's¹⁾, wonach derselbe im

¹⁾ Wiener Acad. Ber. LVI, 287.

Wein⁶ das Trimethylamin entdeckt und es für einen constanten Bestandtheil des Weines⁷ erklärt habe.

Hätte Hr. Dr. Liebermann sich die Mühe genommen, E. Ludwig's Arbeit zu lesen, so würde er sich davon überzeugt haben, dass Ludwig erst nach dem Abdestilliren des Alkohols und bei der Behandlung des Phlegma mit ausgekochter Natronlauge ein alkalisches, Trimethylamin enthaltendes Destillat erhielt, wie denn überhaupt alle stickstoffhaltigen Pflanzensäfte, so z. B. der Rübensaft mit starken Alkalien, mit Aetzkalk destillirt, dieselbe Erscheinung gewähren.

Kann man nach alledem die Behauptung Liebermann's, dass im Weindestillate die Ammonsalze von Kohlensäure, Ameisensäure, Essigsäure und anderer flüchtiger Säuren enthalten seien, ernst nehmen?

Nach alledem weise ich abermals die Behauptung Liebermann's zurück, mit dem Bemerken, dass dies hier zum letzten Male geschieht, insolange Hr. Liebermann seine Behauptungen nicht mit positiven Daten zu belegen im Stande ist, denn ich kämpfe nicht gegen Sophismen.

Und nun noch ein Wort bezüglich des von Hrn. Liebermann citirten B. Haas'schen Versuches, wonach ein angeblich von schwefeliger Säure freier Wein dennoch die Silberreaktion gab.

Ich war weit davon entfernt, die Haas'sche Beobachtung zu ignoriren, ich war vielmehr bestrebt, sofort nach Kenntnissnahme derselben mir eine Quantität des betreffenden Weines zu verschaffen. Hr. Dr. L. Rösler, Vorsteher des önologischen Instituts in Klosterneuburg hat mit dankenswerther Bereitwilligkeit meinem Ersuchen entsprochen und eine Probe des gewünschten Weines eingesandt.

Ich führte nun den folgenden Versuch aus:

Zuerst überzeugte ich mich davon, dass das Destillat in der That eine schwache Trübung mit Silbersolution erzeugte. Zu einer neuen Probe des Destillates wurden einige Tropfen chemisch reiner Kaliumpermanganatlösung zugesetzt und in der mit Salzsäure versetzten Flüssigkeit mit Baryumchlorid die Gegenwart der Schwefelsäure nachgewiesen. Die Trübung trat bei dieser Verdünnung erst nach einiger Zeit ein. Auch konnte die schwefelige Säure im Destillate mittelst der Jodsäurereaktion ganz unzweifelhaft nachgewiesen werden.

Wie nun diese geringe, aber entschieden nachweisbare Menge von schwefeliger Säure in den Wein gerathen ist, ob durch Schwefeln des Fasses allein, oder in anderer Art, ist mir unbekannt.

Ich habe mich an Hrn. Dr. Rösler mit der Bitte gewendet, die Versuche wiederholen zu wollen.

Budapest, 28. Januar 1883.

44. O. Rhoussopoulos: Einwirkung von Chinolin auf Chloroform und Jodoform.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DXI.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 22. Januar.)

Läset man Chinolin auf Chloroform einwirken, so findet keine Reaktion statt, selbst wenn man im zugeschmolzenen Rohr mehrere Tage bis auf 250° erhitzt. Erst wenn die Temperatur über 300° steigt, wirken die Körper, jedoch nur theilweise, auf einander ein; es bildet sich ein nicht krystallisirbares Chlorid, welches nach Entfernung des gleichzeitig entstandenen, chlorwasserstoffsäuren Chinolins und der intakt gebliebenen Komponenten, Fällung mit Natronhydrat, Lösung in Chlorwasserstoffsäure und Zusatz von Platinchlorid in ein ebenfalls noch nicht krystallisirbares Platinsalz verwandelt werden kann. Erst als obiges Platinsalz in Wasser suspendirt durch Schwefelwasserstoff zersetzt wurde, konnte es aus dem so regenerirten, in Alkohol löslichen Chlorid reiner erhalten werden, ohne indessen genügende Mengen zur weiteren Charakterisirung des Körpers zu liefern.

Ersetzt man dagegen das Chloroform durch Jodoform, so geht die Reaktion viel glatter von statten; man erhält bei gewöhnlicher Temperatur nach sehr kurzer Zeit einen schön krystallisirenden Körper; man verfährt dabei am besten folgendermaassen:

Eine dem Molekül entsprechende Menge Jodoform wird in Aether gelöst und mit einer drei Molekülen gleichkommenden, ebenfalls in Aether gelösten Menge Chinolins gemischt; schon in etwa einer Stunde sieht man schöne, grosse, farblose, durchsichtige Nadeln sich bilden, welche zwischen Filtrirpapier gepresst und vorthellhaft nochmal aus Aether umkrystallisirt ganz rein erhalten werden können. Sie sind löslich in Aether, Benzol, Essigäther, Ligroin u. s. w. Aus letzteren drei Lösungsmitteln krystallisiren sie in spitzen und dünnen, aus ersterem in derben Nadeln. Mit Alkohol behandelt, zerfällt der Körper in Chinolin und Jodoform. In kaltem Wasser, Säuren und Alkalien löst er sich nicht, erwärmt man aber, so schmilzt er unter Zersetzung in Chinolin und Jodoform. Mit Chlorsilber geschüttelt tauscht er sein Jod nicht gegen Chlor aus. Er schmilzt bei 65° und erstarrt noch nicht bei 20°, da er sich zum Theil schon zersetzt hat.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	A (direkt erhaltene Krystalle)	B (aus Aether umkrystallisirte)	Berechnet für $C_{28}H_{32}N_3J_3$
J	49.6	48.74	48.78 pCt.
H	—	3.16	2.82 »
C	—	42.94	43.02 »

Es liegt also ein Methantrichinoiljodhydrat, $\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_7\text{NJ})_3$, vor, welches sich besonders durch seine ausserordentlich schöne Krystallisationen auszeichnet und in fast theoretischen Mengen aus den Componenten entsteht.

Analoge Körper $\text{CH}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{J}]_3$ u. s. w. sind von A. W. Hofmann¹⁾ bei der Einwirkung von Triäthylphosphin auf Chloroform resp. Bromoform und Jodoform erhalten worden; sie unterscheiden sich aber von dem obigen durch eine viel grössere Beständigkeit, indem sie sich zu weiteren Umsetzungen verwenden liessen, z. B. durch Silberchlorid ihr Jod austauschten und durch Alkalien Basen ausschieden. Auch Hanhart und Hanemann²⁾ hatten geglaubt, aus Dimethylanilin und Chloroform eine analoge Verbindung erhalten zu haben, sind aber durch spätere Untersuchungen zu dem Schluss gekommen, dass nicht der Körper $\text{CH}[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}]_3$ resp. die Base $\text{CH}[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ (Formenyltridimethylanilin) vorlag, sondern die auch von Döbner³⁾ aus Dimethylanilin und Methyljodid dargestellte Verbindung, welcher die Formel $\text{CH}_2[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{J}]_2$ (Methylendidimethylanilinjodid) zukommt, und welche die gut krystallisirende Base $\text{CH}_2[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ liefert.

In einer früheren Notiz⁴⁾ über die Einwirkungsprodukte des Chinolins auf Monochloressigäther wurde angeführt, dass noch die Reaktion in der Wärme studirt und ausserdem untersucht werden sollte, ob die Zersetzung mit Natronhydrat auf dieselbe Weise wie mit Silberoxyd vor sich gehe. Was den ersten Versuch anbelangt, wurde er inzwischen resultatlos von Aimé Pictet⁵⁾ angestellt, so dass ich Abstand davon nehmen musste; auch der zweite Versuch lieferte kein fassbares Produkt, da die Zersetzung mit Alkali complex verläuft.

¹⁾ Jahrb. f. 1859, 377.

²⁾ Diese Berichte X, 1285 und XII, 680.

³⁾ Diese Berichte XII, 810.

⁴⁾ Diese Berichte XV, 2006.

⁵⁾ Diese Berichte XV, 2377, Ref. aus Compt. rend. 95, 300.

45. A. Ehrlich: Zur Kenntniss der Glycocolle, Glycocolläther und Oxäthylenharnstoffe der Toluyll- und Xylyll-Reihe.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DXII.]

(Eingegangen am 1. Februar.)

Das *p*-Toluyllglycocoll, sowie der *p*-Toluyllglycocolläther sind bereits vor mehreren Jahren von P. J. Meyer¹⁾ und Schwebel²⁾ beschrieben worden. Ich habe dieselben Verbindungen in der *m*-Reihe dargestellt und in diesen Berichten (XV, 2011) Mittheilung darüber gemacht. Das *o*-Toluyllglycocoll ist von G. Staats³⁾ und J. Cosack⁴⁾ bearbeitet und die Resultate vor zwei Jahren veröffentlicht worden. Da jedoch die Mittheilungen der Letztgenannten sowohl in Bezug auf die Darstellungsweise, als auch besonders hinsichtlich des Schmelzpunktes (149 bis 150° resp. 143°) wesentlich von einander abweichen, so schien es von Interesse, die Darstellung dieses Körpers zu wiederholen. Ich brachte nun, wie Staats und Cosack, 2 Mol. Toluidin und 1 Mol. Chloressigsäure in ätherischer Lösung zusammen, dampfte den Aether ab und kochte den Rückstand mit wenig Wasser ungefähr 20—25 Minuten nach welcher Zeit eine deutliche Salzsäurebildung eintrat, und die Reaction beendet war. — Eine rothe Färbung (Staats) war trotz längeren Erhitzens nicht zu bemerken, und rührte dieselbe wahrscheinlich von einer Verunreinigung des Ausgangsproductes her. — Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol erhielt ich das *o*-Toluyllglycocoll in weissen, spieförmigen Krystallen, deren Schmelzpunkt, wie Staats angiebt, bei 150° liegt.

Den *o*-Toluyllglycocolläther versuchte ich nach derselben Methode darzustellen, welche ich in der *m*-Reihe mit gutem Erfolg angewandt habe. Ich erwärmte 2 Mol. *o*-Toluidin mit 1 Mol. Chloressigsäureäther ungefähr 15 Minuten, bis eine deutliche Salzsäurebildung nachgewiesen war. Die Flüssigkeit erstarrte beim Abkühlen zu einer krystallinischen Masse, welche in Alkohol gelöst wurde und auf Zusatz von Wasser ein Oel ausfallen liess, das selbst bei sehr niedriger Temperatur (— 10° C.) nicht erstarrte. Um den etwaigen Ueberschuss von Chloressigsäureäther zu entfernen, wurde durch die ölige Flüssigkeit geraume Zeit Wasserdampf geleitet, das rückständige Oel mit Aether aufgenommen und destillirt. Ich erhielt ein wasserhelles Liquidum, das bei 275—278° siedete und in einen festen Zustand sich nicht überführen liess. Von einer Analyse musste wegen der geringen Ausbeute Ab-

¹⁾ Diese Berichte VIII, 1158.

²⁾ Diese Berichte X, 2046.

³⁾ Diese Berichte XIII, 137.

⁴⁾ Diese Berichte XIII, 1091.

stand genommen werden; doch ist die Wahrscheinlichkeit, dass der *o*-Toluyglycocolläther in der Flüssigkeit enthalten war, nicht ausgeschlossen, denn bei längerem Erhitzen des Gemisches von 2 Mol. Toluidin und 1 Mol. Chloressigsäure erhielt ich, wie weiter ausgeführt wird, das Amid der Glycollsäure. Das genannte Gemisch wurde nämlich in einem Kölbchen am Rückflusskühler ungefähr 30 Minuten erhitzt, bis eine kleine Probe auf dem Uhrglase sich in Salzsäure nicht mehr vollständig löste. Darauf wurde der krystallinische Kolbeninhalt mit Salzsäure erwärmt und in kaltes Wasser gegossen. Als bald schied sich eine krystallinische Masse aus, deren Reinigung einige Schwierigkeiten verursacht. Man verfährt am besten derart, dass man die abfiltrirten Krystalle nach dem Auswaschen mit Wasser trocknet, in wenig Alkohol löst und falls keine Ausscheidung stattfindet, die Lösung mit concentrirter Salzsäure versetzt. Dieses Lösen und Ausfällen mit concentrirter Salzsäure wird zwei- bis dreimal wiederholt, alsdann der krystallinische Niederschlag in Alkohol gelöst und die Lösung mit Wasser verdünnt. Aus der milchigen Flüssigkeit scheiden sich nach kurzem Stehen in der Kälte prachtvolle, speerförmige Krystalle aus, welche bei 91–92° schmelzen, sich leicht in Alkohol und Aether lösen, dagegen in Salzsäure, in heissem und kaltem Wasser unlöslich sind. Die Analyse zeigte, dass sich *o*-Toluyglycocolltoluidid oder Ditoluyloxäthylenharnstoff gebildet hat, von der Formel:



	Theorie	Gefunden
C	75.59	75.30 pCt.
H	7.08	7.14 »
N	11.02	11.48 »

Die diesem Körper entsprechende Phenylverbindung (Anilidoacetylanilid) ist bereits von Wischin und Wilm¹⁾ durch Erhitzen von 1 Mol. Chloressigsäure mit etwa 4 Mol. Anilin in zugeschmolzenen Röhren und von P. J. Meyer²⁾ durch Zusammenschmelzen von 1 Mol. Monochloracetamid mit 2 Mol. Anilin erhalten worden.

Xylylglycocoll.

Bringt man 2 Mol. α -*m*-Xylydin mit 1 Mol. Chloressigsäure in ätherischer Lösung zusammen, so erstarrt das Gemisch sofort zu einem Krystallbrei. Das Produkt, welches chloressigsäures und freies Toluidin enthält, wird auf dem Wasserbade vom Aether befreit, mit wenig

¹⁾ Zeitschrift für Chemie XI, 74.

²⁾ Meyer, Inaugural-Dissertation. Berlin 1877, S. 71.

warmen Wasser gelöst und auf dem Sandbade gekocht. Durch den Rückflusskühler giesst man vorsichtig Wasser hinzu, bis alles Xylidin gelöst, und wenn man nach etwa 30 Minuten eine deutliche Salzsäurebildung wahrnimmt, so ist die Glycocollbildung beendet. Aus der heiss filtrirten Lösung scheiden sich schon in der Wärme reichliche Mengen von Krystallen aus, die abfiltrirt, mit viel kaltem Wasser gewaschen und aus wenig verdünntem Alkohol umkrystallisirt, in Form wasserheller, flacher, schiefabgestumpfter Prismen erhalten werden, deren Schmelzpunkt bei 132—134° liegt. Sie sind leicht löslich in Alkohol, Aether, Salzsäure und Eisessig, dagegen unlöslich in kaltem und heissem Wasser. Die Analyse des *α-m*-Xylylglycocolls, $C_{10}H_{13}NO_2$, ergab folgende Werthe:

	Theorie	Gefunden
C	67.03	66.83 pCt.
H	7.26	7.56 »
N	7.82	7.90 »

Um *α-m*-Xylylglycocolläther zu erhalten, erwärmte ich 2 Mol. Xylidin mit 1 Mol. Chloressigsäureäther, bis eine deutliche Salzsäurebildung sich nachweisen liess, was nach circa 15 Minuten der Fall war. Das krystallinische Produkt wurde mit Alkohol aufgenommen und mit Wasser versetzt. Es schied sich, ähnlich wie beim *o*-Toluidin, ein Öl aus, das mit Aether aufgenommen, selbst in der Kälte nicht krystallisirte.

Viel leichter erhält man dagegen das Xylylglycocollxylidid (Dixylyloxäthylenharnstoff), wenn man das Gemisch von 2 Mol. Xylidin und 1 Mol. Chloressigsäureäther ungefähr eine halbe Stunde erhitzt. Die nach gelindem Erwärmen entstehende Krystallmasse schmilzt allmählich und ist in Salzsäure nicht mehr völlig löslich. Die Schmelze wird mit Salzsäure erwärmt und in kaltes Wasser gegossen, aus welchem sich gelbliche Flocken abscheiden. Nach zwei- bis dreimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man den Körper in derben, glänzenden, farblosen Nadeln, die bei 128° schmelzen und sich in Aether, Alkohol und Eisessig lösen, dagegen nicht in Salzsäure, in kaltem und heissem Wasser. Die Analyse bestätigte die Bildung des Xylylglycocollxylidid (Dixylyloxäthylenharnstoff):



	Theorie	Gefunden
C	76.59	76.08 pCt.
H	7.80	7.90 »
N	9.92	10.24 »

46. G. Meyer: Ueber Aldehydammoniumbasen.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 1. Februar.)

Die Ansicht, dass dem Muscarin, dessen Zusammensetzung nach Schmiedeberg und Harnack ¹⁾ $C_5H_{15}NO_3$ ist und dem sie die Constitution $CH(OH)_2CH_2 \cdot (CH_3)_3NOH$ supponiren, vielmehr die Constitutionsformel $CH_2OHCHOH \cdot (CH_3)_3NOH$ zukomme (da nach ersterer Formel mehrere Hydroxyle an einem Kohlenstoffatom angenommen werden, wofür, ausser wenn andere negative Atomgruppen sich in der Nähe eines solchen Kohlenstoffatoms befinden, kein Beispiel bekannt ist), führte mich dazu zu versuchen, ob sich nicht durch Einwirkung von Alkyljodür auf Aldehydammoniak in alkalischer Lösung, worin dasselbe ja verhältnissmässig beständig ist, Aldehydammoniumbasen erhalten liessen; die zuletzt gegebene Formel des Muscarins würde die Trimethylammoniumbase des noch nicht dargestellten Glycolaldehyds darstellen.

Ich liess auf eine Mischung von 1 Molekül in wenig Wasser gelösten Acetaldehydammoniaks und 2 Molekülen alkoholischen Natriumäthylats 3 Moleküle Jodmethyl bei gewöhnlicher Temperatur während 1—2 Tagen einwirken. Es hatte sich eine Krystallmasse abgeschieden, von welcher abfiltrirt wurde. Das Filtrat wurde nach dem Verdünnen mit viel Wasser mit Quecksilberchlorid versetzt, wodurch, da eine genügende Menge von Alkalijodür zugegen war, ein Quecksilberjodiddoppelsalz gefällt wurde. Hieraus konnte durch Verreiben mit Mercurosulfat ein lösliches Sulfat erhalten werden, das aber, da die Lösung sich ziemlich rasch bräunte, durch Behandlung mit Barythydrat, Abfiltriren, Einleiten von Kohlensäure in ein stark alkalisch reagirendes Carbonat verwandelt wurde. Dieses wurde durch Verdunsten der Lösung unter der Luftpumpe als bräunlich gefärbte, wenig krystallinische und zerfliessliche Masse erhalten. Es gelang nicht, daraus gut zu behandelnde andere Salze darzustellen, da sich dieselben ebenfalls sehr zerfliesslich zeigten, so das Chlorid und Bromid, welche in langen Nadeln zu krystallisiren scheinen.

Die Lösungen dieser Salze färben sich in nicht langer Zeit braun. Es gelang mir aber endlich, durch Lösen des Carbonats in alkoholischer Essigsäure und Behandeln mit Thierkohle eine wenig gefärbte Lösung zu erhalten, aus welcher durch Platinchlorid und Zusatz von Aether ein feinflockiger, blas orangefarbener Niederschlag gefällt wurde. Obgleich mir nur eine geringe Menge desselben, kaum ein Decigramm zu Gebote stand, wurde eine Platinbestimmung ausgeführt, ebenso von

¹⁾ Berichte über d. Fortschr. d. Chem. 1876, 805.

einem zweiten Präparat. Gefunden wurden 31.8 und 31.5 pCt. Pt. Die Formel $C_{10}H_{28}N_2O_2PtCl_6$ verlangt 31.6 pCt.

Die als Hauptprodukt der Einwirkung des Jodmethyls auf das Aldehydammoniak gebildete Krystallmasse hatte ich wegen ihres flüsseren Aussehens zuerst für Tetramethylammoniumjodür gehalten, jedoch konnte ich aus ihr kein rein weisses Präparat erhalten, was mit dem Tetramethylammoniumjodür leicht sein soll. Ich habe nun von der übrigens sehr leicht aus verdünntem Alkohol in Nadeln krystallisirenden Substanz Jodbestimmungen ausgeführt, und nachdem ich anfangs Jodmengen gefunden, die zwischen denen des Tetramethylammoniumjodürs und des Jodürs der Aldehydbase lagen, nach dreimaligem Umkrystallisiren gefunden 55.07 pCt. J. Für die Formel $C_5H_{14}NOJ$ berechnet sich 54.99 pCt.

Ausser der leichten Zersetzlichkeit ihrer Salzlösungen sind für die Base noch ihre reducirenden Eigenschaften bemerkenswerth. Wenn ich die Lösung des Jodürs mit Silberlösung versetzte, so wurde der entstandene Jodsilberniederschlag beim Kochen schnell gebräunt.

Nach alledem halte ich die Darstellung dieser mit dem Cholin isomeren und deshalb auch als Isocholin zu bezeichnenden Base, deren Constitutionsformel $\left. \begin{array}{l} CH_3CHOH \\ (CH_3)_3 \end{array} \right\} NOH$ sein würde, für gesichert. Es wird beabsichtigt, ihr chemisches, und wegen der wahrscheinlichen Beziehung zum Muscarin auch ihr Verhalten gegen den thierischen Organismus näher zu studiren, sowie andere dieser Körperklasse angehörige Verbindungen darzustellen.

Münster i./W., Chemisches Laboratorium d. königl. Akad., den 31. Januar 1883.

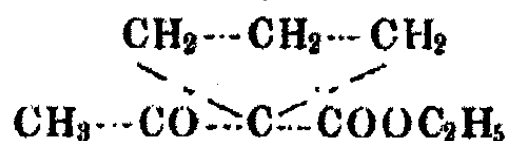
47. W. H. Perkin (Junior): Einwirkung von Trimethylenbromid auf Natracetessigäther.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 2. Februar.)

Dieser Versuch wurde auf folgende Weise angestellt: Zu einer Lösung von 5.7 g Natrium in absolutem Alkohol wurden 32 g Acetessigäther und 50 g Trimethylenbromid zugegeben, und das Gemisch auf dem Wasserbade solange erhitzt, bis eine Probe desselben, mit Wasser verdünnt, keine alkalische Reaction mehr zeigte. Hierauf wurde noch einmal eine Lösung von 5.7 g Natrium (in absolutem Alkohol gelöst) zugegeben und das Ganze ungefähr 2 Stunden auf dem Wasserbade gekocht. Nach Beendigung der Einwirkung wurde der

Alkohol abdestillirt, das zurückbleibende Oel in Aether gelöst, mit Wasser gewaschen, getrocknet und fraktionirt. Nach wiederholter Destillation siedete die Hauptmenge zwischen 223—225° und gab bei der Analyse Zahlen, welche mit der Formel



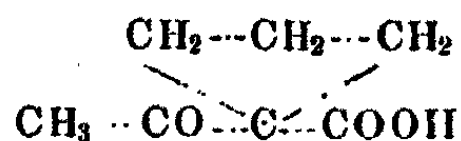
übereinstimmen.

	Gefunden	Berechnet
C	63.52	63.53 pCt.
H	8.35	8.23 »
O	28.13	28.23 »

Eine Dampfdichtebestimmung nach Hofmann in Anilindampf gab $D = 6.21$. Berechnet $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_3 = 5.88$.

Um die entsprechende Säure zu bekommen, wurde der Aether mit einem Ueberschusse einer concentrirten Lösung von Natriumäthylat 5 Minuten lang gekocht.

Das Produkt wurde in Wasser gelöst und das Natriumsalz mit Aether ausgeschüttelt, um Spuren von unverändertem Aether zu entfernen. Hierauf wurde die Lösung des Salzes abgekühlt und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Es schied sich eine krystallinische Säure ab, welche auf einem Trichter gesammelt und mit kleinen Quantitäten Wasser ausgewaschen wurde. Die Analyse derselben gab folgendes Resultat, welches mit der Formel



gut übereinstimmt.

	Gefunden	Berechnet
C	59.35	59.15 pCt.
H	7.41	7.04 »
O	33.24	33.80 »

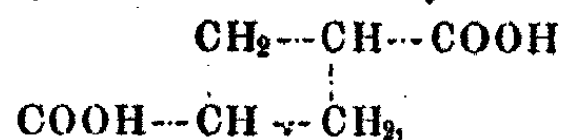
Diese Säure zersetzt sich sehr leicht beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure in Kohlensäure und brennbare Gase. Die von überschüssigem Ammoniak durch Stehen über Schwefelsäure befreite Lösung des Ammoniaksalzes wurde mit Silbernitrat gefällt, das Silbersalz gut gewaschen und analysirt.

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_3\text{Ag}$
C	33.64	33.73 pCt.
H	3.74	3.62 »
Ag	43.24	43.37 »

Um sicher zu sein, dass diese Säure durch einfaches Verseifen des Aethers entstanden war, wurde das Silbersalz mit Jodäthyl er-

hitzt. Beim Fraktioniren des so entstandenen Aethers siedete fast alles zwischen 220—225°.

H. Markownikoff und Krestownikoff¹⁾ erhielten bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf α -Chlorpropionsäureäther eine Säure $C_4H_6(COOH)_2$, welche sie als Tetrylendicarbonsäure,



auffassen.

Mit dem Studium dieser Reaktion mit Trimethylenbromid sowohl als der Einwirkung von Methylenjodid, Aethylen und Aethylidenbromid auf Acetessigäther und Malonsäureäther bin ich noch beschäftigt.

München, 1. Februar 1883.

48. W. H. Perkin (Junior): Condensationsprodukte des Oenanthols.

(Eingegangen am 2. Februar.)

II. Mittheilung.

(Die erste Mittheilung war im Jahrgang XV, Heft 17, S. 2802.)

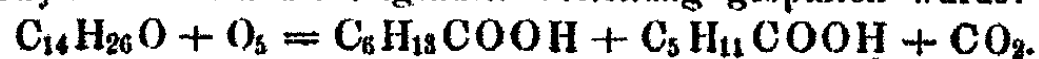
Oxydation des Aldehyds $C_{14}H_{26}O$.

Um womöglich die Constitution dieses Körpers aufzuklären, wurden verschiedene Versuche mit Oxydationsmitteln angestellt, und zwar I. mit Chromsäure und Essigsäure, II. beim Stehen an der Luft, III. mittelst Silberoxyd.

I. Mit Chromsäure und Essigsäure: 50 g $C_{14}H_{26}O$ wurden in Eisessig gelöst und die zwei- bis dreifach berechnete Menge (für O_2) Chromsäure unter Abkühlung langsam zugegeben. Die Reaktion war sehr heftig. Kohlensäure wurde massenhaft entwickelt. Die durch die Oxydation gebildeten Säuren wurden mit Wasser abgeschieden, mit Aether extrahirt und fraktionirt. Die Hauptmenge ging zuerst bei 190—230° über und liess sich bei weiterer Destillation in zwei Fraktionen (203—207° und 218—228°) theilen. Jede Fraktion wurde für sich, mittelst Kaliumcarbonat in das Kaliumsalz umgewandelt, abgedampft, getrocknet, mit absolutem Alkohol extrahirt, noch einmal eingedampft und extrahirt und zuletzt in Wasser gelöst. Jedes Salz wurde mit Silbernitrat in 5 verschiedenen Portionen gefällt und die Silbersalze analysirt. Es ergab sich daraus, dass ein Gemisch von Heptyl- und

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 208, 333.

Hexylsäure vorhanden war, und dass also der Körper $C_{14}H_{26}O$ bei der Oxydation nach der folgenden Gleichung gespalten wurde:



Sowohl beim Stehen an der Luft, wie auch bei der Oxydation mit Silberoxyd, bildeten sich immer Hexyl- und Heptylsäure. Die Säure $C_{14}H_{26}O_2$ wurde auf diese Weise nicht erhalten.

Einwirkung von Kaliumhydrat auf $C_{14}H_{26}O$.

Die Einwirkung von Kaliumhydrat auf $C_{14}H_{26}O$ ist eine ziemlich lebhaft. Um dieselbe besser controliren zu können, wurde der Versuch auf folgende Weise ausgeführt. 200 g $C_{14}H_{26}O$ wurden in etwa 500 g Alkohol gelöst, hierauf sofort mit 20 g einer concentrirten Lösung von alkoholischem Kali versetzt, von welcher dann jeden Tag, während ungefähr 6 Wochen, noch kleine Quantitäten zugegeben wurden, damit die Condensation langsam eintreten sollte. Das Gemisch wurde noch 2 Wochen stehen gelassen, Wasser zugegeben und das abgeschiedene Oel mit Aether extrahirt.

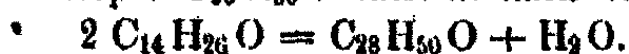
Aus der wässrigen Lösung des Kaliumsalzes wurde mit verdünnter Salzsäure die gebildete Säure abgeschieden und fraktionirt. Die Hauptportion siedete zwischen $210-230^{\circ}$ und bewies sich bei der Analyse als Heptylsäure.

Der Rückstand, welcher über 230° siedete, wurde mehrmals *in vacuo* sehr vorsichtig fraktionirt. Die größte Fraktion siedete zwischen $275-280^{\circ}$ und gab bei der Analyse Zahlen, welche mit der Formel $C_{14}H_{26}O_2$ übereinstimmten.

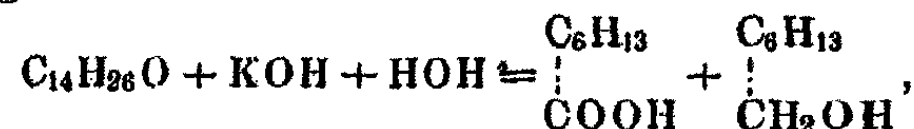
Die ätherische Lösung des condensirten Oels wurde zunächst fraktionirt. Unterhalb 200° gingen ungefähr 3 g über. Dann stieg das Thermometer sehr rasch bis auf 250° , zwischen welcher Temperatur und 300° eine ziemliche Menge überging. Weit aus die Hauptmenge aber blieb in der Retorte zurück. Die Portion, welche unterhalb 200° überging, wurde noch einmal fraktionirt, und man bekam als Hauptmenge eine bei $170-180^{\circ}$ siedende Fraktion, welche Heptylalkohol war.

Die Fraktion $250-300^{\circ}$ wurde zunächst mit Essigsäureanhydrid im zugeschmolzenen Rohr auf 180° drei Tage erhitzt und fraktionirt. Unterhalb 300° gingen ungefähr 5—10 g über. Nach oft wiederholtem Fraktioniren bekam man ungefähr 3 g Oel, welches bei $280-290^{\circ}$ siedete und bei der Analyse Zahlen gab, welche mit der Formel des Acetats, $C_{14}H_{27}OC_2H_3O$, übereinstimmten. Dieses Acetat wurde dann verseift und der Alkohol, $C_{14}H_{28}O$, durch Analysiren nachgewiesen. Der Rückstand des condensirten Oels, welcher über 300° siedete und bei weitem das Hauptprodukt der Einwirkung bildete, wurde bei 200 mm Druck fraktionirt. Nach oft wiederholtem Destilliren bekam man eine bei $335-340^{\circ}$ siedende Hauptfraktion, welche aus $C_{28}H_{50}O$ bestand.

Die Produkte der Einwirkung von Kali auf $C_{14}H_{26}O$ sind also: $C_{28}H_{50}O$, $C_{14}H_{28}O$, $C_6H_{13}CH_2OH$ und die Säuren $C_6H_{13}COOH$ und $C_{14}H_{26}O_2$. Der Körper $C_{28}H_{50}O$ entsteht nach der Gleichung:



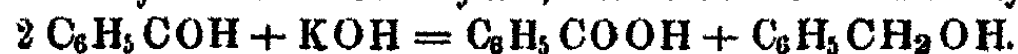
Heptylalkohol und Heptylsäure entstehen jedenfalls nach der Gleichung:



und schliesslich entsteht der Alkohol $C_{14}H_{28}O$ und die Säure $C_{14}H_{26}O_2$, jedenfalls nach der Gleichung:

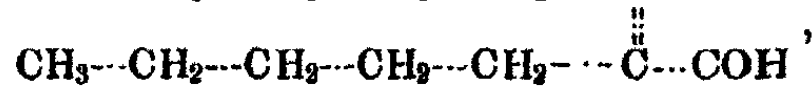


indem eine ähnliche Einwirkung stattfindet, wie zwischen den aromatischen Aldehyden und Kaliumhydrat, wie z. B. bei Benzaldehyd:

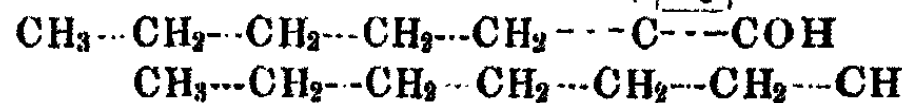
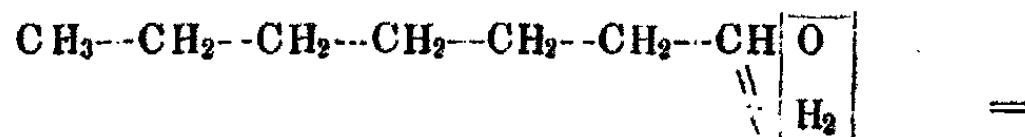


Theoretische Bemerkungen.

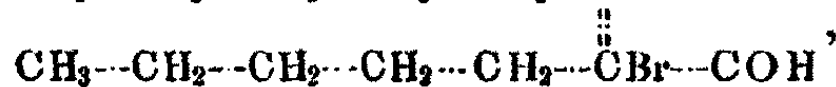
Da der Körper $C_{14}H_{26}O$ bei der Oxydation Hexyl- und Heptylsäure giebt, muss er eine Hexyl- und eine Heptylgruppe enthalten, und da er ein Aldehyd ist, kann er nur folgende Formel besitzen:



und entsteht aus zwei Molekülen Oenanthol nach der Gleichung:



Um zu beweisen, dass eine doppelte Bindung wirklich existierte, wurden 51.25 g $C_{14}H_{26}O$ in trockenem Schwefelkohlenstoff gelöst, in einem Gemisch von Eis und Salzsäure bis auf -10° abgekühlt und mit trockenem Brom titirt. Der Aldehyd nahm ohne Bromwasserstoffentwicklung 39.10 g Brom auf = 76.32 pCt. Berechnet für $C_{14}H_{26}O + Br_2 = 76.66$ pCt. Hier entsteht ohne Zweifel der gesättigte Körper



welcher sich aber nicht isoliren lässt.

Sobald die Schwefelkohlenstofflösung eine Temperatur von 30° erreicht, zersetzt sich der Körper unter massenhafter Bromwasserstoffentwicklung und wird ganz schwarz.

Referate.

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ueber das Verhältniss der specifischen Wärmen bei Gasen und Dämpfen von P. A. Müller (*Ann. Phys. Chem.*, N. F., XVIII, 94). Das Verhältniss der specifischen Wärme bei constantem Druck zu derjenigen bei constantem Volum im Gaszustand hat eine grosse Bedeutung für die kinetische Theorie der Gase. Jenes Verhältniss muss nach der Theorie von der Anzahl der Atome im Gasmolekül und von der relativen Bewegung der Atome gegen den Schwerpunkt des Moleküls abhängen. Man hat sich aber bis jetzt vergeblich bemüht, eine Vorstellung von der Art der intramolekularen Bewegungen zu gewinnen, welche jenen Zusammenhang in genügender Uebereinstimmung mit den bisherigen Erfahrungen zu formuliren gestattet hätte. Eine jede Vervollständigung der Erfahrung, wie sie die vorliegende Arbeit bringt, muss daher mit Freuden begrüsst werden. Der Verfasser wendete zur Bestimmung des fraglichen Verhältnisses eine Methode an, die zwar schon 1852 von Assmann (*Pogg. Ann.*, 85, 1) vorgeschlagen, aber nicht weiter ausgenutzt worden ist. In einer U-förmigen Röhre wird eine Flüssigkeitssäule (Quecksilber) in Schwingungen versetzt, während die beiden Mündungen der Röhre einmal mit der freien Atmosphäre, das andere mal mit kugelförmigen Gefässen, die mit dem zu untersuchenden Gase gefüllt sind, communiciren. Durch die Schwingungen werden im letzteren Falle die Gasmassen in den Kugeln abwechselnd ausgedehnt und comprimirt. Die Schwingungsdauer wird dadurch beeinflusst, in ähnlicher Weise und aus demselben Grunde wie die Fortpflanzung der Schallgeschwindigkeit in Gasen. Durch Vergleichung mit der Schwingungsdauer bei offenen Röhrenenden lässt sich das Verhältniss der beiden specifischen Wärmen nach einfachen Formeln berechnen. Die Versuche des Verfassers erstrecken sich auf 21 Gase und Dämpfe. Die Ergebnisse stimmen im Allgemeinen, trotz der verschiedenen Methoden, gut mit früheren Angaben, soweit solche vorliegen, überein; die Zahlenangaben müssen im Original nach-

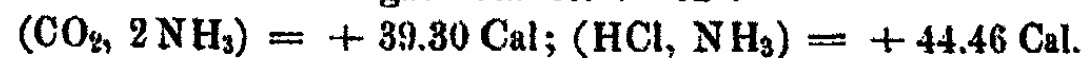
gesehen werden. Eine Folgerung daraus, die für den Chemiker von Interesse, möge hier angeführt sein. Strecker (*diese Berichte* XIV, 1555; XV, 2352) hat aus seinen Versuchen geschlossen, dass Chlor, Brom und Jod in ihren Wasserstoffverbindungen die abnormen (zu grossen) Werthe der specifischen Wärme nicht mehr zeigen, die man an denselben Elementen im freien Zustande und in ihren Verbindungen untereinander (ClJ und ClBr) beobachtet. Verfasser findet aber bei allen von ihm untersuchten Halogenverbindungen das Verhältniss der beiden specifischen Wärmen k kleiner (und folglich auch die specifische Wärme bei constantem Volum grösser) als bei anderen Gasen mit gleicher Atomzahl. Es ergab sich z. B.:

für Methan, CH_4	$k = 1.3160$
› Methylchlorid, CH_3Cl	$k = 1.1991$
› Methylenechlorid, CH_2Cl_2 . .	$k = 1.1192$
› Chloroform, CHCl_3	$k = 1.1100$
› Aethylchlorid, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	$k = 1.1257$
› Aethylenechlorid, $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$. .	$k = 1.0854$
› Trichloräthan, $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$. . .	$k = 1.0371$

Der Werth von k nimmt jedesmal beträchtlich ab, wenn ein Wasserstoff durch Chlor ersetzt wird. Für Chlorwasserstoff fand Verfasser nahezu den gleichen Werth wie Strecker, 1.3930, der etwas kleiner ist als man an andern zweiatomigen Gasen, die kein Halogen enthalten, beobachtet (z. B. für O_2 $k = 1.4025$ nach dem Verfasser, für $\text{H}_2 = 1.401$ nach Masson). Für Bromwasserstoff fand Strecker $k = 1.431$, der Verfasser dagegen den bedeutend kleineren Werth 1.3647. (Für freies Chlor ist $k = 1.323$, für freies Brom $k = 1.292$). Nach diesen Ergebnissen muss man es für wahrscheinlich halten, dass in allen Halogenhaltigen Gasmolekülen die intramolekulare Beweglichkeit von besonderer Art ist. Der Verfasser macht übrigens darauf aufmerksam, dass auch die Schwefelhaltigen Moleküle kleinere Werthe von k ergeben als andere Gase mit gleicher Atomzahl. Man vergleiche z. B. k für $\text{CO}_2 = 1.2653$, für $\text{SO}_2 = 1.2563$ und für $\text{CS}_2 = 1.1890$. Demnach scheint im allgemeinen die intramolekulare Beweglichkeit von der Natur der Bestandtheile des Moleküls abhängig, und nicht allein von der Anzahl der Atome, wie man anfänglich geglaubt.

Horstmann.

Direkte Bestimmung der Verbindungswärme einiger Gase von F. W. Raabe (*Rec. des trav. chim. des Pays-Bas* I, 158). Die Versuche beziehen sich auf die Bildung von Ammoniumcarbonat und Salmiak aus den gasförmigen Bestandtheilen Ammoniak und Kohlendioxyd resp. Chlorwasserstoff. Als Mittelwerth aus mehreren gut stimmenden Versuchen ergab sich bei $7-12^\circ$:



Die Lösungswärme des Carbamates in Wasser fand Verfasser $(\text{CO}_2\text{N}_2\text{H}_6, \text{aq}) = -3.45$; daraus berechnet sich $(\text{CO}_2, 2\text{NH}_3) = 42.50 \text{ Cal.}$ oder $= 38.1 \text{ Cal.}$, je nachdem man die nöthigen Daten von J. Thomsen oder von Berthelot entnimmt. Lecher hatte im Mittel von 2 indirekten Versuchen die Zahl $+37.7 \text{ Cal.}$ gefunden. Bezüglich der Bildungswärme des Salmiaks ist die Uebereinstimmung zwischen verschiedenen Beobachtern leider auch nicht viel besser. Horstmann.

Studien über die Verbrennung explosiver Gasgemische von Mallard und Le Chatelier (*Bull. soc. chim.* XXXIX, 2). Die Verfasser theilen Versuche mit über die Entzündungstemperatur explosiver Gasgemische. Sie finden dieselbe für Wasserstoffknallgas ca. 550° , für Kohlenoxydknallgas ca. 650° , für eine Mischung von Methan und Luft unter 750° , wahrscheinlich nahe an 640° . Beimischung fremder Gase verändert die Entzündungstemperatur nur unbedeutend. Die Entzündung wurde dadurch bewirkt, dass man das Gasgemisch in ein erhitztes Porzellanrohr von annähernd bekannter Temperatur eintreten liess. Dabei stellte sich heraus, dass Wasserstoff und Kohlenoxyd momentan entzündet werden, Methan aber erst nach einigen Sekunden, wenn das Rohr nicht höher als bis zur Entzündungstemperatur erhitzt war. Diese Beobachtung erklärt, warum man nach H. Davy das Grubengas durch einen weissglühenden Eisenstab nicht entzünden kann. Die Hitze des Stabes erzeugt eine Circulation des Gases, welche die dauernde Einwirkung der hohen Temperatur auf dieselbe Gasmenge verhindert. Wendet man statt des Eisenstabes einen umgekehrten eisernen Tiegel an, so erfolgt die Entzündung immer, selbst wenn das Eisen nur rothglühend ist, weil das Gas in der Höhlung des Tiegels mit dem heissen Körper genügend lange in Berührung bleibt. Die Verfasser heben die Bedeutung dieser Thatsachen für die Bergwerkspraxis hervor. Horstmann.

Ueber die isomeren Zustände der Haloïdsalze von Berthelot (*Bull. soc. chim.* XXXIX, 17). Vergl. diese Berichte XV, 75. Horstmann.

Doppelte Zersetzung der Haloïdsalze des Silbers von Berthelot (*Bull. soc. chim.* XXXIX, 21). Vergl. diese Berichte XV, 1075. Horstmann.

Untersuchungen über das Jodblei von Berthelot (*Bull. soc. chim.* XXXIX, 28). Vergl. diese Berichte XV, 3084. Horstmann.

Wirkung von Trichlorür und Tribromür des Phosphors auf gasförmigen Phosphorwasserstoff von P. de Wilde (*Bull. de l'Acad. royale de Belg.* [8] III, 771). Die Umsetzung nach der Gleichung



welche nach H. Rose (*Pogg. Ann.* XXIV, 307) stattfinden soll, und

welche an den analogen Verbindungen des Arsens und Antimons beobachtet wird, hält Verfasser nach den vorhandenen calorimetrischen Daten für unwahrscheinlich. Seine Versuche ergaben ihm in der That erstens, dass reines Phosphorwasserstoffgas nur sehr langsam auf Phosphortrichlorid einwirkt. Bei H. Rose's Versuchen, die mit entzündlichem Phosphorwasserstoff angestellt sind, waren vorzugsweise die beigemischten Dämpfe des flüssigen Phosphorwasserstoffs wirksam. Zweitens ist das Produkt der Einwirkung neben HCl nicht Phosphor, sondern fester Phosphorwasserstoff. Die Bildung dieser Verbindung entwickelt eine beträchtliche Wärmemenge, welche die stattfindende Umsetzung exothermisch macht. — Phosphortribromid zersetzt sich rasch mit PH_3 , gleichfalls unter Bildung von festem P_2H .

Horstmann.

Einwirkung des Phosphortrichlorids auf Jodphosphonium von P. de Wilde (*Bull. de l'Acad. royale de Belg.* [3] III, 774). Verfasser beobachtete beim Uebergiessen von Jodphosphonium mit Phosphortrichlorid eine verwickelte Reaktion, deren Hauptprodukte Chlorwasserstoff, gasförmiger Phosphorwasserstoff, fester Phosphorwasserstoff und Phosphordijodid, P_2J_4 , sind. Die Reaktion ist aber besonders merkwürdig dadurch, dass sie unter beträchtlicher Wärmeabsorption stattfindet. Man sieht die Wände des Kolbens, in welchem sie stattfindet, sich reichlich mit Thau bedecken. Der chemische Vorgang erklärt sich nach dem Verfasser durch die leichte Zersetzbarkeit des Jodphosphoniums. Das daraus entstehende PH_3 reagiert mit PCl_3 , wie in der vorangehenden Note beschrieben, indem sich HCl und P_2H bilden. JH setzt sich mit PCl_3 in HCl und PJ_3 um, welches letzteres durch PH_3 zu P_2J_4 reduziert wird. Diese Umsetzungen sind alle exothermisch. Die Wärmeabsorption wird allein durch die Dissociation des Jodphosphoniums bedingt.

Horstmann.

Ueber die Volumänderungen wasserhaltiger Salze beim Erwärmen und die dabei erfolgenden chemischen Umlagerungen von E. Wiedemann (*Ann. Phys. Chem.* N. F. XVII, 561). Verfasser hat versucht, aus den Unregelmässigkeiten der Volumänderung beim Erwärmen wasserhaltiger Salze Schlüsse zu ziehen auf etwaige molekulare Veränderungen derselben, in ähnlicher Weise wie früher für Metalllegirungen (*Ann. Phys. Chem.* N. F. III, 327, 1878). Die interessanten Details der angestellten Beobachtungen möge man im Original nachsehen.

Horstmann.

Ueber die Molekularrefraktion der geschwefelten Kohlen säureäther, nebst einigen Bemerkungen über Molekularrefractionen im Allgemeinen von E. Wiedemann (*Ann. Phys. Chem.* N. F. XVII, 577). Vgl. diese Berichte XV, 2892b.

Horstmann.

Untersuchungen über die Dauer der Erstarrung überschmolzener Körper von D. Gernez (*Compt. rend.* 95, 1278). Verfasser hat eine Reihe von Untersuchungen über die Dauer der Erstarrung verschiedener Stoffe bei verschiedenen Temperaturen unter ihrer eigentlichen Erstarrungstemperatur begonnen und theilt die beim Phosphor gewonnenen Resultate jetzt mit. Er lässt den Phosphor in einer 60–70 cm langen, 1.4–2.7 mm weiten U-Röhre erstarren, indem er das eine Ende der Säule mit einem Stückchen festen Phosphors berührt und mit Hilfe eines Chronographen die Zeitdauer bestimmt, innerhalb welcher die durch das Erstarren eintretende Trübung der klaren Flüssigkeit bis zum anderen in gleicher Höhe befindlichen Ende vorgeschritten ist. Zugleich wurde constatirt, dass die vorhergehende Erhitzungstemperatur ebenso wie die Wiederholung des Erhitzens und Erstarrenlassens des Phosphors ohne Einfluss auf die Erstarrungsgeschwindigkeit ist. Die Erstarrung pflanzt sich in jeder Secunde fort: bei 43.8° —1.16 mm, bei 42.9° —8.78 mm, bei 41.4° —56.9 mm, bei 39° —159.7 mm, bei 38° —243.1 mm, bei 36° —353.35 mm, bei 33° —628.9 mm, bei 29° —800 mm, bei 24.9° —1030.9 mm. Pinner.

Ueber einen Fall physikalischer Isomerie beim Monochlorcampher von P. Cazeneuve (*Compt. rend.* 95, 1358). Durch Einleiten von Chlor in eine alkoholische Campherlösung hat Verfasser früher ausser zwei isomeren Dichlorcamphern einen neuen Monochlorcampher erhalten und beschrieben, welcher von dem bereits bekannten Chlorcampher verschieden ist, bei 83–84° schmilzt und aus Alkohol in voluminösen Prismen krystallisirt. Ausser diesem Chlorcampher kann ein isomerer aus den Mutterlaugen isolirt werden, der nach dem Fällen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, weit leichter löslich ist als der erstere, das Rotationsvermögen $(\alpha)_D^{20} = +57^\circ$ besitzt, bei 100° schmilzt, bei 98° erstarrt, bei 230–237° unter geringer Zersetzung siedet, wie Campher selbst weich ist und nur in mikroskopischen Krystallen erhalten werden kann. Aber beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge geht er in die bei 83–84° schmelzende, harte, früher beschriebene Modification über, weshalb Verfasser glaubt, dass hier ein Fall physikalischer Isomerie vorliege. Pinner.

Eine kleine Veränderung am Pyknometer von Eilhard Wiedemann (*Pogg. Ann.* [2] XVII, 983). Um die Fehlerquellen und Unzuträglichkeiten zu vermeiden, welche der Bestimmung des specifischen Gewichtes pulverförmiger Körper anhaften, besonders solcher, welche durch Auskochen Veränderung erleiden, wendet der Verfasser eine einfache Vorkehrung an, welche gestattet das Pyknometer auszupumpen und im luftleeren Zustande mit Wasser zu füllen. Die hierdurch erzielte Genauigkeit ist eine sehr zufriedenstellende. Zur eingehenderen Kenntnissnahme muss auf die Zeichnung der Originalabhandlung verwiesen werden. Schertel.

Spritzflasche für heisses Wasser von Eugen Borgmann (*Zeitschr. anal. Chem.* 22, 60). Der Kork der Spritzflasche trägt in einer dritten Durchbohrung eine kurz unter dem Austritte abgeschnittene Glasröhre mit gläsernem Durchlasshahn, welcher beim Erhitzen des Wassers geöffnet bleibt. Das Einblaserohr ist unten mit einem Bunsen'schen Kautschukventile versehen.

Schertel.

Aufbewahrung von Eisenvitriol von A. Gawalovski (*Zeitschr. anal. Chem.* 22, 33). In die Krystalle des Präparates wird ein mit alkalischer Pyrogallussäurelösung und Glaswolle halb gefülltes Probirglas gesteckt, so dass die Mündung noch genügend hervorrägt. Bei gutem Stöpselverschluss soll sich auf diese Weise aufbewahrtes Eisenvitriol lange halten.

Schertel.

Eine neue Kältemischung von J. Moritz (*Chem. Ztg.* 1882, 1374—1375) aus Alkohol und Schnee gab -20 bis -30° .

Gabriel.

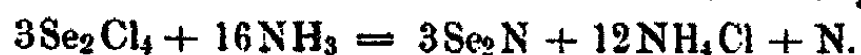
Die Kohlensäure als Bestandtheil der Atmosphäre von Ernest H. Cooke (*Philos. Mag.* 14, 387). Es wird das Gesamtgewicht der in der Atmosphäre vorhandenen Kohlensäure berechnet und die Angaben und ungefähren Schätzungen derjenigen Mengen mitgetheilt, welche durch die verschiedenen organischen und unorganischen Prozesse täglich der Atmosphäre zugeführt und entzogen werden.

Schertel.

Die Gesamtmenge der Kohlensäure in der Atmosphäre von John Leconte (*Philos. Mag.* 15, 46). Verfasser berichtigt einen Irrthum von Cooke (siehe vorstehendes Referat) in der Berechnung des Gesamtvolums der Atmosphäre und der darin enthaltenen Kohlensäure und erhält als Gesamtvolum der Luft von homogener Dichtigkeit 4079611522×10^9 Cubikmeter. Nimmt man in 10000 Vol. Luft durchschnittlich 4 Vol. CO_2 an, so ergeben sich als Gesamtmenge der letzteren 1631845×10^9 Cubikmeter oder 3226917×10^9 Kilogramm.

Schertel.

Ueber Selenstickstoff von Verneuil (*Bull. soc. chim.* 38, 548—550). Die von Wöhler (1859) entdeckte Verbindung lässt sich nach dem Verfasser bereiten, wenn man 10 g Selenperchlorid in etwa 1 L Schwefelkohlenstoff vertheilt und trockenes Ammoniak so lange hindurchleitet, bis die anfängliche Rothfärbung verschwindet und die darnach sich abscheidenden braunen Flocken schön hellorange gelb erscheinen; die Fällung wird abfiltrirt und mit Wasser ausgezogen, wodurch Salmiak in Lösung geht, während Schwefelstickstoff (amorph, hellorange) zurückbleibt, welcher an der Luft getrocknet und aus kochendem Schwefelkohlenstoff rein erhalten wird. Man erhält 80 pCt. der theoretischen Ausbeute. Die Reaktion verläuft wie folgt:



Der bei der Reaktion entweichende Stickstoff wurde gemessen, der Schwefelstickstoff selber analysirt (N:Se berechnet 15.02:84.98, gefunden 14.42—15.16:82.75—82.48 pCt.) und frei von Wasserstoff befunden. Die Substanz ist unlöslich in Alkohol, Aether und Wasser, äusserst schwach löslich in Schwefelkohlenstoff, Benzol und Eisessig; ganz trocken explodirt sie ebenso leicht wie Knallsilber, aber schwerer als Jodstickstoff, durch sehr schwachen Stoss oder beim Erhitzen auf 230°. Mit Kali bildet der Körper unter Selenabscheidung Selenid und selenigsaures Salz, während der gesammte Stickstoff als Ammoniak entweicht; ebenso wirkt Salzsäure; Wasser bewirkt erst in der Siedehitze eine langsame Zersetzung.

Gabriel.

Ueber das Pyroschwefelsäurechlorid von D. Konowaloff (*Compt. rend.* 95, 1284). Vor einiger Zeit hat Hr. Ogier (*diese Berichte* XV, 726) die Dampfdichte des Pyroschwefelsäurechlorids = 3.74 statt 7.27 gefunden und daraus den Schluss gezogen, dass die Formel $S_2O_5Cl_2$ halbirt werden und demnach das Atomgewicht des Schwefels zu 16, das des Sauerstoffs zu 8 angenommen werden müsste. Hr. Konowaloff hat deshalb die Versuche wiederholt, sich nach Schützenberger's Methode durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Tetrachlormethan reines $S_2O_5Cl_2$ dargestellt und dessen Dampfdichte bestimmt. Wie zu erwarten, zeigte sich dieselbe völlig normal (gefunden 7.2—7.4). Reines Pyroschwefelsäurechlorid siedet bei 153° (Bar. = 752 mm). Er vermuthet, dass Ogier mit einem Pyroschwefelsäurechlorid experimentirt habe, welches mit Schwefelsäurechlorid SO_3HCl , dessen Gegenwart durch die Analyse nicht leicht erkannt werden kann und dessen Gasdichte wegen seiner Dissociation 2.3 ist, stark verunreinigt gewesen sei. Er hat deshalb reines, bei 153° siedendes $S_2O_5Cl_2$ mit dem bei ca. 158° siedenden SO_3HCl zu gleichen Theilen gemischt und gefunden, dass das Gemenge bei 140—146° kochte, während Ogier als Kochpunkt für sein Chlorid 141° angiebt.

Pinner.

Ueber Pyroschwefelsäurechlorid von J. Ogier (*Compt. rend.* 96, 66). Wie im vorhergehenden Heft (S. 1284) berichtet worden ist, hat Konowaloff die Dampfdichte des $S_2O_5Cl_2$, welche von Ogier früher halb so gross als die Theorie verlangt gefunden worden ist, nochmals bestimmt und ganz normal gleich 7.4 gefunden und dabei angegeben, dass das abweichende Resultat von Ogier wahrscheinlich durch eine Verunreinigung seiner Substanz mit SO_3HCl veranlasst worden sei. Ogier weist nun diese Vermuthung zurück, ohne jedoch eine Erklärung für die Verschiedenheit der von Konowaloff gewonnenen Resultate zu geben.

Pinner.

Ueber das Ammoniumsulfhydrat von Isambert (*Compt. rend.* 95, 1355). Durch Diffusionsgefässe, durch poröse Thongefässe und

durch Messung des Compressionscoefficienten weist Verfasser nach, dass ein Gemenge von Ammoniak und Schwefelwasserstoff im Gaszustande kein Ammoniumsulfhydrat sei, in gleicher Weise ist die Wärmebindung bei der Verflüchtigung des Ammoniumsulfhydrats (ca. 23 Cal.) ebenso gross, wie die Wärmetönung bei der Bildung der festen Verbindung aus ihren gasförmigen Componenten. Es findet demnach bei der Vergasung vollständige Dissociation der Verbindung statt.

Pinner.

Ueber die Umwandlung der Nitate in Nitrite von U. Gayon und G. Dupetit (*Compt. rend.* 95, 1365). Verfasser haben eine Anaërobin in reinem Zustande isolirt, die kleine bewegliche Stäbchen bildet, wenig Sporen giebt und die in hohem Maasse im Stande ist, Nitate zu Nitriten zu reduciren. Als Nährflüssigkeit wird Hühnerbrühe benutzt, in welcher Salpeter gelöst wird und die nach geschehener Aussaat vor Luftzutritt geschützt aufbewahrt wird. Bis zu 10 g Salpeter pro Liter Flüssigkeit können täglich reducirt werden. Zwar zeigen fast sämtliche Mikroorganismen dem Salpeter gegenüber Reductionsvermögen, aber stets in weit geringerem Grade als die beschriebene Anaërobin.

Pinner.

Untersuchungen über die untersalpetrigsauren Salze von Berthelot und Ogier (*Compt. rend.* 96, 30 und 84.) Verfasser haben das untersalpetrigsaure Silber, dessen Zusammensetzung von seinem Entdecker Divers und den Forschern, die sich später mit dieser Verbindung beschäftigt haben (vergl. *diese Berichte* X, 1306, 1508; XV, 1258) zu AgNO angegeben ist, behufs Feststellung seiner Bildungswärme dargestellt und analysirt und dabei gefunden, dass es sich schon bei 100° langsam zersetzt, dass deshalb je nach der Dauer des Erhitzens sein Silbergehalt zunimmt, und die Zahlen, die für die Verbindung von den früheren Forschern, welche sämmtlich das Salz bei höherer Temperatur getrocknet haben, gefunden worden sind, falsch sein müssen. Das Salz muss bei gewöhnlicher Temperatur im Dunkeln getrocknet werden, es hält dann zwar noch etwas Wasser zurück (1.1—1.5 pCt.), aber es bleibt unzersetzt. Nach ihrer Analyse $\text{Ag} = 76.1$, $\text{N} = 9.8$) ist die Zusammensetzung des Salzes $\text{Ag}_4\text{N}_4\text{O}_5$, enthält also mehr Sauerstoff, als bisher angenommen worden ist. Um die Richtigkeit ihrer Annahme zu erhärten, haben sie folgende Versuche angestellt. Beim Erhitzen des Salzes im Kohlensäurestrom entsteht Stickoxyd NO (14.5 pCt.) und salpetrige Säure N_2O_3 (3.7 pCt.). Die Zersetzung findet nach der Gleichung $\text{Ag}_4\text{N}_4\text{O}_5 = \text{Ag}_4 + 2\text{NO} + \text{N}_2\text{O}_3$ statt, es müssten deshalb 10.6 pCt. NO und 13.4 pCt. N_2O_3 entstehen, aber der grössere Theil des N_2O_3 (9.7 pCt.) wird von dem Silber wieder absorbirt, um Silbernitrit zu bilden: $\text{N}_2\text{O}_3 + \text{Ag} = \text{AgNO}_2 + \text{NO}$, so dass dadurch die Menge des NO auf 14.4 pCt. steigt. In

der That entsteht beim Erhitzen des Silberhyponitrits für sich neben Silber auch Silbernitrit, welches seinerseits erst durch anhaltendes Glühen vollständig zersetzt wird. Zerlegt man das Silbersalz durch eine verdünnte Säure und kocht die resultirende Flüssigkeit, so findet eine complexe Reaction statt, es entweicht Stickstoffoxydul und freier Stickstoff und es entsteht eine kleine Menge Salpetersäure. Oxydirt man das mit verdünnter Salzsäure zersetzte Salz mit Brom (Jod wirkt nicht darauf ein), so werden für jedes Atom Silber 3.5—3.8 Atome Brom verbraucht, nach der Gleichung $\text{Ag}_4\text{N}_4\text{O}_5 + 7\text{H}_2\text{O} + 14\text{Br} = 4\text{AgBr} + 4\text{HNO}_3 + 10\text{HBr}$ sollten 3.5 Atome Brom zur Oxydation nöthig sein. Die Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert nur dann ziemlich übereinstimmende Zahlen, wenn man das Salz in mit Schwefelsäure versetzte überschüssige Chamäleonlösung auf einmal hineinschüttet. Es werden 30 für jedes Molekül verbraucht.

Die Bildung des untersalpetrigsauren Silbers wurde bestimmt durch Oxydation desselben mit Brom und für die Menge $\text{Ag}_4\text{N}_4\text{O}_5$ gleich 18.6 Cal. gefunden. Für die untersalpetrige Säure selbst, welche in verdünntem Zustande sich nicht sofort zersetzt, wurde die Bildungswärme aus der Wärmetönung bei der Zersetzung des Silbersalzes mit verdünnter Salzsäure berechnet und gleich 72 Cal. gefunden.

Pinner.

Ueber die Reduktion der Sulfate durch die schwefelführenden Algen und über die Bildung natürlicher Metallsulfide von Planchud (*Compt. rend.* 95, 1363). Im Anschluss an die Mittheilung von Etard und Olivier (vergl. *diese Berichte* XV, 3091) über die Reduktion der Sulfate durch verschiedene Algen erwähnt Verfasser, dass er bereits seit Jahren die von jenen Forschern angeführten Thatsachen veröffentlicht habe, nur das von Jenen beobachtete Vorkommen von freiem Schwefel in den Algen selbst sei neu. Dass lediglich die Algen die Reduktion der Sulfate veranlassten, habe er durch Verhinderung der Lebensthätigkeit der Organismen mittelst Chloroform und Carbonsäure, wonach jede Reduktion sofort aufhörte, erwiesen. Er hält dafür, dass der natürliche Schwefel sein Vorkommen der Thätigkeit solcher Algen in hervorragendem Maasse zu danken habe. Um dies zu erweisen, habe er Gypsblätter mit Rinnen versehen, die Rinnen mit derartigen Algen angefüllt, je zwei Gypsblätter auf einander gelegt und längere Zeit sich selbst überlassen. In einem Falle waren in der That schon mit blossen Auge sichtbare kleine Schwefelkryställchen entstanden. Bei Gegenwart von Metallsalzen würden dann Schwefelmetalle sich bilden.

Pinner.

In Fortsetzung der langen Reihe von Abhandlungen über die Abscheidung des Galliums von Lecocq de Boisbaudran (*Compt. rend.* 95, 1332) wird die Trennung dieses Metalls von Silber (durch

Salzsäure), von Gold, Palladium und Platin (am besten durch Schwefelwasserstoff in saurer Lösung) besprochen.

Pinner.

Eine neue Methode der fabrikmässigen Darstellung von Schwefelnatrium von W. Weldon (*Pharm. Journ.* 1882, 483). Der Verfasser beschreibt die von Helbig erfundene Methode der Schwefelnatriumgewinnung. Werden Sodarückstände unter einem Drucke von fünf Atmosphären mit Wasser behandelt, so setzt sich das Calciumsulfid um in Calciumoxydhydrat und Calciumsulphydrat; dieses giebt mit Natriumsulfat Gyps und Natriumsulphydrat. Um dieses in Natriumsulfid zu verwandeln, setzt Helbig der Mischung von Sodarückstand und Natriumsulfat noch Rohsoda zu, deren Gehalt an Aetzkalk und Natriumcarbonat die Entstehung von Calciumcarbonat und Natriumhydrat, und durch die Einwirkung des letzteren auf Natriumsulphydrat die Bildung von Natriumsulfid veranlasst. Das Natriumsulfat der Mischung kann natürlich auch durch Natriumcarbonat, d. h. also eine grössere Menge Rohsoda ersetzt werden. Durch Eindampfen der Lösung werden zuerst die verunreinigenden Salze ausgeschieden und dann das Sulfid zur Krystallisation gebracht; es scheidet sich aus als gewässertes Salz von der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ und absorbiert den Sauerstoff der Luft nur sehr langsam. Nach Weldon ist reines Schwefelnatrium kaum schmelzbar.

Schertel.

Weitere Beobachtungen an Arsenik von W. A. H. Naylor und J. O. Braithwaite (*Pharmac. Journ.* 1882, 464). Die Verfasser beweisen durch eine Reihe von Versuchen, dass arsensaures Natron durch Kochen mit Oxalsäure keine Reduktion erfahre. Beim Durchleiten von Schwefelwasserstoff durch Oxalsäurelösung beobachteten sie die von Carles (*Compt rend.* 71, 226) entdeckte Spaltung der Oxalsäure in Kohlensäure und Ameisensäure durch einen indifferenten Gasstrom.

Schertel.

Ueber Arsenpentajodid von B. E. Sloan. Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität von Virginia von J. W. Mallet (*Chem. News* 46, 194). Arsen und Jod in dem für das Arsenpentajodid geforderten Atomverhältnisse wurden in einer mit Kohlensäure gefüllten Glasröhre eingeschlossen und $1\frac{1}{2}$ Stunde auf 150°C . erhitzt. Das Reaktionsprodukt ist eine braune krystallische harzglänzende, unter dem Mikroskope gleichartig erscheinende Masse, welche schon bei 70°C . schmilzt und in Wasser, Alkohol, Chloroform, Aether und Schwefelkohlenstoff mehr oder weniger löslich ist. An feuchter Luft wird sie zersetzt. Eine ungefähre Bestimmung des specifischen Gewichtes ergab den (wahrscheinlich etwas zu niederen) Werth 3.93. Als die Substanz in geschlossener Röhre in einer Stickstoffatmosphäre erhitzt wurde, bemerkte man bereits beim Schmelzpunkte ein Entweichen geringer Mengen von Jod; aber nachdem das

eine Ende der Röhre sieben Stunden auf 100° erwärmt worden war, hatte sich doch nur wenig Jod in dem anderen, auf 20° erhaltenem Ende condensirt. Bei weiterem Steigen der Temperatur siedet die Verbindung und die zunächst dem erhitzten Ende condensirten Antheile zeigen noch den Charakter des Rückstandes. Mit steigender Temperatur findet rasche Zunahme der Dissociation statt. — Als zwei Gemische von Arsen und Jod in den Verhältnissen As + 6J und As + 7J $\frac{3}{4}$ Stunden auf nur 100° erhitzt wurden, zeigten die Rückstände eine Zusammensetzung, welche der Formel AsJ₅ sehr nahe kam. Arsenrijodid in geschlossener Röhre auf 165° erhitzt, erlitt gleichfalls eine mit der Temperatur wachsende, aber weit schwächere Dissociation als das Pentajodid. Löst man das Pentajodid in Schwefelkohlenstoff, so krystallisirt daraus Trijodid. Das Absorptionsspectrum der Lösung verhält sich wie das gemischter Lösungen des Trijodides und freien Jodes. Gleiche Zersetzung bewirkt das Auflösen in Aether.

Schertel.

Ueber die Löslichkeit des Jodes in Arsenrichlorid von demselben (*Chem. News* 46, 194). Bei dem Versuche, das Arsenrichlorid mit zwei Atomen Jod zu verbinden, konnten zwar die Kennzeichen einer Verbindung nach constanten Verhältnissen nicht gefunden werden, aber es wurde beobachtet, dass beim Erhitzen in geschlossenen Röhren mit der Temperatur wachsende Mengen Jods im Trichloride sich lösten — bei 0° 8.42 Theile Jod, bei 96° 36.89 Theile Jod in 100 Theilen AsCl₃ — welche beim Erkalten in grossen Krystallen ausschieden.

Schertel.

Ueber das Leclanché-Element und die Reaktionen der Manganoxyde mit Chlorammonium von Edward Divers (*Chem. News* 46, 259). Nach den genaueren Untersuchungen des Verfassers finden in dem geschlossenen Leclanché-Elemente folgende Vorgänge statt: Manganhyperoxyd und Zink werden durch die Chlorammoniumlösung in Manganoxydhydrat und Zinkdiammoniumchlorid verwandelt, $Mn_2O_4 + 2NH_4Cl + Zn = Mn_2O_4H_2 + Zn(NH_3Cl)_2$. Solches künstlich entstandenes Manganoxydhydrat tritt nach den Versuchen des Verfassers mit Zinkdiammoniumchlorid in Wechselwirkung, indem Zink vom Manganoxyd gebunden wird nach der Gleichung $Mn_2O_4H_2 + Zn(NH_3Cl)_2 = Mn_2O_4Zn + 2NH_4Cl$. Sowohl das Manganoxydhydrat als auch der Zinkmanganit bewirken Polarisation, indem sie das Manganhyperoxyd umhüllen und vor der Einwirkung des Salmiaks schützen. Aber auch das Manganoxydhydrat wird von Chlorammoniumlösung angegriffen, indem unter Entbindung von Ammoniak Manganchlorür in Lösung geht und Manganhyperoxyd, mit niedrigeren Oxyden gemischt, zurückbleibt, und wiederum activ wird. Die letztere Reaction ist also eine depolarisirende; sie ist aber langsamer als die erstere

und deshalb muss die Batterie nach dem Gebrauche offen bleiben, um ihre Kraft wieder zu gewinnen. — An der Oberfläche des Zinks ist eine schwache, aber deutliche Ausscheidung von Wasserstoff zu beobachten. — Das Zinkdiammoniumchlorid krystallisirt leicht aus der Salmiaklösung und wurde durch das chemische Verhalten der Krystalle und durch eine Analyse des Herrn Kawakita als solches erwiesen.

Schertel.

Ueber das Vorkommen von Zink im Zustande vollständiger Vertheilung in den dolomitischen Gesteinen von Dieulafait (*Compt. rend.* 96, 70). Verfasser hat in dolomitischen Gesteinen verschiedenen Alters und verschiedenen Vorkommens (Muschelkalk, oberer Trias etc.) spectroscopisch Zink nachgewiesen, und zieht daraus den Schluss, dass die Zinkminerale gleichzeitig mit den dolomitischen Gesteinen, also zu den verschiedensten Zeiten sich abgelagert haben. Ausserdem hat er gefunden, dass die Dolomite stets Ammoniak enthalten, zuweilen mehr als 1 kg pro Cubikmeter des Gesteins.

Pinner.

Das Mangan in den dolomitischen Gesteinen. Ursprung der Salpetersäure, welche oft in den Braunsteinen sich findet, Notiz von Dieulafait (*Compt. rend.* 96, 125). Alle dolomitischen Gesteine enthalten, wie Verfasser gefunden hat, Mangan, dagegen findet sich keine Spur davon in den magnesiumfreien Kalksteinen, so dass also das Vorkommen von Mangan an die Gegenwart von Magnesium gebunden ist. Verfasser hat vornehmlich die in Rissen und Sprüngen vorhandenen kleinen Ablagerungen sehr reich an Braunstein gefunden. Andererseits findet sich in den Dolomiten stets Ammoniak und durch die Oxydation desselben kommt es, dass häufig, wie St. Claire Deville bereits gefunden hat, in den Braunsteinen sich Salpetersäure findet. Verfasser unterscheidet zweierlei Arten in der Ablagerung von Braunsteinen. Dieselben sind stets aus den Primordialschichten (als Carbonat) vom Meer losgelöst und entweder suspendirt geblieben und deshalb in der Nähe ihrer Lagerungsstätte wieder abgesetzt worden, oder sie wurden gelöst und haben sich viel später an entfernten Orten, wenn die Bedingungen günstig waren, ausgeschieden. Im ersten Falle enthalten sie stets reichlich Schwerspath aus den Primordialgesteinen, im zweiten Falle höchstens geringe Spuren davon. Wenn die Ablagerung vor Entstehung organischen Lebens geschehen ist, dann enthalten die Braunsteine keine Salpetersäure, entstand aber die Absetzung später, dann gelangte durch Oxydation des von der organischen Materie stammenden Ammoniaks Salpetersäure in die Manganverbindung.

Pinner.

Ueber den Dopplerit von Aussee von W. Demel (*Monatsheft für Chem.* 3, 763—769; vergl. *diese Berichte* XV, 2961).

Pinner.

Ueber das Rosten des Eisens durch (*Dingler's polyt. Journ.* 246, 377—382). Nach R. Akermann (*Jernkontorets Analer* 1882) entsteht beim Rosten des Eisens unter Entwicklung von Wasserstoff, welcher mit Stickstoff Ammoniak erzeugt, Ferrocarbonat, welches sehr rasch grösstentheils in mit Eisenoxydul gemischtes Eisenoxydhydrat übergeht; daher der Gehalt des Rostes an Eisenoxydul, sowie an Kohlensäure und Ammoniak. Bereits entstandener Rost saugt Feuchtigkeit und Säuren aus der Luft auf, wodurch das Rosten auf's Neue befördert wird. Die Rostneigung des Eisens wird nicht nur durch die in der Luft und im Wasser vorhandenen Säuren, sondern auch durch einige im Meerwasser gelösten Salze, ferner durch partielle Bedeckung mit einem im Vergleich zum Eisen negativen Stoff (Glühspahn, Zinn etc.) und durch Fett, sobald es erst sauer (ranzig) geworden, begünstigt; durch Berührung mit stärker positiven Metallen z. B. Zink wird das Eisen, dagegen vor Rost geschützt. Sind die mit dem Eisen legirten stärker positiven oder negativen Elemente ungleichmässig durch die Masse vertheilt, so wird das Rosten befördert; andernfalls erschweren die negativen Elemente (Schwefel ausgenommen) das Rosten. Für das Verständniss der Widerstandsfähigkeit der verschiedenen Eisensorten (Schmiede-, Roh-, Spiegeleisen) ist ausserdem die verschiedene Dichte zu berücksichtigen. W. Parkers (*Journ. of the Iron and Steel Institute* 1881, 1, 39) hat verschiedene Eisensorten theils mit, theils ohne Glühspahn langandauernden Rostversuchen (in kaltem und heissem Wasser und in Luft) ausgesetzt. Die Resultate sind nicht in der Kürze wiederzugeben.

Tabrlet.

Organische Chemie.

Ueber Alkoholate und deren Zersetzung durch Hitze von A. Destrem (*Ann. chim. phys.* V, 27, 5—73). In der vorliegenden ausführlichen Abhandlung, von welcher eine vorläufige Mittheilung bereits vor mehr als zwei Jahren erschienen ist (vergl. *diese Berichte* XIII, 1355) bespricht Verfasser eingehend die Darstellung und Zersetzung der Alkoholate des Baryums und des Calciums. Die einwerthigen Alkohole (Aethyl-, Propyl-, Isobutyl- und Amylalkohol) wurden in einem eisernen Autoclaven mit je zwei Aequivalenten Aetzkalk oder Aetzbaryt einige Stunden auf 110—120° erhitzt, wobei die Reaktion nach der Gleichung $2C_2H_5O + 2BaO = (C_2H_5O)_2Ba + Ba(OH)_2$ verlief. Die Alkoholate, weisse, feste Massen, sind gegen Feuchtigkeit sehr empfindlich, namentlich die Baryumalkoholate. Beim Einleiten

von trockener Kohlensäure in eine concentrirte Lösung von Baryumäthylat entsteht eine gelbliche, amorphe Masse von Baryumäthylcarbonat, $(C_2H_5O_2)_2Ba$, welche durch Wasser sofort in Kohlensäure, Alkohol und Baryumcarbonat zersetzt wird. Eigenthümlich ist es, dass beim Erhitzen die Baryumalkoholate in anderer Weise sich zersetzen, wie die Calciumalkoholate, und zwar erhält man aus den Baryumalkoholaten nur Spuren von flüssigen Zersetzungsprodukten, in sehr grossen Quantitäten gasförmige Produkte, nämlich das dem Alkohol entsprechende Olefin, C_nH_{2n} , Grubengas und Wasserstoff, während bei der trockenen Destillation der Calciumalkoholate beträchtliche Mengen von flüssigen Produkten, vornehmlich Ketone, entstehen. Das Mengenverhältniss der gasförmigen Stoffe bei der Zersetzung der Baryumalkoholate ändert sich mit dem Molekulargewicht des Alkohols, während die Quantität des entstehenden Wasserstoff nahezu constant bleibt, nimmt die Menge des Olefins ab, die Menge des Grubengases zu mit steigendem Molekulargewicht des Alkohols. So bestand das aus Baryumäthylat erhaltene Gasgemenge dem Volumen nach aus 46 pCt. Aethylen (und etwas Propylen), 27.8 pCt. Grubengas und 26.2 pCt. Wasserstoff, das aus Baryumpropylat erhaltene aus 23.5 pCt. Propylen (und etwas Aethylen), 48.2 pCt. CH_4 und 28.3 pCt. H, das aus Baryumbutylat gewonnene aus 16.5 pCt. Butylen (neben etwas Aethylen), 57.7 pCt. CH_4 und 25.8 pCt. H, endlich das aus Baryumamylat gewonnene aus 12 pCt. Amylen, 66 pCt. CH_4 und 22 pCt. H. Die Gase wurden zur Analyse durch Brom, dann durch Natronlauge, schliesslich in ein Eudiometer geleitet und dort verbrannt. Kohlenoxyd entsteht nicht, dagegen reichlich Kohlensäure, welche mit dem Baryt verbunden zurückbleibt.

Bei der trockenen Destillation der Calciumalkoholate entsteht neben den Ketonen in sehr geringer Menge ein stark nach Minze riechendes Oel, dessen Natur nicht hat aufgeklärt werden können. Das Aethylat liefert hierbei Aceton, daneben gasförmige Produkte, in denen 7 pCt. eines Gemisches von Aethylen und Propylen, 13.6 pCt. CH_4 und 79.4 pCt. H enthalten waren; das Propylat liefert Diäthylketon (Sdp. 100—105°) und als Gase: 6.5 pCt. eines Gemisches von Propylen und Aethylen, 15 pCt. CH_4 und 78.5 pCt. H; das Butylat liefert Diisopropylketon, $C_7H_{14}O$, (Sdp. 145—150°) und als Gase: 6.8 pCt. Olefine, deren Zusammensetzung nicht hat ermittelt werden können, 16.2 pCt. CH_4 und 77 pCt. H; das Amylat endlich liefert das Keton, $C_9H_{18}O$, (Sdp. 180—190°) und als Gase: 4.7 pCt. Olefine, 14.1 pCt. CH_4 und 81.2 pCt. H.

Die Glycerate des Baryums und Calciums konnten nicht in geschlossenen Gefässen hergestellt werden, weil die Röhren sämmtliche in Folge weiter gehender Zersetzungen sprangen. Es wurde deshalb

in offenen Kolben Glycerin mit der nöthigen Menge Base auf etwa 70° erwärmt, wobei die Masse flüssiger wird und reichlich Wasserdämpfe entwickelt, alsdann möglichst schnell und möglichst stark abgekühlt. Wenn die Kühlung nicht schnell genug geschieht, wird namentlich bei der Baryumverbindung die Reaktion so heftig, dass die Masse zum Glühen sich erhitzt. Die Verbindungen haben die Zusammensetzung $C_3H_6O_3Ba$ und $C_3H_6O_3Ca$ und zersetzen sich nur langsam an feuchter Luft. Beim Erhitzen zersetzt sich das Baryumglycerat mit solcher Heftigkeit, dass die Gefässe leicht zerschmettert werden. Um die Zersetzungsprodukte untersuchen zu können, muss deshalb das Glycerat mit Quarzsand oder fein gepulvertem Glas vermischt werden. Es entstehen fast ausschliesslich gasförmige Produkte, welche aus 1.5 pCt. Propylen, 4.9 pCt. Grubengas und 93.6 pCt. Wasserstoff bestehen. Dagegen entstehen bei der Zersetzung des Calciumglycerats neben Carbonat in grosser Menge flüssige Produkte, während die gasförmigen hauptsächlich aus Wasserstoff (97.8 pCt.) und Grubengas (2.2 pCt.) bestehen. Unter den flüssigen Produkten befinden sich ausser Wasser Aldehyde, Ketone und Alkohole, die in der Weise von einander getrennt wurden, dass sie, nachdem sie durch Pottasche vom Wasser befreit worden waren, mit Natriumbisulfidlösung geschüttelt wurden, um die Aldehyde und Ketone in feste Verbindungen überzuführen, welche letzteren für sich weiter untersucht wurden. So konnten nachgewiesen werden: Aldehyd, C_2H_4O , Aceton, Propion, C_3H_6O , vom Siedepunkt $100-103^{\circ}$, ein Keton, $C_6H_{12}O$, welches bei $123-125^{\circ}$ siedet, ferner bei $140-145^{\circ}$ siedendes Butyron, dann Mesityloxyd, $C_6H_{10}O$, und Phoron, $C_9H_{14}O$, ausserdem als Alkohole Methylalkohol, Aethylalkohol, dann ein Alkohol der Allylreihe, $C_6H_{12}O$, welcher eingehend untersucht worden ist und höher siedende, nicht näher beschriebene Produkte. Der Alkohol $C_6H_{12}O$ ist eine farblose, leicht bewegliche, bei 137° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0.891 bei 10° ; er ist in 15 Theilen Wasser löslich und löst Kalium und Natrium unter Wasserstoffentwicklung zu den Alkoholaten $C_6H_{11}KO$ und $C_6H_{11}NaO$. Er vereinigt sich mit 2 Atomen Chlor zu $C_6H_{12}OCl_2$, einer bei $205-210^{\circ}$ siedenden, kaum in Wasser löslichen, durchdringend riechenden, allmählich braun werdenden Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1.4 bei 12° , die beim Erhitzen mit Kalilauge Salzsäure abspaltet und in Chorhexylenalkohol, $C_6H_{11}ClO$, übergeht. Letzterer ist eine angenehm riechende, bei $185-187^{\circ}$ siedende, in Wasser kaum lösliche Flüssigkeit. Der Hexylenalkohol, $C_6H_{12}O$, vereinigt sich ferner mit Brom zu $C_6H_{12}OBr_2$, welches ein stark und unangenehm riechendes am Licht schnell braun werdendes Oel ist, bei $252-254^{\circ}$ siedet, das spec. Gewicht 1.99 bei 15° besitzt und unlöslich in Wasser ist. Mit Kalilauge erhitzt, liefert es Bromhexylenalkohol, $C_6H_{11}BrO$. — Das Chlorid, $C_6H_{11}Cl$, mittelst Phosphortrichlorid aus dem Alkohol darge-

stellt, ist ein bei 70—71° siedendes Oel, in verdünntem Zustande sehr angenehm, in concentrirtem Zustande durchdringend riechend, brennend schmeckend, kaum löslich in Wasser. Das Bromid, $C_6H_{11}Br$, durch Eintropfenlassen von mit dem gleichen Volum verdünnter Schwefelsäure in ein Gemisch des Alkohols $C_6H_{12}O$ und Bromkalium dargestellt, ist ein stechend riechendes, allmählich sich bräunendes, bei 99—100° siedendes Oel vom spec. Gewicht 1.35 bei 12°. Das Jodid, $C_6H_{11}J$, mittelst Jodphosphor erhalten, siedet bei 130—132°, hat das spec. Gewicht 1.92 bei 10°, besitzt stechenden unangenehmen Geruch und bräunt sich ziemlich schnell am Licht. Das Chlorid, $C_6H_{11}Cl$, vereiniget sich leicht mit Brom zu $C_6H_{11}ClBr_2$, welches bei 218—220° siedet, durchdringend riecht, an der Luft braun wird und in einer Kältemischung nicht erstarrt. — Das Sulfid, $(C_6H_{11})_2S$, aus dem Jodid mittelst Schwefelkalium dargestellt siedet bei 168—170°, besitzt unangenehmen Geruch, färbt sich an der Luft gelb und ist sehr wenig in Wasser löslich. — Das Acetat, $C_6H_{11}O \cdot C_2H_3O$, aus dem Jodid mittelst Silberacetat gewonnen, siedet bei 145°, besitzt angenehm ätherischen Geruch und ist kaum in Wasser löslich. — Das Benzout, $C_6H_{11}O \cdot C_7H_5O$, in analoger Weise dargestellt, krystallisirt in gelben Prismen, schmilzt bei 105°, kocht bei 275—280° und besitzt angenehmen Geruch. — Der Hexylenäther, $(C_6H_{11})_2O$, aus dem Jodid mittelst Quecksilberoxyd dargestellt, ist eine nach und nach gelb werdende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, kocht bei 116—118° und besitzt durchdringenden an Rettig erinnernden Geruch. — In Schwefelsäure löst sich der Alkohol $C_6H_{12}O$ mit purpurrother Farbe und liefert Hexylschwefelsäure, deren Baryumsalz dargestellt und analysirt worden ist. — Bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure liefert der Alkohol die entsprechende Säure $C_6H_{10}O_2$, welche eine farblose, ähnlich der Buttersäure riechende Flüssigkeit ist und deren Salze amorphe, meist sehr leicht lösliche Massen sind. Beim Schmelzen mit Kali liefert die Säure Buttersäure und Essigsäure, so dass Verfasser sie als mit der Brenzterebinsäure identisch erklärt.

Pinner.

Zersetzung der Ameisensäure durch die dunkle Entladung von Maquenne (*Compt. rend.* 96, 63). Leitet man den elektrischen Entladungsstrom durch gasförmige Ameisensäure, so wird dieselbe (je nach dem Druck, der jedoch höchstens 100 mm betragen darf, weil sonst Funken überspringen, in etwas verschiedener Weise) zersetzt in Kohlensäure, Kohlenoxyd, Wasser und Wasserstoff. So wurden gefunden: für den Druck von

	2—3 mm	10 mm	20 mm	30 mm	100 mm
CO_2	28.4	30.8	31.7	35.5	38.5
CO	46.3	38.6	35.1	29.6	25.4
H	25.3	30.6	33.2	34.9	36.1

15*

Verfasser glaubt, dass die Ameisensäure durch den elektrischen Strom zunächst in $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ zersetzt werde und dass alsdann in secundärer Reaktion aus diesen beiden $\text{CO}_2 + \text{H}$ entstehen. Daher steigt bei höherem Druck der Gehalt an Kohlensäure und Wasserstoff, während die Menge des Kohlenoxyds sich vermindert, weil unter höherem Druck Kohlenoxyd und Wasser länger dem Einfluss der Elektrizität ausgesetzt sind. In der That bildet sich beim Durchleiten des elektrischen Stroms durch feuchtes Kohlenoxyd (selbstverständlich in genügend verdünntem Zustande, um die Entstehung von Funken zu vermeiden) Kohlensäure und Wasserstoff bis zu einem bestimmten Maximum. So wurden erhalten nach 3 Minuten 14.3 CO_2 , 14.3 H und 71.4 CO, nach 1 Stunde 49.5 CO_2 , 47.6 H und 2.9 CO, nach 3 Stunden 48.3 CO_2 , 47.7 H und 4.0 CO. Es wirkt demnach der dunkle Entladungsstrom auf Ameisensäure wie hohe Temperatur.

Pinner.

Ueber Imide zweibasischer Säuren von Max Landsberg (Ann. 215, 172—213). Um einen Beitrag zur Entscheidung der Frage

ob die Imide zweibasischer Säuren die Constitution $\text{C}_x\text{H}_y \left\{ \begin{array}{l} \text{CN} \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array} \right.$

oder wie jetzt allgemein angenommen wird $\text{C}_x\text{H}_y \left\{ \begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \right\} \text{NH}$ sei, hat

Verfasser Phtalimid und Succinimid näher untersucht, eine Reihe von Salzen aus beiden dargestellt, namentlich aber die Aethylverbindungen daraus darzustellen versucht, um aus der Zersetzung derselben durch Hitze einen Schluss auf die Natur der Imide ziehen zu können. Denn diese Zersetzung musste im ersteren Falle Aethylalkohol, im zweiten dagegen Aethylamin liefern. Uebrigens hat bereits Menschutkin (Ann. 162, 170) aus Silbersuccinimid und Jodäthyl Aethylsuccinimid darzustellen vergebens sich bemüht und lediglich regenerirtes Succinimid erhalten.

Das Phtalimid, durch Destillation von phtalsaurem Ammoniak bereitet, zeigte den Schmelzpunkt 228—229°. In weingeistiger Lösung mit weingeistiger Kalilauge versetzt liefert es das Kaliumsalz, $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2\text{NK}$, als einen in weissen Blättchen krystallisirenden Niederschlag, der unlöslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in Wasser ist und bei längerem Kochen damit in phtalaminsaures Salz übergeht. Das Natriumsalz, $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2\text{N} \cdot \text{Na}$, entsteht erst auf Zusatz von Aether zu dem Gemisch der alkoholischen Lösungen als fein krystallinischer Niederschlag. Das Baryumsalz, $(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2\text{N})_2\text{Ba} + 4\text{H}_2\text{O}$, scheidet sich auf Zusatz von Chlorbaryum zur wässerigen Lösung des Kaliumsalzes in weissen, glänzenden Blättchen aus. Es zersetzt sich schon bei 100°. In analoger Weise wurden erhalten das Magnesiumsalz, $(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2\text{N})_2\text{Mg}$, als weisser pulveriger, das Silbersalz, $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2\text{N} \cdot \text{Ag} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, als weisser käsiger, bei 100° wasserfrei

werdender, das Quecksilbersalz, $(C_8H_4O_2N)_2Hg$, als weisser, pulveriger Niederschlag. Das Kupfersalz und das Bleisalz konnten nicht in reinem Zustande gewonnen werden. Phthalimidsilber giebt mit Jodäthyl regenerirtes Phthalimid, nur in sehr kleiner Menge entsteht nebenher eine Verbindung, deren Natur nicht mit Sicherheit ermittelt werden konnte. Das phthalaminsäure Kalium, $C_8H_6O_3NK$, welches beim Kochen von Phthalimidkalium mit Wasser entsteht, ist sehr leicht in Wasser löslich. Das aus ihm dargestellte Silbersalz, $C_8H_6O_3NAg$, ist ein weisser, in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirender Niederschlag. Das Baryumsalz, $(C_8H_6O_3N)_2Ba + H_2O$, ist eine in Wasser leicht lösliche Krystallmasse.

Die Salze des Succinimids sind fast sämmtlich in Wasser löslich und gehen leicht in die entsprechenden succinaminsäuren Salze über. Das Kaliumsalz, $C_4H_4O_2N.K$, fällt auf Zusatz von Aether zur weingeistigen Lösung des Gemisches von Imid und Kaliumhydrat entweder wasserfrei in kleinen Nadeln oder mit $\frac{1}{2} H_2O$ als weisses Pulver nieder. In wässriger Lösung geht es schon bei gewöhnlicher Temperatur in succinaminsäures Kalium, $C_4H_6O_3N.K$, über, welches stark hygroskopische Eigenschaften besitzt. Das Succinaminatrium, $C_4H_4O_2N.Na$, scheidet sich in sehr hygroskopischen Nadeln ab. Das Baryumsalz, $(C_4H_4O_2N)_2Ba + 2\frac{1}{2} H_2O$, konnte nur aus Succinimid und Baryumäthylat als Niederschlag erhalten werden. Bei Gegenwart von Wasser geht es sehr leicht in succinaminsäures Salz über. Das Magnesiumsalz konnte nicht dargestellt werden. Das Silbersalz, $C_4H_4O_2N.Ag + \frac{1}{2} H_2O$, ist aus dem Kaliumsalz mittelst Silbernitrat als weisser, krystallinischer Niederschlag zu erhalten. Aus einer heissen alkoholischen, mit sehr wenig Ammoniak versetzten Succinimidlösung scheidet sich auf Zusatz von Silbernitrat das Silbersalz wasserfrei in langen Nadeln aus. Das Quecksilbersalz, $(C_4H_4O_2N)_2Hg$, wurde nach der Methode von Dessaignes durch Auflösen von Quecksilberoxyd in heisser, alkoholischer Succinimidlösung in kleinen, glänzenden Nadeln erhalten. Auf Zusatz von Kupferacetat zu Succinimidnatrium entsteht ein violetter Niederschlag, der sich sofort wieder löst und beim Verdunsten der Lösung scheidet sich ein hellblaues, voluminöses Pulver ab, welches $3(C_8H_8O_4N_2Cu + 3H_2O) + Cu(OH)_2$ zusammengesetzt und bei 100° in das Salz $C_8H_8O_4N_2Cu + 2H_2O + Cu(OH)_2$ übergehen soll. Endlich ist es Verfasser auch gelungen, aus Succinimidnatrium und Jodäthyl Aethylsuccinimid, wenn auch in nicht ganz reinem Zustande, zu gewinnen, indem eine absolut alkoholische Lösung von Succinimid mit der berechneten Menge Natriumäthylat und Jodäthyl versetzt sich selbst überlassen, alsdann durch Einleiten von Kohlensäure sämmtliches noch gelöstes Natrium entfernt und das Filtrat der Destillation unterworfen

wurde. Der bei 232—234° übergelende Antheil hatte die Zusammensetzung des Aethylsuccinimids und lieferte bei der Destillation mit Kaliumhydrat Aethylamin, sodass dadurch wieder ein Beweis für die gewöhnlich angenommene Constitution des Succinimids $C_2H_4 \begin{matrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{matrix} \text{NH}$ geliefert worden ist.

Pinner.

Ueber die Krystallisation des Chlorhydrats von A. Ditte (*Compt. rend.* 95, 1283). Verfasser theilt mit, dass die bei der Bereitung des Chlorhydrats erhaltenen nicht messbaren Krystalle sehr schön gewonnen werden können, wenn man die Krystallmasse in eine U-Röhre einschliesst, in gewöhnlicher Weise durch Erwärmen des einen Schenkels der Röhre das Hydrat zersetzt und flüssiges Chlor darstellt und dann die Röhre in einem Raum, dessen Temperatur wenig wechselt, so stehen lässt, dass der das flüssige Chlor enthaltende Schenkel in freier Luft, der andere Schenkel in einem mit Wasser gefüllten Gefäss sich befindet. Innerhalb eines Jahres entstehen 2 bis 3 mm grosse, stark glänzende octaëdrische Krystalle, die dem regulären System anzugehören scheinen.

Pinner.

Ueber die Destillationsprodukte des Colophoniums von A. Renard (*Compt. rend.* 95, 1286). Verfasser hat aus den am leichtesten flüchtigen Destillationsprodukten des Colophoniums einen bei 35—40° siedenden Kohlenwasserstoff, der sich als Amylen erwies und ein bei 67—70° siedendes Oel von der Zusammensetzung C_6H_{12} , welches jedoch ein Gemenge verschiedener Hexylene ist, isolirt. Mit Jodwasserstoffsäure auf 165° erhitzt lieferte das Gemenge ein bei 155—175° siedendes Gemisch von Hexyljodiden, die mit Silberacetat neben regenerirtem Hexylen Hexylenacetate und höher siedende Produkte lieferten. Durch Schwefelsäure wird es nur zum Theil polymerisirt, ein Theil wird selbst durch rauchende Schwefelsäure nicht angegriffen. Die Quantität dieser niedrig siedenden Kohlenwasserstoffe ist sehr gering gegenüber der Menge der über 100° siedenden.

Pinner.

Ueber die Ursache der sauren Reaktion mancher Papiersorten von Haerlin (*Dingl. polyt. Journ.* 246, 195—196). Der Umstand, dass schwefelsaure Thonerde, welche bekanntlich sauer reagirt, in Weingeist etwas löslich ist, lässt es ungewiss, ob die von Feichtinger (*diese Berichte* XV, 2932) untersuchten Papiersorten wirklich freie Schwefelsäure enthielten. Uebrigens kann die saure Reaktion des Papiers auch durch basische Thonerdesalze bedingt sein. Gabriel.

Ueber Trinitroderivate des Benzols und Toluols von Paul Hepp (*Ann.* 215, 344—375). Wie Verfasser bereits in *diesen Berichten* XIV, 402 kurz mitgetheilt hat, lässt sich Dinitrobenzol durch Salpeterschwefelsäure in Trinitrobenzol überführen. 40 g Metadinitro-

benzol werden mit 300 g krystallisirter Pyroschwefelsäure und 120 g rauchender, durch vorherige Destillation mit 2 Theilen Schwefelsäure noch mehr entwässerter Salpetersäure einen Tag lang auf 80°, dann 2 Tage auf 120° in langhalsigen, mit aufsteigendem Kühler versehenen Kolben erhitzt, die Reaktionsmasse in Wasser gegossen, der Niederschlag mit Wasser, dann mit verdünnter Sodalösung gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute beträgt 50 pCt. vom angewandten Dinitrobenzol. Das Trinitrobenzol ist wenig in kaltem, leichter in kochendem Alkohol und Eisessig, leicht in Aether und Aceton, sehr leicht in Benzol löslich, im Benzoldampf zerfließlich. In Wasser ist es nicht ganz unlöslich. Es krystallisirt in weissen, seidenglänzenden, rhombischen Blättchen oder Nadeln ($a : b : c = 0.9540 : 1 : 0.7330$; beobachtete Formen 111, 010, 100, 110, 121, 120), schmilzt bei 121—122°, lässt sich in kleinen Mengen sublimiren, verpufft aber bei raschem Erhitzen. Die Reduktion des Trinitrobenzols mit Schwefelammonium ergab kein günstiges Resultat; mit Zinn und Salzsäure reducirt liefert das Trinitrobenzol leicht lösliches Zinndoppelsalz des Triamidobenzols, $C_6H_3(NH_2)_3 \cdot 3HCl \cdot SnCl_2$, aus welchem das salzsaure Salz durch Entzinnen und Verdunstenlassen im Vacuum erhalten werden konnte. Beim Erwärmen der Lösung des Chlorhydrats zersetzt sich das Salz unter Schwärzung. Seine Lösung giebt mit Eisenchlorid keine Blaufärbung, wie das Triamidophenol. Die Oxydation des Trinitrobenzols mittelst Ferricyankalium ist in *diesen Berichten* XIII, 2346 beschrieben. Mit aromatischen Aminbasen liefert das Trinitrobenzol molekulare Verbindungen, die sich langsam schon beim Liegen an der Luft durch verdünnte Säuren sofort zersetzen. Die Verbindung mit Anilin $C_6H_3(NO_2)_3 \cdot C_6H_7N$ scheidet sich auf Zusatz von Anilin zu einer alkoholischen Lösung des Trinitrobenzols als dunkelrother Niederschlag aus, der aus Benzol umkrystallisirt werden kann. Die Verbindung mit Dimethylanilin, $C_6H_3(NO_2)_3 \cdot C_6H_5N(CH_3)_2$, ist ein dunkelvioletter Niederschlag, der bei 106° bis 108° schmilzt. Ebenso giebt es mit Ortho- und Paratoluidin rothe Fällungen, mit *m*-Phenylendiamin schwarzviolette Niederschläge. Durch kaustische Alkalien wird das Trinitrobenzol unter Blutrothfärbung und Bildung von salpetrigsaurem Salz anscheinend zu nitrirtem Phenol zersetzt. Cyankalium giebt in heftiger Reaktion mit Trinitrobenzol ein schwarzes Kaliumsalz, das nicht in reinem Zustande gewonnen werden konnte. Das Trinitrobenzol konnte nicht höher nitriert werden. Das wie das beschriebene Trinitrobenzol bereitete Nitirungsprodukt des *p*-Dinitrobenzols, dem die Constitution 1.2.4 zukommen musste, konnte nicht in reinem Zustande isolirt werden. Doch wurden seine Zersetzungsprodukte mit Ammoniak (das Dinitranilin), mit Anilin (das bei 153° schmelzende Dinitrophenylanilin), endlich mit Natronlauge (α -Dinitrophenol) dargestellt und analysirt.

Das von Wilbrand und von Tiemann beschriebene (α -)Trinitrotoluol krystallisirt in rhombischen Tafeln ($a:b:c = 0,7586:1:0,5970$; Flächen: 110, 010, 210, 011) und verbindet sich ebenfalls mit aromatischen Aminen: die Anilinverbindung bildet lange, rothe, bei $83-84^\circ$ schmelzende Nadeln, die Dimethylanilinverbindung dunkelviolette Nadeln. Das von Beilstein und Kuhlberg beschriebene (β -)Trinitrotoluol ist, wie schon die Verfasser vermutheten, ein Gemenge von zwei Isomeren, von denen das leichter lösliche β -Trinitrotoluol bei 112° , das schwerer lösliche γ -Trinitrotoluol bei 104° schmilzt. Das γ -Trinitrotoluol ist sehr wenig in kaltem, viel leichter in heissem Alkohol und Eisessig, leicht in Aether, Benzol und Aceton löslich, bildet sechseitige, rhombische Täfelchen ($a:b:c = 0,9373:1:0,6724$; Formen: 010, 111, 120, 021, 001), verwandelt sich bei längerem Stehen mit weingeistigem Ammoniak in ein bei $192-193^\circ$ schmelzendes, in fast allen Lösungsmitteln, mit Ausnahme des Acetons, sehr schwer lösliches Dinitrotoluidin, $C_7H_5(NO_2)_2NH_2$, beim Stehen mit Anilin in ein bei 142° schmelzendes Dinitrotolylphenylamin, $C_7H_5(NO_2)_2NH.C_6H_5$, beim Erwärmen mit Natronlauge anscheinend in ein Dinitrokresol. Das β -Dinitrotoluol bildet wasserhelle, asymmetrische Prismen ($a:b:c = 0,6657:1:0,6228$; Formen: 110, 110, 011, 001, 011, 101, 010, 011) und liefert mit alkoholischem Ammoniak ein bei 94° schmelzendes, in heissem Alkohol, in Aether und Eisessig ziemlich leicht, in Aceton sehr leicht lösliches Dinitrotoluidin.

Das α -Trinitrobenzol und das α -Dinitrotoluol, in welchen die Nitrogruppen die Stellung 1.3.5 besitzen, verbinden sich also mit Anilin, während das β -Trinitrobenzol und das β - und γ -Trinitrotoluol durch Anilin unter Ersetzung einer Nitrogruppe durch den Anilinrest zersetzt werden. Es ist dies eine Bestätigung des von Laubenheimer (*diese Berichte* XIV, 1826) ausgesprochenen Gesetzes, dass von zwei oder mehreren benachbarten Nitrogruppen die eine sehr leicht austauschbar ist.

Plüner.

Ueber Additionsprodukte von Nitroderivaten mit Kohlenwasserstoffen von Paul Hepp (*Ann.* 215, 375—380). Das Trinitrobenzol, das *m*- und *p*-Dinitrobenzol, das gewöhnliche Dinitrotoluol und die drei Trinitrotoluole geben mit aromatischen Kohlenwasserstoffen molekulare Verbindungen. Trinitrobenzol-Benzol, $C_6H_6.C_6H_3(NO_2)_3$, bildet glänzende Krystalle, die an der Luft sehr schnell verwittern; Trinitrobenzol-Naphtalin, $C_{10}H_8.C_6H_3(NO_2)_3$, scheidet sich beim Vermischen der alkoholischen Lösungen beider Componenten in weissen Nadeln aus, die bei 152° schmelzen und an der Luft ihren Glanz verlieren. Mit Anthracen liefert das Trinitrobenzol eine rothe Verbindung.

α -Trinitrotoluol-Naphtalin, $C_{10}H_8 \cdot C_7H_5(NO_2)_2$, bildet bei 97—98° schmelzende Nadeln; β -Trinitrotoluol-Naphtalin gelblich weisse, bei 100° schmelzende Nadeln; γ -Trinitrotoluol-Naphtalin gelblich weisse, bei 88—89° schmelzende Nadeln.

m -Dinitrobenzol-Naphtalin, $C_{10}H_8 \cdot C_6H_4(NO_2)_2$, lässt sich beim Verdunsten der Lösung beider Componenten in Benzol in glänzenden, harten Nadeln erhalten: Es schmilzt bei 52—53° und verwittert schnell an der Luft. p -Dinitrobenzol-Naphtalin kann aus alkoholischer Lösung erhalten werden, ist sehr schwer in Alkohol löslich und bildet feine, weisse, bei 118—119° schmelzende Nadeln. Dinitrotoluol-Naphtalin kann nur aus Benzollösung erhalten werden und schmilzt bei 60—61°. Auch das β -Trinitrophenols und eins der drei aus m -Nitrophenol dargestellten Dinitrophenole geben mit Naphtalin Verbindungen.

Pinner.

Ueber neue Nitroverbindungen des Phenols von Robert Henriques (*Ann.* 215, 321—344). Da von den theoretisch möglichen verschiedenen Trinitrophenolen bisher lediglich die Pikrinsäure (1.2.4.6, OH = 1) bekannt ist, hat Verfasser, um neue Trinitrophenole zu gewinnen, das Metanitrophenol oder vielmehr die von Bantlin (*diese Berichte* X, 524; XI, 2099) aus Metanitrophenol gewonnenen drei Dinitrophenole weiter nitriert. Die Nitrierung dieser Dinitrophenole muss unter Vermeidung jeglicher Erwärmung und mittelst rauchender, durch Durchleiten von Kohlensäure von niederen Stickstoffsauerstoffverbindungen befreiter Salpetersäure ausgeführt werden, um die Entstehung von Styphninsäure, die stets in hervorragender Menge sich bildet, so viel als möglich zu hemmen. Das γ -Dinitrophenol wird in dem dreifachen Gewicht Salpetersäure gelöst 48 Stunden stehen gelassen, die Lösung in kaltes Wasser gegossen, mit Ammoniak neutralisirt, alsdann mit Salzsäure schwach angesäuert, alle Nitrophenole mit Aether ausgezogen, der Rückstand der ätherischen Lösung mit Wasserdampf destillirt, um das unangegriffene Dinitrophenol zu entfernen, der Destillationsrückstand mit Baryumcarbonat neutralisirt, dann zur Trockene verdampft und die Salzmasse mit absolutem Alkohol behandelt, welcher styphninsaures Baryum und das Salz eines Tetranitrodioxybenzols ungelöst lässt und die Salze von zwei Trinitrophenolen, dem β - und γ -Trinitrophenol auflöst. Die letzteren beiden können dann durch fraktionirte Krystallisation aus Wasser getrennt werden. Das ε -Dinitrophenol muss unter guter Kühlung in Salpetersäure eingetragen werden, die Lösung mit Wasser verdünnt, mit Baryumcarbonat neutralisirt und die Baryumsalze durch Alkohol u. s. w. getrennt werden. Von in Alkohol löslichen Salzen wurde nur das Salz des γ -Trinitrophenols aufgefunden. Aus dem δ -Dinitrophenol, welches in gleicher Weise nitriert wurde, konnte nur β -Trinitrophenol

in grösserer Menge isolirt werden, doch ist es wahrscheinlich, dass in untergeordneter Menge noch ein viertes Trinitrophenol hierbei entsteht. Die beiden neuen Trinitrophenole besitzen wie die Pikrinsäure bitteren Geschmack, verpuffen leicht, geben stark explodirende Salze und vereinigen sich mit manchen Kohlenwasserstoffen zu constanten Verbindungen. Sie sind in reinem Zustande rein weiss, geben aber gelbe und intensiv gelb färbende Lösungen. Das β -Trinitrophenol, $C_6H_3(NO_2)_3OH$, krystallisirt in weissen, atlasglänzenden Nadeln oder Schüppchen, schmilzt bei 96° und ist äusserst leicht in Alkohol, Aether, Benzol, ziemlich leicht in heissem Wasser löslich. Das in Wasser und Alkohol ziemlich leicht lösliche Baryumsalz krystallisirt mit $4H_2O$ in rothbraunen Prismen, die bei 150° wasserfrei und gelb werden. Das schwer in Wasser, kaum in Alkohol lösliche Kaliumsalz krystallisirt wasserfrei in hellrothen, stark glänzenden Krystallen. Das Bleisalz ist ein hellgelber, schwer löslicher, krystallinischer, das Silbersalz ein rothbrauner, flockiger Niederschlag. Mit Naphtalin giebt das β -Trinitrophenol eine in Alkohol leicht lösliche, in gelben bei $72-73^\circ$ schmelzenden Nadeln krystallisirende Verbindung $C_6H_2(NO_2)_3OH.C_{10}H_8$. — Das γ -Trinitrophenol bildet kleine weisse, bei $117-118^\circ$ schmelzende Nadeln, deren Löslichkeit ungefähr dieselbe ist wie die der β -Verbindung. Das Baryumsalz krystallisirt wasserfrei in hellbraunen bis goldgelben Schuppen, die ziemlich schwer in Wasser und Alkohol sich lösen. Aus nicht ganz reinem Trinitrophenol wurden jedoch Baryumsalze mit 1 und $3H_2O$ erhalten. Das Kaliumsalz ist wasserfrei und bildet hochrothe, äusserst leicht mit rother Farbe in Wasser, kaum in Alkohol lösliche Nadeln. Es färbt Wolle und Seide orange. Mit Naphtalin giebt das Trinitrophenol eine etwas schwerer lösliche, in goldgelben Nadeln krystallisirende, bei 100° schmelzende Verbindung. Beim Neutralisiren des aus δ -Dinitrophenol erhaltenen rohen Nitrirungsprodukts mit Ammoniak hat Verfasser einmal nach dem Zusatz von Aether, um die Nitrophenole anzuziehen, eine Ausscheidung von rothen Flocken erhalten. Dieselben stellten nach dem Umkrystallisiren rothe Nadeln dar, schmolzen bei 202° und zeigen sich unlöslich in Aether, Wasser und den Mineralsäuren, schwer löslich in absolutem Alkohol. Ihre Zusammensetzung war $C_6H_2(NO_2)_2NH_2OH$, also gleich der der Pikraminsäure. Ihr Kaliumsalz, $C_6H_4N_3O_5K$, bildet hellgelbe, leicht lösliche Nadeln. Da das β -Trinitrophenol mit Ammoniak eine solche Verbindung nicht liefert, so nimmt Verfasser an, dass sie von einem leicht durch Ammoniak zersetzlichen vierten Trinitrophenol abstammen. — Tetranitrodioxybenzol, $C_6(NO_2)_4(OH)_2$, welches aus γ -Dinitrophenol entsteht, kann als Baryumsalz nur durch langwieriges Umkrystallisiren von dem der Styphninsäure getrennt werden. Die freie Säure bildet farblose, schwer in Wasser, leicht in Alkohol

und Aether lösliche, bei 166° schmelzende Nadeln. Das Baryumsalz bildet goldgelbe Nadeln. Es enthält 6H₂O, verwittert schon etwas an der Luft und nimmt beim Entwässern kirschrothe Farbe an. (Diese Farbenänderung ist zur Trennung vom styphninsäuren Baryum benutzt worden.) Was die Constitution dieser Verbindungen betrifft, so schliesst Verfasser mit Rücksicht auf die durch besondere Versuche festgestellte Ueberführbarkeit beider neuen Trinitrophenole in Styphninsäure (durch Salpetersäure) und auf die von Bantlin bereits erwiesene Constitution des δ -Dinitrophenols, C₆H₃(NO₂)₂OH, dass das γ -Dinitrophenol, C₆H₃(NO₂)₂OH, das α -Dinitrophenol, C₆H₃(NO₂)₂OH, das β -Trinitrophenol, C₆H₂(NO₂)₃OH, endlich das γ -Trinitrophenol, C₆H₂(NO₂)₃OH constituirt sei.

Pinner.

Ueber die Struktur einiger Azobenzoldisulfosäuren von P. Rodatz (*Ann.* 215, 213—217). Verfasser hat die Constitution der beiden durch Erwärmen von Azobenzol mit rauchender Schwefelsäure entstehenden Azobenzoldisulfosäuren (vergl. *diese Berichte* XIV, 1856) dadurch aufzuklären gesucht, dass er sie durch Erhitzen mit mässig starker Salzsäure bei 150° zersetzte. Aus der α -Azobenzoldisulfosäure erhielt er lediglich Sulfanilsäure, so dass sie C₆H₄.SO₃H.N₂.C₆H₄.SO₃H constituirt sein muss, wie bereits auf umgekehrtem Wege von Laar (*diese Berichte* XIV, 1928), welcher durch Oxydation von Sulfanilsäure mit Kaliumpermanganat eine mit dieser α -Säure identische Azobenzoldisulfosäure dargestellt hat, nachgewiesen worden ist. Aus der β -Azobenzoldisulfosäure erhielt er beim Erhitzen mit Salzsäure ein Gemenge von Sulfanilsäure und Metamidobenzolsulfosäure, die durch fraktionirte Krystallisation getrennt werden konnten, so dass dieser Säure die Constitution C₆H₄.SO₃H.N₂.C₆H₄.SO₃H zukommt. Zur Bestätigung wurde ein Gemenge der Kaliumsalze von Para- und Metamidobenzolsulfosäure mit Kaliumpermanganat oxydirt und hierbei neben Parazo- und Metazobenzoldisulfosäure in überwiegender Menge die a. a. O. beschriebene β -Säure erhalten.

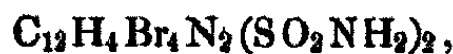
Pinner.

Ueber einige gebromte Azobenzoldisulfosäuren von P. Rodatz (*Ann.* 215, 217—227). Durch Oxydation von gebromten Amidobenzolsulfosäuren bekannter Constitution hat Verfasser einige gebromte Azobenzolsulfosäuren dargestellt. 1. Tetrabromazobenzoldisulfosäure, C₁₂H₄Br₄N₂(SO₃H)₂ + 1.5 H₂O, deren Kaliumsalz aus dem Salz der Dibromamidobenzolsulfosäure, C₆H₂Br₂NH₂SO₃H, bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht, zum grösseren Theil im

Manganniederschlag sich befindet und demselben durch Auskochen mit Wasser entzogen werden muss. Die freie Säure, aus dem Baryumsalz dargestellt, bildet rothe, feine, weiche Nadeln, die sehr leicht in Wasser, noch leichter in Weingeist sich lösen. Das Kaliumsalz, $C_{12}H_4Br_4N_2(SO_3K)_2 + 3H_2O$, bildet rothe, sechseckige Blättchen, die schwer in kaltem, ziemlich leicht in kochendem Wasser löslich sind. Das Baryumsalz, $C_{12}H_4Br_4N_2(SO_3)_2Ba + H_2O$, ist ein fleischrother, krystallinischer, vollkommen unlöslicher Niederschlag. Das Calciumsalz, $C_{12}H_4Br_4N_2(SO_3)_2Ca + 4H_2O$, ist ein gelbrother unlöslicher, das Bleisalz, $C_{12}H_4Br_4N_2(SO_3)_2Pb + 2.5 H_2O$, ein rother krystallinischer Niederschlag. Das Chlorür,



krystallisirt aus Benzol in feinen ziegelrothen, bei 232—233° schmelzenden Nadeln. Das in Wasser kaum lösliche Amid,

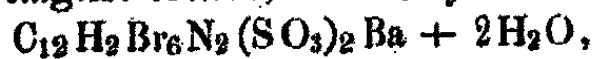


krystallisirt aus Weingeist in gelblich rothen Nadelchen, die beim Erhitzen ohne zu schmelzen verkohlen. Mit Zinnchlorür erwärmt geht die Tetrabromazobenzoldisulfosäure in die Dibromamidobenzolsulfosäure über. — Um zu entscheiden, ob die von Jordan (*diese Berichte* XIII, 1360) durch Bromiren der Hydrazobenzolmetadisulfosäure erhaltene Tetrabromhydrazobenzolsulfosäure von der beschriebenen Azosäure sich herleite, hat Verfasser diese vierfach gebromte Hydrazosäure mit Kaliumpermanganat oxydirt, dabei aber ein Kaliumsalz, welches aus wässriger Lösung sich nur durch Alkohol abscheiden liess und dabei amorph niederfiel, erhalten. Ebensovienig konnten aus dem Kaliumsalz das Baryumsalz und das Chlorür krystallinisch gewonnen werden, so dass diese Säure ganz verschieden ist von der oben beschriebenen Azosäure. 2. Durch Oxydation der Dibromorthoamidobenzolsulfosäure,

$C_6H_2Br_2.NH_2.SO_3H$, mit Kaliumpermanganat konnten keine krystallisirende Verbindungen gewonnen werden. 3. Aus Dibrompar-

amidobenzolsulfosäure, $C_6H_2Br_2NH_2.SO_3H$, dargestellte Tetrabromazobenzoldisulfosäure, $C_{12}H_4Br_4N_2(SO_3H)_2 + 2H_2O$, bildet rothe glänzende, in Wasser und Weingeist leicht lösliche Blättchen; das Kaliumsalz, $C_{12}H_4Br_4N_2(SO_3K)_2 + 2H_2O$, bildet langgestreckte, flache Blätter, die schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser sich lösen; das Baryumsalz, $C_{12}H_4Br_4N_2(SO_3)_2Ba + 3H_2O$, ist ein fleischrother, krystallinischer Niederschlag, unlöslich in Wasser; das Calciumsalz, $C_{12}H_4Br_4N_2(SO_3)_2Ca + 4H_2O$, ist schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich und krystallisirt daraus in rothen, rhombischen Blättchen; das Bleisalz ist ein wasserfreier, braunrother, in heissem Wasser etwas löslicher Niederschlag; das Chlorür, $C_{12}H_4Br_4N_2(SO_2Cl)_2$, krystallisirt aus Benzol in gelbraunen, bei 258 bis 262° schmelzenden Blättchen; das Amid, $C_{12}H_4Br_4N_2(SO_2NH_2)_2$,

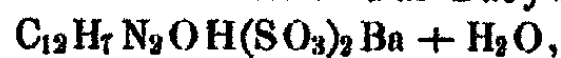
krystallisirt aus Weingeist in hellvioletten, langen seidenglänzenden Nadeln, die ohne zu schmelzen verkohlen. 4. Aus Tribromamido-
 benzolsulfosäure, $C_6HBr_3NH_2 \cdot SO_3H$, dargestellte Hexabromazo-
 benzoldisulfosäure bildet äusserst leicht lösliche, gelbrothe, flache
 Nadeln, das Kaliumsalz, $C_{12}H_2Br_6N_2(SO_3K)_2 + 3H_2O$, citronen-
 gelbe, seidenglänzende Nadeln, schwer in kaltem, leicht in heissem
 Wasser und in Weingeist löslich; das Baryumsalz,



gelbrothe, ziemlich schwer in heissem Wasser lösliche Prismen; das
 Calciumsalz, $C_{12}H_2Br_6N_2(SO_3)_2Ca + 7H_2O$, rothe, schwer in
 kaltem, leichter in heissem Wasser lösliche Blättchen; das Bleisalz,
 $C_{12}H_2Br_6N_2(SO_3)_2Pb + 4H_2O$, gelbe, hexagonale Pyramiden, schwer
 in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich. Das Chlorür,
 $C_{12}H_2Br_6N_2(SO_2Cl)_2$, krystallisirt aus Benzol in tief violetten, bei
 222—224° schmelzenden Tafeln; das Amid, $C_{12}H_2Br_6N_2(SO_2NH_2)_2$,
 bildet ziemlich leicht in heissem Wasser und in Weingeist lösliche
 Wurzeln, die ohne zu schmelzen verkohlen. — Hydrazosäuren konnten
 aus den beschriebenen Azosäuren nicht dargestellt werden. *Pinnet.*

Ueber die Sulfosäuren des Oxyazobenzols von H. Wilsing
 (*Ann.* 215, 228—242). Aus Azoxybenzol, $C_6H_5 \cdot N_2O \cdot C_6H_5$, welches,
 wie Wallach (*diese Berichte* XIII, 525) gezeigt hat, durch Schwefel-
 säure in das isomere Oxyazobenzol, $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_4OH$, übergeführt
 wird, hat Verfasser durch Erwärmen desselben mit rauchender Schwefel-
 säure Sulfosäuren des Oxyazobenzols dargestellt. Die Monosulfosäure
 entsteht am reichlichsten, wenn Azoxybenzol mit 5 Theile Säure auf
 100—110° erwärmt wird, bis eine Probe sich klar in Wasser löst.
 Nach dem Verdünnen mit Wasser scheidet sich innerhalb 24 Stunden
 die Monosulfosäure ab, während in der Mutterlange Di-, Tri- und
 Tetrasulfosäure bleiben. Um diese darzustellen, erhitzt man besser
 mit 10 Theile rauchender Schwefelsäure auf 150°, wobei stets die
 Trisulfosäure in grösster Menge sich bildet. Die Trennung dieser
 Säuren geschieht in der Weise, dass man nach dem Verdünnen mit
 Wasser die Monosulfosäure ankrystallisiren lässt, die Mutterlange mit
 Kalk neutralisirt, die vom Gyps abfiltrirte Lösung mit Kaliumcarbonat
 versetzt und nach dem Filtriren eindampft. Hierbei krystallisirt zuerst
 das Salz der Disulfosäure, dann das der Tetrasulfosäure und schliess-
 lich wird das Salz der Trisulfosäure mit Alkohol aus der Mutterlange
 gefällt. — Die Monosulfosäure, $C_6H_4(SO_3H)N_2C_6H_4 \cdot OH$, kry-
 stallisirt in schmalen, röthlichen, metallglänzenden Blättchen, die sehr
 leicht in Wasser, weniger in verdünnten Säuren und in Alkohol löslich
 sind. Das Kaliumsalz, $C_{12}H_8N_2OHSO_3K + H_2O$, bildet gelb-
 rothe Blättchen oder Nadeln, ist ziemlich schwer in kaltem, leicht in
 heissem Wasser, schwer in Alkohol löslich. Das Baryumsalz ist

ein gelbrother Niederschlag, der in heissem Wasser schwer löslich ist und daraus wasserfrei in leichten, röthlichgelben, glänzenden Blättchen krystallisirt. Das Silbersalz, ein gelber, flockiger Niederschlag, krystallisirt aus heissem Wasser in gelblichen bis röthlichen Blättchen. Das Chlorür krystallisirt aus Aether in rothgelben, bei 122° schmelzenden Blättchen; das Amid krystallisirt aus Weingeist in fleischfarbenen, bei 212° schmelzenden Blättchen. Bei der Reduktion mit Zinnchlorür entsteht kein Anilin, woraus Verfasser schliesst, dass die Sulfogruppe und das Hydroxyl sich nicht in einem Benzolkern befinden. Die gleich zusammengesetzte von Griess (*diese Berichte* XI, 2194) beschriebene, aus der Diazoverbindung der Sulfanilsäure und Phenol dargestellte Säure ist mit der oben erwähnten nicht identisch. Das Chlorür der Säure von Griess verkohlt bei 250° ohne zu schmelzen; das Baryumsalz derselben enthält 2 und 5 H₂O. — Die Disulfosäure, C₁₂H₇N₂OH(SO₃H)₂, bildet gelbrothe, sehr leicht in Wasser, etwas schwerer in verdünnten Säuren lösliche Nadeln. Das Kaliumsalz derselben, C₁₂H₇N₂OH(SO₃K)₂ + 2 H₂O, bildet dunkelrothe, ziemlich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser, schwer in Weingeist lösliche Nadeln. Das Baryumsalz,



ist ein rothgelber, in kaltem Wasser schwer löslicher, krystallinischer, das Silbersalz ein dunkelrother, krystallinischer Niederschlag. — Die Trisulfosäure, C₆H₂(SO₃H)₂OH · N₂ · C₆H₄ · SO₃H, bildet flache, rubinrothe, metallglänzende, an der Luft zerfliessliche Nadeln, die auch in Weingeist leicht löslich sind. Das Kaliumsalz, C₁₂H₆N₂OK(SO₃K)₃ + 3 H₂O, bildet goldgelbe, leicht in Wasser, schwer in Weingeist lösliche Nadeln, das Baryumsalz,



ist ein dunkelbrauner, das Bleisalz, C₁₂H₆N₂S₃O₁₀Pb₂ + 1.5 H₂O, ein gelbrother, krystallinischer Niederschlag. Das Silbersalz, ein dunkelrother Niederschlag, zersetzt sich beim Erwärmen unter Bildung eines Silberspiegels. Das Chlorür scheidet sich aus Benzol als rothes, bei 217—220° schmelzendes Krystallpulver ab. Das Amid krystallisirt in kleinen, bei 260° schmelzenden Blättchen. — Das Kaliumsalz wird durch Brom sofort zu Tribromphenol zersetzt, durch Reduktionsmittel, am besten Schwefelammonium, in Sulfanilsäure, C₆H₄ · NH₂ · SO₃H, und eine Paramidophenoldisulfosäure, C₆H₂OH · NH₂ · (SO₃H)₂, übergeführt. Diese neue Amidophenoldisulfosäure krystallisirt in feinen weissen, seidenglänzenden, zerfliesslichen Nadeln, ist schwer in Weingeist, nicht in Aether löslich, zeigt in alkalischer Lösung bei starker Verdünnung eine blaue, allmählich verschwindende Fluorescenz und giebt mit Eisenchlorid tief violette Färbung. Das saure Kaliumsalz, C₆H₂NH₂ · OH · (SO₃)₂KH + H₂O,

gelbliche Nadeln, ist schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich, das analog zusammengesetzte und ebenfalls in kaltem Wasser schwer lösliche Ammoniumsalz bildet quadratische Prismen. Das neutrale Bleisalz, $C_6H_2NH_2 \cdot OH \cdot (SO_3)_2Pb + H_2O$, ist ein fast farbloser, krystallinischer Niederschlag. Aus dem Kaliumsalz erhält man durch Einleiten von salpetriger Säure und Füllen mit Alkohol das diazophenoldisulfosaure Kalium, $C_6H_2(SO_3K)_2N_2O + H_2O$, in kleinen schwefelgelben, leicht löslichen Nadeln, die durch Kochen mit Alkohol sehr schwer, leichter durch Wasser zersetzt werden und hierbei hydrochinondisulfosaures Kalium,



in gelbrothen, glänzenden Krusten liefern. Diese Hydrochinondisulfosäure, welche mit Eisenchlorid Violettfärbung und ein in Essigsäure leicht lösliches Bleisalz liefert, ist verschieden von den beiden bisher bekannten Disulfosäuren des Hydrochinons. — Die Tetrasulfosäure konnte nicht krystallisirt erhalten werden. Das Kaliumsalz, $C_{12}H_5N_2OH(SO_3K)_4 + 7.5 H_2O$, bildet goldgelbe, ziemlich schwer in kaltem Wasser, schwer in Weingeist lösliche Nadeln. Das Baryumsalz, $C_{12}H_5N_2OH(SO_3)_4Ba_2 + 7H_2O$, ist ein gelbrother, krystallinischer Niederschlag, schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich. Das Bleisalz ist ein gelbrother Niederschlag, Zinnchlorür entfärbt die Salzlösungen dieser Säure, Silbersalze werden sofort durch dieselben reducirt und Bromwasser zersetzt sie zu Tribromphenol.

Pinner.

Ueber Monobrompseudocumolsäure und Dibrommesitylensäure von Hermann Süssenguth (*Ann.* 215, 242—252). Zur Darstellung des Brompseudocumols benutzte Verfasser ein durch Schütteln mit heisser Natronlauge und Destilliren über Natrium von Phenolen befreites Theeröl, das durch Fraktioniren zwischen 161—169° constant siedete. Das durch vorsichtiges Bromiren erhaltene und nach dem Fraktioniren durch starkes Abkühlen zum Krystallisiren gebrachte Bromderivat schmolz nach dem Auspressen und Umkrystallisiren aus Alkohol bei 72° und wurde durch Kochen mit einer eisessigsäuren Chromsäurelösung oxydirt. Die so erhaltene Brompseudocumolsäure, $C_9H_7Br(CH_3)_2CO_2H$, krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen Nadeln, die bei 172—173° schmelzen und bei vorsichtigem Erhitzen in glanzlosen Nadeln sublimiren. Ihre Salze mit den Schwermetallen sind in der Hitze leicht zersetzlich. Das Calciumsalz, $(C_9H_7BrO_2)_2Ca + 2H_2O$, bildet leicht lösliche Nadeln, das Baryumsalz,



baumartig verzweigte Nadelbüschel, das Kaliumsalz sehr leicht lösliche, leicht verwitternde, concentrisch gruppirte Nadeln. Zum Vergleich dargestellte Brommesitylensäure (Schmp. 212°) giebt ein Calciumsalz mit 5H₂O in Nadelbüscheln. Als Nebenprodukt beim

Bromiren des zwischen 161—169° siedenden Kohlenwasserstoffs wurde Dibrommesitylen in reichlicher Menge erhalten, welches nach dem Fraktioniren bei 277—278° siedete und bei 64° schmolz und früher (*Zeitschr. für Chem.* 7, 454) vom Verfasser als Dibrompseudocumol beschrieben worden ist. Durch Kochen mit rauchender Salpetersäure wurde daraus neben öligen Produkten ein Dinitromonobrommesitylen, $C_9H_7Br(NO_2)_2$, welches in langen, bei 194° schmelzenden Nadeln krystallisirt, gewonnen. Durch eine eisessigsäure Chromsäurelösung (es wurde nur halb so viel Chromsäure genommen als die Theorie verlangt, trotzdem wird ein grosser Theil weiter oxydirt) wurde aus dem Dibrommesitylen die Dibrommesitylensäure dargestellt, welche mit Wasser gefällt und aus Wasser umkrystallisirt, kleine farblose Nadeln bildet, die sehr leicht in Alkohol, schwerer in Benzol sich lösen, bei 194—195° schmelzen und bei vorsichtigem Erhitzen in lebhaft glänzenden Nadeln sublimiren. Das Calciumsalz, $(C_9H_7Br_2O_2)_2Ca + 7H_2O$, krystallisirt in leicht löslichen Nadeln oder grossen quadratischen Tafeln, das Baryumsalz, $(C_9H_7BrO_2)_2Ba + 3\frac{1}{2}H_2O$, in ziemlich leicht löslichen Prismen. — Die Oxydation der Tribromderivate der Trimethylbenzole ergab negative Resultate.

Pinner.

Nitroso- und Nitrometakresol von G. Bertoni (*Gazz. chim.* XII, 302). Durch allmählichen Zusatz der berechneten Menge Nitrosylsulfat, $SO_4 \begin{matrix} NO \\ \vdots \\ H \end{matrix}$ zu einer Mischung von 1 Theil Metakresol und

30 Theile Eiswasser wird Nitrosometakresol, $C_6H_3 \begin{matrix} NO \\ \vdots \\ CH_3 \\ \vdots \\ OH \end{matrix}$, erhalten,

identisch mit dem von Wurster und Rödel aus Nitrosodimethylmetatoluidin dargestellten Körper. Nitrosometakresol wird leicht in ein bei 128° schmelzendes, in Nadeln krystallisirendes Nitrometakresol,

$C_6H_3 \begin{matrix} NO_2 \\ \vdots \\ CH_3 \\ \vdots \\ OH \end{matrix}$, verwandelt, indem man die alkalische Lösung desselben

mit Ferricyankalium bis zum Kochen erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit Schwefelsäure angesäuert, das Nitrometakresol durch Aether aufgenommen und durch Krystallisiren aus heissem Wasser gereinigt.

Dübner.

Ueber Propylmetakresol und seine Derivate von G. Mazzara (*Gazz. chim.* XII, 332). Propylmetakresol wird erhalten durch 8—10stündiges Erhitzen von Metakresol (10 g), Propylalkohol (7 g) und wasserfreiem Chlormagnesium (25 g) im verschlossenen Rohr auf

200—210°. Propylmetakresol, $C_6H_3 \begin{matrix} CH_3 \\ \vdots \\ C_3H_7 \\ \vdots \\ OH \end{matrix}$, siedet bei 230—232°

(uncorrigirt bei 734 mm Barom.), bildet ein fast farbloses Liquidum.

Bei der Darstellung desselben bildet sich gleichzeitig der Propyläther,

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_3\text{H}_7 \\ | \\ \text{OC}_3\text{H}_7 \end{array}$, (Sdp. 235—240°), welcher mittelst verdünnter Kali-

lauge vom Phenol getrennt wird. Der Methyläther, $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_3\text{H}_7 \\ | \\ \text{OCH}_3 \end{array}$,

(Sdp. 226° bei 740 mm Druck) wird durch Digeriren des Phenols mit Kalihydrat und Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung im Wasser-

bade gewonnen. Die Acetylverbindung $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_3\text{H}_7 \\ | \\ \text{OC}_2\text{H}_3\text{O} \end{array}$, mittelst

Acetylchlorid aus dem Phenol dargestellt, bildet ein bei 239—241° (743 mm Druck) siedendes Liquidum. Ein Nitrosoderivat wird erhalten, wenn das Phenol in verdünnter, alkalischer Lösung mit einer verdünnten Lösung von Kaliumnitrit unter Abkühlung gemischt, sodann die Mischung mit Essigsäure versetzt wird. Die Nitroverbindung wird hierdurch abgeschieden. Sie krystallisirt aus Benzol in kleinen gelben, bei 140° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln. Döbner.

Krystallinische Verbindungen von Naphtalin und Benzol mit Antimontrichlorid von W. Smith und G. W. Davis (*Chem. Soc.* 1882, I, 411). Werden 3 Theile Antimontrichlorid und 2 Theile Naphtalin zusammengeschmolzen, so krystallisiren beim Erkalten klinorhombische Tafeln von der Zusammensetzung $3\text{SbCl}_3 \cdot 2\text{C}_{10}\text{H}_8$ aus. Die analoge Benzolverbindung $3\text{SbCl}_3 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ krystallisirt in derselben Form, wenn man 3 Theile Antimonchlorid in etwa 4 Theilen Benzol löst und die Lösung erkalten lässt. Die Krystalle sind farblos und durchsichtig, werden aber an der Luft schnell opak und zerfliessen.

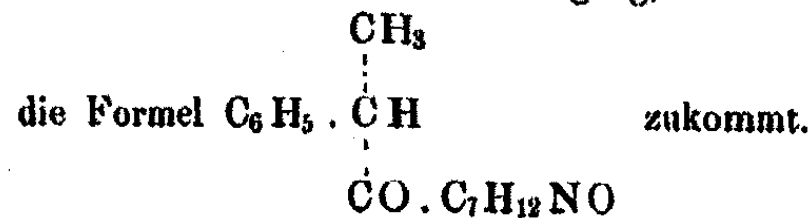
Schotten.

Ein neuer Beweis, dass das Chinolin zu den aromatischen Substanzen gehört von W. Smith und G. W. Davis (*Chem. Soc.* 1882, I, 412). Chinolin liefert bei erschöpfender Chlorirung Perchlorbenzol und Perchloräthan. Zu dem Zweck wird es mit dem 10fachen Gewicht Antimonpentachlorid successive mehrere Stunden auf 170°, 280°, 320° und 400° erhitzt, indem nach jedem Erhitzen die gebildete Salzsäure aus dem Rohr herausgelassen wird. Dann wird Chlor in die braune Masse geleitet und nochmals erhitzt. Die beiden entstandenen Chloride werden durch Sublimation und Krystallisation getrennt.

Schotten.

Ueber die Einwirkung des Kaliumpermanganats auf Hydroapoptropin von L. Pesci (*Gazz. chim.* XII, 285, 329). Verfasser erhielt aus Atropin durch Behandlung mit rauchender Salpetersäure das sogenannte Apoptropin, $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NO}_2$, und aus letzterem mittelst Natriumamalgam das Hydroapoptropin, $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NO}_2$. Oxydirt man das

Sulfat des Hydroapatropins in stets neutral gehaltener Lösung mit Kaliumpermanganat, so verwandelt es sich in eine neue Base, das »Homohydroapatropin« (sic!), $C_{16}H_{21}NO_2$, diese bildet ein farbloses und geruchloses, dickes Liquidum, welches krystallisirende Salze bildet und sehr leicht mit Kohlensäure zu einem krystallinischen Körper $(C_{16}H_{21}NO_2)_2CO_2$ sich verbindet. Barytwasser zerlegt das Homohydroapatropin in Hydratropasäure, $C_9H_{10}O_2$, und Tropigenin, $C_7H_{13}NO$, (Schmp. 159—161°), letzteres ist identisch mit der von Merling aus Tropin mittelst Permanganat erhaltenen Base. Verfasser schliesst aus dieser Zerlegung, dass dem Homohydroapatropin



Döbner.

Einwirkung der Halogene auf die Sacchulminkörper von Fausto Sestini (*Gazz. chim.* XII, 292). Durch Einwirkung von Brom auf Sacchulminsäure, $C_{11}H_{10}O_4$, wurde ein Bromid erhalten, welchem Verfasser die Formel $C_{22}H_{18}Br_3O_{11}$ giebt; Chlor erzeugte ein Dichlorid, $C_{11}H_8Cl_2O_6$, welches durch Kochen mit Kalilauge in Oxysacchulminsäure, $C_{11}H_8O_6$, übergeht. Bei der Einwirkung des Chlors auf Sacchulmin entsteht allem Anscheine nach das gleiche Produkt wie aus Sacchulminsäure; ein Gemisch von Kaliumchlorat und Salzsäure dagegen erzeugt ein Trichlorid, $C_{11}H_8Cl_3O_6$.

Döbner.

Ueber den Farbstoff (Ruberin) und das Alkaloïd (Agarythrin) im Agaricus ruber von T. L. Phipson (*Chem. news* 56, 199—200). Der Farbstoff löst sich in Wasser und in Alkohol, erscheint rosenroth im durchfallenden Licht, besitzt blaue Fluorescenz und giebt (in verdünnter Lösung) zwei Absorptionsbänder im grünen Theil des Spektrums. Zur Gewinnung des (bitter und dann brennend schmeckenden) Alkaloïds wurden die frisch gesammelten Schwämme 48 Stunden mit 8 pCt. salzsäurehaltigem Wasser stehen gelassen, die Lösung filtrirt, mit Soda schwach übersättigt und mit Aether ausgezogen; der Aether hinterliess nach dem Verdunsten eine gelblich-weiße, amorphe Masse, welche sich in Aether und Alkohol, langsam in kalter Salzsäure löst; das Sulfat scheint gar nicht in Wasser löslich zu sein, wohl aber in Alkohol. Mit Salpetersäure sowie Chlorkalk, ferner mit Luft in ätherischer Lösung geht die Substanz in einen rothen Farbstoff über, der vielleicht mit obigem Ruberin identisch ist.

Gabriel.

Vergleichener Einfluss von zwei metameren Körpern auf das Wachsthum von Nicotiana longiflora von J. Emerson Reynolds (*Chem. News* 46, 271—272). Von drei gleich starken Exemplaren der genannten Tabakspflanze, welche sich unter sonst gleichen Bedin-

gungen befanden, wurde die erste mit gewöhnlichem Wasser, die zweite zwei Mal wöchentlich mit 0.2procentiger Schwefelharnstofflösung, die dritte ebenso oft mit 0.2procentiger Ammoniumsulfocyanidlösung begossen. No. 3 begann schon bei der dritten Dosis zu welken, erholte sich aber stets, wenn der Boden, in dem sie stand, mit reinem Wasser ausgewaschen wurde. No. 2 schoss nicht so sehr in die Höhe wie No. 1, entwickelte sich aber im übrigen kräftiger. Doch erwies es sich zweckmässig, nach je zwei Dosen den Boden mit reinem Wasser auszuwaschen, sonst blieben die unteren Blätter in Wachstum und Färbung zurück; dieser Rückgang ist gewiss auf die Bildung von Ammoniumsulfocyanid aus Schwefelharnstoff zurückzuführen. — Die physiologische Wirkung von Verbindungen wird also weniger von den in ihnen enthaltenen Elementen als von deren Lagerung beeinflusst.

Gabriel.

Beiträge zur technischen Rohstofflehre von Fr. v. Höhnel (*Dingler's polyt. Journ.* 246, 465—472). An eine ausführliche Besprechung des Baues und der mikroskopischen Unterscheidung der Seidenarten, welche sich in der Kürze nicht wiedergeben lässt, knüpft Verfasser die folgende makrochemische Unterscheidung der Seidenarten. Gesättigte und dann mit dem gleichen Volumen Wasser versetzte Chromsäurelösung (auch mässig concentrirte, kochende Kalilauge) löst echte Seide (*Bombix mori*) sofort, in weniger als einer Minute, während fremde Seidenarten selbst nach zwei bis drei Minuten langem Kochen unangegriffen bleiben; wie echte Seide verhält sich Schafwolle, doch lassen sich beide durch concentrirte Salzsäure trennen, in welcher Seide sich sofort löst, Schafwolle etwas aufquillt. Um ein Gemenge von Baumwolle, Schafwolle, echte Seide und Yamamay-Seide quantitativ zu trennen, löst man in $\frac{1}{2}$ Minute durch kochende Salzsäure die echte Seide, dann durch zwei Minuten langes Kochen mit concentrirter Salzsäure die Yamamayseide und entzieht dem Rückstand durch Kalilauge die Wölle. Auch gegen Beizen sind die fremden Seidenarten (Yamamay u. s. w.) widerstandsfähiger als die echte Seide.

Gabriel.

Physiologische Chemie.

Ueber das Fieber von D. Finkler (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 29, 89—244). Finkler experimentirte am Meerschweinchen, besonders weil für dieses Thier ausreichende Angaben über das normale Verhalten vorliegen, und zwar im Zustande der Inanition, um den Einfluss von Unregelmässigkeiten der Nahrungsaufnahme auszuschliessen. Das Körpergewicht der fiebernden Thiere sank schneller als das

normaler (vgl. diese Berichte XIII, 2432), z. B. betrug im Mittel beim Fieberthier nach 25 Hungerstunden der procentische Gewichtsverlust, dividirt durch die Zahl der Hungerstunden 0,40, dagegen beim normalen nach 23,6 Hungerstunden derselbe Quotient 0,37; nach 43,9 resp. 48,8 Hungerstunden waren die Quotienten 0,37 resp. 0,34. Seite 111 bis 134 wird die Körpertemperatur normaler und fiebernder Thiere besprochen; die normale Temperatur, 9 cm tief im Darm gemessen, betrug im Mittel $38,9^{\circ}$ ($38,5 - 39,4^{\circ}$). Zur Erzeugung des Fiebers dienten Injectionen von Abscesseiter, welche übrigens nicht immer eine Erhöhung der Temperatur, sondern manchmal im Gegentheil eine Herabsetzung derselben (*»Collaps«*) herbeiführten. Finkler verglich in 14 Versuchsserien den Sauerstoffverbrauch und die Kohlensäureausscheidung normaler und fiebernder Thiere. Um die unter etwas abweichenden Verhältnissen erhaltenen Werthe vergleichbar zu machen, wurden auf Grund früherer Untersuchungen (*l. c.* und *Arch. f. d. ges. Physiol.* 15, 622) folgende Correcturen angebracht. Für je 1°C . Abnahme der Umgebungstemperatur wurde pro Kilo Körpergewicht und pro Stunde eine Erhöhung des Sauerstoffverbrauchs um 32,1 ccm und eine Erhöhung der Kohlensäureausscheidung um 20,2 ccm in Rechnung gebracht. Der Einfluss des Stadiums der Inanition, gemessen durch die Abnahme des Körpergewichts, wurde corrigirt nach Tabelle J, Seite 140; für den Verlust von je 1 pCt. des Körpergewichts beträgt danach die Herabsetzung der Sauerstoffaufnahme weniger als $\frac{1}{2}$ pCt., die Herabsetzung der Kohlensäureausscheidung bei hoher Umgebungstemperatur ($26,6^{\circ}$) 1,7 pCt., bei niedriger ($3,9^{\circ}$) 0,85 pCt. Ferner wurde die Jahreszeit berücksichtigt; im Winter fand nach Finkler eine von der Temperatur unabhängige spezifische Vermehrung des respiratorischen Gaswechsels gegenüber dem Sommer statt, und zwar im Verhältniss von 119,9 zu 100. Wie in einem von Colasanti (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 14, 125, 450) angestellten Versuche, so entsprach auch in Finkler's Versuchen der fieberhaften Temperatursteigerung eine Erhöhung des Gaswechsels. Folgende Tabelle enthält die gefundenen Mittelwerthe:

Temperatur der Umgebung	Steigerung des O-Verbrauchs	Steigerung der CO_2 -Abgabe
$25,64^{\circ}\text{C}$.	15,9 pCt.	15,9 pCt.
6,10	10,0 »	12,3 »
a. Körpertemperatur über 40°C .		
$26,20^{\circ}\text{C}$.	15,9 pCt.	13,5 pCt.
6,99	18,4 »	15,4 »
b. Körpertemperatur unter 40°C .		
$25,16^{\circ}\text{C}$.	15,9 pCt.	17,9 pCt.
5,55	3,7 »	10,0 »

Der O-Verbrauch war bei Körpertemperaturen unter 40° grösseren Schwankungen unterworfen als bei höheren Temperaturen. Im Fieber war die der Abnahme der Umgebungstemperatur entsprechende Steigerung des O-Verbrauchs kleiner als in der Norm, schwankte jedoch innerhalb weiterer Grenzen. — Die ausgeschiedene Kohlensäure wurde in Kalilauge absorbiert, nach Ansäuerung mit Phosphorsäure ausgepumpt und im gasförmigen Zustande gemessen. Leyden und Fraenkel, welche zu ähnlichen Resultaten kamen wie Finkler, benutzten eine weniger gute Methode der CO₂-Bestimmung. Die Steigerung der CO₂-Ausscheidung geht, wie die Tabelle zeigt, dem O-Verbrauch nicht immer parallel. Bei gesteigertem Stoffwechsel sinkt der respiratorische Quotient $\frac{\text{CO}_2}{\text{O}_2}$ schneller als bei trägerem Stoffwechsel, so beschleunigt künstliche Abkühlung das durch die fortschreitende Inanition bedingte Sinken dieses Quotienten, und auch im Fieber fällt derselbe schneller als bei dem nicht fiebernden, hungernden Thier. In § 9 handelt Finkler von dem Verhältniss der Körperwärme zur Grösse der Oxydationsprocesse und kritisirt die einschlägige Arbeit von Litten. Finkler unterscheidet drei Stadien des fieberhaften Processes: 1) Stadium der labilen Wärmeregulation, welches zur Steigerung der Körpertemperatur führt, die grössten Schwankungen der Wärmeproduktion und der Wärmeabgabe zeigt. 2) Stadium, ausgezeichnet durch erhöhte Wärmeproduktion und wieder in fast normaler Ausdehnung vorhandene Regulation. 3) Stadium, ausgezeichnet durch Labilität der Körpertemperatur, Absenkung des Sauerstoffverbrauchs unter die Norm und dadurch Rückkehr zum normalen Verhalten. § 10 bespricht das Fieber als heilende Reaktion im Organismus nach Pflüger (*dessen Archiv* 14, 513), § 11 die Theorie des Fiebers, welches im Wesentlichen als eine Erkrankung des die Temperatur regulirenden Nervensystemes aufgefasst wird.

Herter.

Das Pneumonometer von E. Pflüger (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 29, 244—246). Verfasser beschreibt einen Apparat zur Messung der nach einer tiefen Ausathmung in den Lungen zurückbleibenden Luft. Für den Menschen erhielt er mittelst des Pneumonometer Werthe dieser Residualluft zwischen 400 und 800 cem.

Herter.

Ueber die Reaktion der lebenden Magenschleimhaut von L. Edinger (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 29, 247—256). Edinger fand saure Reaktion in der Mehrzahl der Magendrösen während der Verdauung, nicht im Hungerzustande. Die saure Reaktion betrifft nicht immer, aber meistens die ganze Dicke der Schleimhaut, und findet sich auch im Pylorus, welcher nach Heidenhain alkalisches Secret liefert. Uebereinstimmend mit Lieberkühn (*Sitzungsber. d. Ges. z. Bef. d. ges. Naturwissensch.* Marburg 1874, 33, 77, 104) fand er auch das Pankreas

sowie die graue Substanz des Gehirns und die Retina sauer reagirend. Als Reagens diente die purpurrothe, gesättigte Lösung von Alizarin (am besten Flavopurpurin-haltig) in 10 pCt. Natronlauge, welche durch Säuren goldgelb gefällt wird (0.0007 g Salzsäure nach Schaal anzeigend); die Lösung wurde Thieren in eine Vene eingespritzt (Lieberkühn). Durch Einspritzung von Blutlaugensalz und milchsaurem Eisen konnte Bernard keine saure Reaktion in den Magendrüsen nachweisen.

Herter.

Studien über die Verdauung der Kuhmilch und über die Mittel, ihre Verdaulichkeit zu erhöhen von J. Uffelmann (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 29, 339 — 386). Verfasser behandelt 1) das Verhalten der Kuhmilch gegen verdünnte Salz- und verdünnte Milchsäure sowie gegen künstlichen Magensaft. 2) Die Ausnützung der festen Stoffe der Kuhmilch im Darmtractus fand er bei sich zu 90.5 pCt., bei Säuglingen zu 92.5 pCt. im Mittel. (Bei Erwachsenen fand Gerber 92.2 pCt., Rubner 89.8—92.3 pCt., bei einem Säugling Forster 93.65 pCt.) Vom Milchzucker geht nichts in die Faeces über, vom Eiweiss werden 98.4 bis 99.2 pCt. beim Erwachsenen ausgenutzt, beim Säugling 98.2 — 99.2 pCt., vom Aetherextrakt 93.4 — 95.6 pCt. resp. 93 — 94.9 pCt., von den anorganischen Salzen 44.2 — 56.6 pCt. resp. 45.4 — 57 pCt. 3) Das Kochen der Milch bei gewöhnlichem oder höherem Druck zerstört Fermente und niedere Organismen, erhöht aber nicht direkt die Verdaulichkeit. Die beim Kochen an der Luft sich bildende Kochhaut enthält alle Bestandtheile der Milch in verändertem Verhältniss. 4) Manche der zur Beförderung der Verdauung empfohlenen Zusätze wirken günstig, indem sie die klumpige Gerinnung der Milch im Magen verhindern und so eine vollständigere Peptonisirung herbeiführen. Am meisten empfiehlt sich nach Verfasser, die Milch mit 2 per Mille Salzsäure im Verhältniss 10:7.5 Volumen oder mit 4 per Mille Salzsäure im Verhältniss 5:7 allmählich zu mischen, indem die Milch in die Säure eingegossen wird. Nach 24stündigem Stehen enthält diese Mischung reichlich Pepton; sie kann nach Neutralisation mit Natriumcarbonat oder auch ohne diese als Nahrung dienen. — Buttermilch giebt im Magensaft lockere, leicht verdauliche Flocken, doch ist ihr hoher Gehalt an Milchsäure unter Umständen lästig.

Herter.

Ueber den von O. Loew und Th. Bokorny erbrachten Nachweis von der chemischen Ursache des Lebens von E. Baumann (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 29, 400 — 421). Antwort auf die Ausführungen von Loew und Bokorny, *diese Berichte* XV, 2753. Verfasser wendet sich zunächst gegen die Identificirung von lebendem Protoplasma mit aktivem Albumin, und bespricht die chemischen That-sachen, welche von früheren Forschern zur Unterscheidung von lebendem

und totem Protoplasma aufgedeckt wurden. Die Schwärzung verdünnter, alkalischer Silberlösung durch lebende Pflanzentheile ist, wie Loew und Bokorny selbst angeben, nicht ohne Ausnahme, und kann übrigens durch die verschiedensten Stoffe bewirkt werden (vgl. Tollens, *diese Berichte* XV, 1637); eine sichere Reaktion auf Aldehydgruppen ist diese Reduktion auch deshalb nicht, weil gewisse Aldehyde, z. B. Salicylaldehyd, Methoxybenzaldehyd, Homoparoxybenzaldehyd, das Reagens nur gelb färben, und in complicirteren Verbindungen, z. B. in Glucosiden die Aldehydgruppe schwer oxydirbar ist. Schliesslich wendet sich Verfasser gegen die von Loew und Bokorny angenommenen Atomwanderungen bei der Spaltung des Albumin und führt die Gründe an, welche für die Praeexistenz einer Phenolhydroxylgruppe resp. einer aromatischen Amidgruppe, sowie eines zweiten aromatischen Atomcomplexes im Albumin sprechen. Herter.

Ueber den Einfluss mässiger Sauerstoffverarmung der Einathmungsluft auf den Sauerstoffverbrauch der Warmblüter von G. Kempner (*Arch. f. pathol. Anat.* 89, 290—302). In zwei Versuchen von Bert (*La pression barométrique* 1878, p. 671) an Hunden, welche mittelst einer am Maul angebrachten Kappe aus einem Kautschuksack athmeten, zeigt sich schon bei Herabsetzung des Sauerstoffgehaltes der Einathmungsluft um wenige Procente eine Verringerung der Sauerstoffaufnahme; dagegen sprach ein Versuch von Friedlaender und Herter (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 8, 19) am tracheotomirten Kaninchen für ein durch Vermehrung der Respirationsthätigkeit auf einige Zeit (ca. 20 Minuten) ermöglichtes Gleichbleiben der Sauerstoffaufnahme noch bei einem bis 12.7 pCt. herabgesetzten O-Gehalt der Athmungsluft. Speck (*Untersuchungen über die Wirkung des veränderten Luftdrucks auf dem Athemprozesse* Cassel 1878; *diese Berichte* XII, 1702) fand die O-Aufnahme vermindert, schon bei mässiger Herabsetzung des O-Gehaltes der Luft. Diese Versuche und die von Kempner am Menschen angestellten (*Zeitschr. f. Klin. Med.* IV, 3), welche ein ähnliches Resultat ergaben, dauerten nur sehr kurze Zeit, und die erhaltenen Resultate werden daher unter anderem durch den Einfluss der bei Beginn der Versuche in den Lungen enthaltenen Residualluft zu stark beeinflusst. Kempner stellte deshalb mit Unterstützung von Herter länger (ca 1 Stunde) dauernde Experimente an verschiedenen Thieren an, welche, vollständig unversehrt und in ihren Bewegungen unbeschränkt, in einem geschlossenen Respirationssysteme athmeten. Der Apparat wurde nach einer Hoppe-Seyler'schen Modifikation des Verfahrens von Regnault und Reiset mit kleinen abgemessenen Mengen Sauerstoff in Verbindung gesetzt, und die Zeit notirt, in welcher dieselben verbraucht wurden. Bei Beginn dieser Experimente wurde die Luft des Apparates durch O-arme Gas-

gemische (13—17 pCt., meist 14—16 pCt.) verdrängt, und stets der Controlversuch mit atmosphärischer Luft angestellt. Folgende Tabelle (Auszug aus der S. 299 mitgetheilten) zeigt die erhaltenen Resultate; der verbrauchte Sauerstoff ist in Cubikcentimeter (bei 0 und 760 B) pro Kilo Körpergewicht angegeben.

	Körper- gewicht g	Sauerstoffverbrauch	
		Normale Luft ccm	Sauerstoffarme Luft ccm
Weisse Ratte	110	2819—4072	1973—3360
Junges Kaninchen	408	907—1115	875—1036
Junger Hund	682	1486—1658	1125—1523
Taube	156	2928—2569	2141—2187
Canarienvogel I.	19	8105—10604	8105—8571
» II.	21	6016—6959	6016—6959

Die Säugethiere zeigten ausnahmslos eine Herabsetzung des Sauerstoffverbrauchs in der sauerstoffarmen Luft, nicht so regelmässig die Vögel, welche demnach den Sauerstoffmangel in der Athmungsluft durch Erhöhung der Respirationsthätigkeit besser compensiren.

Hertter.

Beitrag zur Lehre vom Stoffwechsel des Neugeborenen und seine Beeinflussung durch die Narcose der Kreissenden von M. Hofmeier (*Arch. f. pathol. Anat.* 89, 493—536). Normal geborene Kinder, deren tägliche Aufnahme an Milch vom ersten bis zum achten Tag von 20 g auf 500 bis 600 g steigt, entleeren eine vom ersten Tag (10 g) bis zum 10. Tag auf das mehr wie sechsfache steigende Quantität Urin, dessen Farbe sich bis etwa zum dritten Tage bis zu den gesättigtesten Nuancen verdunkelt, dann allmählich wieder blässer wird; die Curve der Acidität und die des specifischen Gewichts nehmen denselben Verlauf, ebenso die der absoluten Harnstoffmenge, welche, mit 0.0795 g beginnend, am 4. Tage das Maximum 0.3931 g erreicht und dann wieder absinkt; auch scheint die Menge der Harnsäure bis zum 3. Tag zu steigen, sowie der den harnsauren Infarct der Niere bildende Process, welcher vorübergehende Eiweissausscheidung im Harn bedingt. Zugleich nimmt das Kind in auffallender Weise an Gewicht ab (7.5 pCt.); erst am 10. Tage ist das Geburtsgewicht wieder erreicht. Diese Angaben stimmen grösstentheils mit denen von Martin und Ruge (*Zeitschr. f. Geburtshilfe etc.* Stuttgart 1878) überein. — Bei Kindern, welche in der Chloroformnarkose der Mutter geboren werden, ist nach Hofmeier die Harnstoffausscheidung im Urin procentisch und absolut ver-

mehrt und erreicht früher ein gewisses Maximum, der harnsaure Infarkt ist häufiger, auch finden sich fast immer dunkelbräunliche Schollen oder Cylinder, besetzt mit reichlichen schwarzen Punkten, die als veränderte Blutextravasate anzusehen sind. Diese Kinder sind häufiger icterisch; sie gedeihen nicht so gut als normal geborene.

Herter.

Beiträge zur Kenntniss der Entstehung des inneren Baues und der chemischen Zusammensetzung von Kothsteinen von Friedrich Schuberg (*Arch. f. pathol. Anat.* 90, 73—87). Die Untersuchungen von Schuberg bestätigen die Lehre, dass eingeführte Fremdkörper die Veranlassung zu Darmsteinen abgeben. Er theilt folgende Analysen mit:

	A	I	IV
Wasser	22	57.3	0.0
Phosphorsaure Ammoniak-Magnesia	—	24.4	63.9
Phosphorsaurer Kalk	60.5	6.7	23.8
Phosphorsaure Magnesia	4.3	—	—
Kohlensaurer Kalk	—	—	4.6
Schwefelsaurer Kalk	1.1	1.3	0.7
Alkohol-Aether-Extrakt	0.3	0.8	0.8
Andere organische Substanzen	11.3	9.2	6.0

A ein von Abeles (*Württemb. Corr.-Bl.* 88, 1868) analysirter Stein; I Kothstein aus dem Wurmfortsatz eines Mannes; IV (getrocknet) Stein aus dem Rectum eines Knaben. Bei Pflanzen fressenden Thieren fand Schuberg öfter Calciumcarbonat in den Steinen, so auch in einem Magenstein eines Pferdes.

Herter.

Ueber den »Coefficient de partage« und über das Vorkommen von Milchsäure und Leucin im Magen von C. A. Ewald (*Arch. f. pathol. Anat.* 90, 333—350). Wird eine wässrige Säurelösung mit Aether geschüttelt, so theilen sich das Wasser und der Aether in die vorhandene Säuremenge, so dass das Verhältnis zwischen der in den Aether übergegangenen und der in einem gleichen Volum der wässrigen Lösung gebliebenen Säuremenge (coefficient de partage) ein für jede Säure charakteristisches ist (Berthelot, *diese Berichte* V, 829—831). Dieser Werth, welcher von der Concentration und der Temperatur beeinflusst wird, beträgt nach Berthelot für Mineralsäuren über 500, und ist für organische Säuren bedeutend kleiner, und zwar für Essigsäure z. B. = 1.4, für Oxalsäure = 9.5. Ewald fand für Essigsäure 2.0—2.2, für Oxalsäure 29.0—31.0; für Gährungsmilchsäure fand ihn Ewald = 7.0—11.1 (mit der Concentration stei-

gend), Richet dagegen = 11—8.8 (mit der Concentration fallend), im Mittel = 10. Die Bestimmung des Theilungsverhältnisses im Magensaft (Titration mit Kalkwasser und Phenolphthalein) führte Richet (*diese Berichte* 10, 729, 18, 1246. *Du suc gastrique de l'homme et des animaux*. Paris 1878) zu einer Bestätigung der Lehre, dass die freie Säure des Magensaftes im Wesentlichen Mineralsäure ist, daneben fand er geringe Mengen organischer Säure, vorwiegend Fleischmilchsäure. Nach Ewald ist diese Methode für den Magensaft nicht anwendbar, weil verschiedene organische Stoffe desselben, besonders Albuminstoffe und Peptone, freie Säure locker binden (als Indicator diente Rosolsäure); Ewald (*Zeitschr. f. klin. Med.* 1, 619, 1880) und specieller Danilewsky (*diese Berichte* 14, 115) haben diese Bindung für Mineralsäuren verfolgt, Ewald theilt nun einige Versuche mit, nach denen auch der Theilungscoefficient der Essigsäure durch Serumalbumin und Pepton in verschiedener Richtung beeinflusst erscheint. Verfasser citirt die divergirenden Befunde der Autoren in Bezug auf das Vorkommen von Milchsäure im Magensaft und schliesst sich auf Grund eigener Untersuchungen an Menschen und Hunden der Anschauung von Kietz (*Beiträge zur Lehre von der Verdauung im Magen*. I.-D. Erlangen 1881) an, wonach die Milchsäure im normalen salzsauren Magensaft fehlt und das Produkt einer abnormen Gährung ist, welche durch das Fehlen oder die geringe Quantität der Salzsäure im Magen veranlasst oder begünstigt wird. Der Magensaft unterscheidet sich durch manche Reaktionen von einer reinen Salzsäurelösung gleicher Acidität; Richet führte unter anderem an, dass er nicht wie diese die äquivalente Menge eines zugefügten Acetats zu zerlegen im Stande sei, denn er erhielt beim Schütteln der mit Natriumacetat versetzten reinen Salzsäurelösung mit Aether den Coefficienten der Essigsäure, während für den Magensaft ein erheblich höherer Coefficient erhalten wurde. Da eine mit Leucin versetzte Salzsäurelösung sich ähnlich verhielt, auch aus 8 Labmagen-schleimhäuten vom Kalb sich 5.6 g Leucin darstellen liessen, so schloss Richet, dass im Magensaft die Salzsäure grösstentheils an Leucin gebunden sei. Ewald konnte allerdings aus der Schleimhaut eines Hundemagens Leucin gewinnen, wenn dieselbe während der Verdauung entnommen wurde; Tyrosin fand sich nur nach Phosphorvergiftung in der Schleimhaut, in dem Magenschleime auch bei einem nicht vergifteten Thiere, nicht aber, wenn der Hund mehr als zwei Tage gehungert hatte; er schliesst daraus, dass das Leucin und Tyrosin sich normal nur im Mageninhalt bei der Verdauung bildet und leugnet die Secretion einer »Leucin-Chlorwasserstoffsäure«. — Schliesslich berichtet Ewald, dass Fibrin, welches nach Aufquellen in Salzsäure (5 pCt.) durch Auswaschen aller auf Lakmus reagirenden freien Säure befreit wurde, bei 10—12stündiger Digestion im Brütöfen durch

wässrige Pepsinlösung bei neutraler Reaktion theilweise peptonisirt wird. Hortor.

Ueber einen Fall von Lymphanglectosie mit Lymphorrhagie von Paul zur Nieden (*Arch. f. pathol. Anat.* 90, 350—387). Bei einem Mädchen entleerte sich aus den grossen Schanlippen eine milchige Flüssigkeit, welche nach Latschenberger bei einem specifischen Gewichte = 0.99941 enthielt: Wasser 93.32 pCt., fester Rückstand 6.68 pCt., Asche 0.81 pCt., Eiweiss 4.12 pCt., Fett 1.75 pCt. Der reiche Fettgehalt, welcher der Flüssigkeit durch Aether (ohne Zusatz von Natronlauge) entzogen werden konnte, weist auf die Beimengung von Chylus hin. Seite 380 Zusammenstellung von älteren Analysen ähnlicher Flüssigkeiten. Hortor.

Ueber einen neuen Formbestandtheil des Blutes und dessen Rolle bei der Thrombose und der Blutgerinnung von Julius Bizzozero (*Arch. f. pathol. Anat.* 90, 261—332). Die Arbeit bringt mehr anatomische als chemische Daten. Hortor.

Ueber die in den malarischen und gewöhnlichen Erdbodenarten enthaltenen Keime und niederen Organismen von Ceci (*Arch. f. experim. Pathol.* 16, 1—80). Behandelt unter anderem den Einfluss der Hitze und des salzsauren Chinins auf die betreffenden Organismen. Hortor.

Weitere Beiträge zur Lehre vom Icterus von Ernst Stadelmann (*Arch. f. experim. Pathol.* 16, 118—132). Nachtrag zu der in diesen Berichten 15, 2387 referirten Arbeit. Verfasser bespricht die Eigenthümlichkeiten des Icterus der Kaninchen, die physiologische Gallenfarbstoffausscheidung durch den Urin im Hungerzustande und der Icterus nach subcutaner Injection von Toluylendiamin. Bestimmungen an Gallenfelstehunden zeigten, dass hier der Icterus mit einer bedeutenden Vermehrung des durch die Galle ausgeschiedenen Bilirubins einhergeht, dass derselbe also durch die Polycholie bedingt wird. Eine gleichzeitige Vermehrung der Gallensäuren in der Galle war nicht zu constatiren. — Zur Gewinnung des Bilirubins aus dem Harn wurde dasselbe mit Kalkmilch ausgefällt, der Niederschlag mit Wasser gewaschen, mit verdünnter Salzsäure unter Kühlen mit Kältemischung bis zu ganz schwach alkalischer Reaktion versetzt, wieder ausgewaschen, getrocknet, gepulvert, unter vorsichtigem Ansäuern durch verdünnte Salpetersäure mit Chloroform extrahirt, zuletzt in der Wärme, die Rückstände der Chloroformextrakte mit Aether gewaschen und aus Chloroform umkrystallisirt. Hortor.

Beiträge zur Kenntniss der pharmakologischen Gruppe des Digitalins von O. Schmiedeberg (*Arch. f. experim. Pathol.* 16, 149—187). Diese von Buchheim aufgestellte Gruppe, welche die

meisten dem Pflanzenreiche entstammenden, stickstofffreien, starken Gifte umfasst — Schmiedeberg giebt eine systematische Zusammenstellung von 19 derselben — bewirkt Erhöhung des Blutdrucks in kleinen Dosen, Tod durch systolischen Herzstillstand in grossen. Chemisch haben diese Stoffe nur gemeinsam, dass sie keinen Stickstoff enthalten und keinen sauren Charakter haben; die meisten sind Glykoside.

I. Ueber die wirksamen Bestandtheile von *Nerium Oleander* L. Die gepulverten Blätter wurden mit Alkohol 50 pCt. ausgezogen und das Extrakt mit Bleiessig und Ammoniak fraktionirt gefällt. Die erste (gelbe) Fraktion bestand aus einer Gerbsäureverbindung, die zweite (weisse) lieferte das Neriin. Aus dem eingedampften Filtrat schied sich zunächst Neriantin in hellen Flocken aus, später Oleandrin als harzige Masse. Das Neriin ist vielleicht identisch mit Digitalein aus *Digitalis purpurea*. Es kann auch durch Alkaloidreagentien, z. B. Kaliumwismuthjodid oder Gerbsäure gefällt werden; die Gerbsäureverbindung wird in Alkohol gelöst, mit Zinkoxyd auf dem Wasserbade eingetrocknet, dann das freigewordene Neriin mit Alkohol absol. extrahirt und durch Aether gefällt; Wiederholung letzterer Behandlung dient zur Reinigung. Das Neriin ist löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Chloroform, Aether, Benzin, giebt wie fast alle specifischen Oleander- und Digitalisbestandtheile gelbe oder grüngelbe Färbung beim Kochen mit concentrirter Salzsäure. Auch giebt Neriin, Oleandrin und Neriantin sowie ihre durch Kochen mit Säuren neben Glukose erhältlichen Spaltungsprodukte Rothfärbung mit concentrirter Schwefelsäure und Bromkalium ebenso wie Digitalin und Digitaliresin. Das Oleandrin wird durch Lösen in viel Wasser (Löslichkeit 2 bis 3 ‰) und Ausschütteln mit Chloroform gereinigt erhalten als glashelle, sehr leicht in Alkohol, schwerer in Aether und Benzin, auch in mässig concentrirter Essigsäure lösliche Masse, die bei Berührung mit Wasser allmählich undurchsichtig wird. Bei langsamem Verdunsten der wässrig alkoholischen Lösung scheidet es sich theilweise in dünnen Tafeln ohne Krystallstruktur aus. Bei längerem Aufbewahren zersetzt es sich ebenso wie das Neriin; es wirkt wie Digitalin. Das unreine Neriantin (siehe oben) wird in wenig warmem, wässrigem Alkohol gelöst und Aether zugefügt. Wird nun die ätherische Lösung von der am Boden des Gefässes abgesetzten, wässrigen Schicht abgegossen und wieder mit Aether und etwas Wasser versetzt, so scheidet sich in der von Neuem abgesetzten, wässrigen Schicht das Neriantin allmählich in weissen Flocken aus, welche über Schwefelsäure gummiartig eintrocknen. Aus heissem, absolutem Alkohol scheidet es sich in halbrunden Sphärökrystallen ab, aus wässrigem Alkohol in feinen Fäden, aus ätherhaltigem Wasser in feinen, weichen Krystallnadeln. Es zeigt ähnliche

Löslichkeitsverhältnisse wie das Digitalin, wirkt aber nicht wie dieses.

II. In *Apocynum cannabinum* L. ist nach Untersuchungen von te Water enthalten Apocynin, in Alkohol und Aether sehr leicht, in Wasser fast gar nicht löslich, ein harziger Körper, welcher kein Glycosid zu sein scheint und wie Digitalin wirkt; ferner Apocynin, ein Glycosid, ähnlich dem Digitalein. Beiden fehlt die Bromschwefelsäurereaktion.

Herter.

Die Arsenwasserstoffvergiftung. Ein weiterer Beitrag zur Lehre vom Icterus von Ernst Stadelmann (*Arch. f. experim. Pathol.* 16, 221—255). Die Einathmung von Arsenwasserstoff bewirkt beim Menschen Icterus; bei Thieren constatirte Naunyn (*Arch. f. Anat. u. Physiol.* 1868) ebenso wie die übrigen Autoren keinen Icterus, beobachtete aber später, nach mündlicher Mittheilung an den Verfasser, das Eintreten desselben. Stadelmann sah denselben bei Hunden und Katzen eintreten, wenn die Vergiftung nicht entweder zu heftig oder zu schwach war. Allerdings fanden sich dabei nicht immer Gallensäuren im Harn, was durch eine verminderte Bildung derselben erklärt wird. Vergiftungsversuche an Gallenfelshunden zeigten in der Galle den Gallenfarbstoff absolut um das $3\frac{1}{2}$ fache, relativ um das 20fache vermehrt, während die Gallenmenge um das $5\frac{1}{2}$ fache und die Gallensäuren um das 10fache abgenommen hatten. Die Eindickung der Galle, welche auch nach Injection von Hämoglobinlösung in das Blut beobachtet wurde, sieht Verfasser als Grund der Resorption derselben an, so dass der eintretende Icterus nicht als hämatogener, sondern als hepatogener aufzufassen ist. — Vergleichende Versuche an hungernden Hunden ergaben, bei gleichbleibender Bilirubinausscheidung (vgl. Vossius, *quantitativ-spektralanalytische Bestimmung des Gallenfarbstoffes in der Galle*: J. D. Giessen 1879), ebenfalls eine Verminderung der Gallensäuren und der Galle, aber keine so hochgradige Eindickung der letzteren, so dass der Hungericterus sich nicht auf dieselbe Weise erklärt wie der Arsenwasserstofficterus.

Herter.

Weiterer Beitrag zur Kenntniss der Wirkung der Oxalbasen auf den Thierkörper von Hugo Schulz und J. Nep. Mayer (*Arch. f. exper. Pathol.* 16, 256—264). Im Anschluss an Untersuchungen über das salzsaure Oxaläthylin (l. c. XIII, 304) experimentirten Verfasser mit Chloroxalmethylin, Oxalmethylin und Oxalpropylin. Die gechlorten Basen wirkten stärker narkotisch.

Herter.

Ueber die physiologische Wirkung des Paraldehyds und Beiträge zu den Studien über das Chloralhydrat von Vincenz Cervello (*Arch. f. exper. Path.* 16, 265—290). Das Paraldehyd, welches vom Erwachsenen zu 10 g pro die vertragen wird, empfiehlt Verfasser als Hypnoticum und Anästheticum.

Herter.

Der Einfluss der Mikroorganismen auf die Caries der menschlichen Zähne von Willoughby Miller (*Arch. f. exper. Path.* 16, 291—304). Das erste Stadium der Zahncaries, namentlich das Entkalken des Zahngewebes, wird in weit überwiegendem Grade von den durch Gährung in der Mundhöhle erzeugten Säuren bedingt; darauf folgt erst die Einwanderung der Pilze.

Herter.

Die Kohlensäure in der Grundluft von G. E. Bentzen (*Zeitschr. f. Biologie* XVIII, 446—469). Nach einer Uebersicht der über den Gegenstand bereits vorhandenen Literatur theilt der Verfasser seine eigenen Versuche mit und kommt auf Grund seiner und fremder Beobachtungen zu dem Schluss, dass es nicht möglich sei, weder aus dem Kohlensäuregehalt, noch aus dem Nitrifikationsprocess, noch aus der chemischen Beschaffenheit der organischen Substanz die Disposition einer Stadt oder eines Stadttheils für Bodenkrankheiten zu erklären. Der Kohlensäuregehalt hängt ausser von Temperatur und Feuchtigkeit namentlich von der Durchlässigkeit des Bodens ab und von dem Gehalt an organischer Substanz. In hygienischer Hinsicht ist es aber natürlich sehr zweierlei, ob diese organische Substanz Humuserde oder eingedrungene Jauche ist.

Schotten.

Versuche über den Stoffwechsel von Kindern bei ausschliesslicher Milchnahrung von Camerer (*Zeitschr. f. Biologie* XVIII, 488—495). Die Versuche erstrecken sich auf 5 Kinder im Alter von 12—4 Jahren und über eine Versuchsdauer von 4 Tagen. Die tägliche Milchzufuhr betrug nahezu 2 L für jedes Kind. Als Geschmackscorrigens erhielten die Kinder, so oft sie wollten, dünnen Kaffee oder Thee; doch mochte keines derselben die Milch länger als vier Tage trinken. Erbrechen trat niemals ein. Die Hauptergebnisse der an Details reichen Untersuchung sind in folgender Tabelle niedergelegt:

	1.	2.	3.	4.	5.
Auf 100 Nahrungsfixa kommen Kothfixa	7.1	4.4	6.5	6.8	6.7
Auf 100 N der Nahrung kommen N im im Koth	5.2	3.3	5.5	8.0	9.3
Auf 100 N der Nahrung kommen N im Urin	94.8	88.3	117.2	106.3	106.7
Auf 100 Fett der Nahrung saurer Aetherextrakt im Koth	—	—	5.8	6.1	5.8
Auf 100 Asche der Nahrung Asche im Koth	—	—	48.3	48.5	46.8
Auf 1000 Wasser der Nahrung Urin .	869	928	870	873	834

Ein Kind hat also im Durchschnitt täglich 9.43 g Stickstoff verzehrt und in Koth und Urin zusammen ausgeschieden 9.97 g Stickstoff und dabei durchschnittlich 113 g pro Tag an Gewicht verloren.

Schotten.

Ueber die Nägeli'sche Theorie der Gährung ausserhalb der Hefezellen von A. Mayer (*Zeitschr. f. Biologie* XVIII, 543—552). Verfasser kommt auf Grund zweier Versuchsreihen zu dem Resultat, dass einmal Sprosshefzellen nicht durch eine Membran, also gleichsam durch Fernwirkung Zucker vergähren können und zweitens, dass Bacterien- und Hefegährung sich nicht gegenseitig ausschliessen oder beschränken. In der ersten Versuchsreihe hat er unverletzte Johannisbeeren 21 Stunden lang in Wasser und zu gleicher Zeit eine gleiche Quantität in mit Hefe versetztes Wasser gebracht und gefunden, dass der Alkoholgehalt in den der Einwirkung der Hefe ausgesetzt gewesenen Beeren nur um ein ganz geringes vermehrt war. In der zweiten Versuchsreihe hat er Zuckerlösung der Einwirkung von Stäbchenbacterien und Hefe ausgesetzt und gefunden, dass bei grösserem Hefegehalt nicht nur die Alkoholgährung, sondern auch die Säuregährung fortdauernd zunahm.

Schotten.

Ueber Gährung ausserhalb der Hefezellen von C. Nägeli (*Zeitschr. f. Biologie* XVIII, 543—552). Verfasser hat den ersten Versuch Mayer's mit Kirschen angestellt und gefunden, dass nach 40 Stunden die der Einwirkung der Hefe ausgesetzt gewesenen Kirschen bereits fast doppelt so viel Alkohol enthielten, als diejenigen, welche in reinem Wasser gelegen hatten. Die zweite Versuchsreihe Mayer's betreffend zeigt er, dass aus dessen eigenen Versuchen ein bedeutend stärkeres Zunehmen des Alkohols im Verhältniss zur Zunahme der Säure hervorgeht. Ferner setzt er an den Versuchen aus, dass Mayer bei Bestimmung der Acidität die Menge der Milchsäure und Essigsäure bestimmt hat, während die letztere vielmehr, als aus dem Alkohol entstanden, als Alkohol hätte berechnet werden müssen; weiter, dass er das numerische Verhältniss der Spalt- und Sprosspilze nicht gekannt hat, dass er die Luft nicht gehörig ausgeschlossen hat und anderes mehr.

Schotten.

Beobachtungen an Hunden mit Gallen fistel von F. Röhm ann (*Pflüger's Archiv* XXIX, 509—536). Bei den mehrere Wochen hindurch beobachteten Hunden mit Gallen fistel ist die Darmfäulniss, entgegen den Erfahrungen von Bidder und Schmidt, nicht vermehrt. Bei Fütterung mit Metzdorf-Zwieback, Fleisch und Butter zeigten die Hunde normale Verdauung; nur bei ausschliesslicher Fleischfütterung oder nach Eingabe von Fettsäure bekamen die Hunde Diarrhöen, welche aber nach Uebergang zur normalen Kost wieder verschwanden. Die Abwesenheit der erhöhten Darmfäulniss ergab sich einmal daraus,

dass die Aetherschwefelsäuren des Harns nicht vermehrt waren, zweitens aus der normalen Beschaffenheit des Koths. Die Stickstoffbestimmungen im Koth ergaben eine normale Ausnutzung der Nahrungsmittel und machen Kühne's Erklärung unnöthig, wonach bei Gallen fistelhunden das Nahrungsbedürfniss deshalb gesteigert ist, weil die in Folge des Fehlens der Galle im Darm fortbestehende Pepsinverdauung die pankreatische Verdauung störe. Die Resorption der Fette und Fettsäuren fand der Verfasser in Uebereinstimmung mit Bidder und Schmidt bei den Gallen fistelhunden bedeutend verringert, aber nicht ganz aufgehoben. Bemerkenswerth ist, dass nach den Versuchen des Verfassers die Fette nicht unverändert in die Fäces übergehen, sondern zum allergrössten Theil als freie Fettsäuren, zu einem kleineren Theil als Seifen, zum kleinsten als Neutralfette, während Voit behauptet (Ueber die Bedeutung der Galle u. s. w., Stuttgart 1882), dass die Fette bei Gallen fistelhunden grösstentheils unverändert in die Fäces gelangen. Bezüglich der Art der Resorption der Fette verwirft der Verfasser die Theorie der Osmose nach Emulsion durch die Galle und ist geneigt, letzterer eine anregende resp. erhaltende Wirkung auf die Epithelzellen zuzuschreiben, die er wie Hoppe-Seyler als lebende Organismen auffasst.

Schotten.

Analytische Chemie.

Eine Bürette für Flüssigkeiten, welche Kautschuk angreifen, von Karl Abraham (*Zeitschr. anal. Chem.* 22, 28). Die Bürette besteht aus einem graduirten Cylinder und einem heberartig gebogenen Glasrohre, welches mittelst eines Ringes an dem Cylinder so befestigt ist, dass es sammt dem Ringe mit geringer Reibung auf und nieder bewegt werden kann. Die Ausflussgeschwindigkeit kann durch mehr oder minder tiefes Eintauchen des Hebers beliebig erhöht und verringert werden. Wird der Heber ganz aus der Flüssigkeit gehoben, so entleert er sich doch nicht, weil er gleichschenkelig gemacht ist.

Schertel.

Scheidetrichter und Fettbestimmungsapparat von Gawalovsky (*Zeitschr. anal. Chem.* 22, 30). Der zum Verständnisse unentbehrlichen Zeichnungen wegen muss auf die Originalabhandlung verwiesen werden.

Schertel.

Ueber ein neues Verfahren der Bereitung einer Maassflüssigkeit zur Härtebestimmung des Wassers von C. R. C. Tichborne (*Chem. News* 46, 235). Die Lösung von Oelseife stellt Verfasser

sich dar, indem er eine alkoholische Lösung von Oelsäure mit einigen Tropfen Phenolphthalein versetzt und aus einer Bürette Normalnatronlösung bis zum Erscheinen der röthlichen Färbung zufließen lässt. 4.575 g Oelsäure verlangen 0.62 g NaHO oder 15.5 ccm Normalnatron. Die aus dieser Menge erhaltene Seife wird mit einer Mischung von gleichen Raumtheilen Wasser und Spiritus auf 820 ccm verdünnt und entspricht sodann der ursprünglichen von Clarke angegebenen Lösung. — Wird bei Bereitung der Seifenlösung Wasser statt Alkohol angewendet und die doppelte Menge Natronlauge zugegeben, so entsteht nach dem Verfasser ein gallertartiges Natriumoleat, welches Phenolphthalein nicht röthet. Nähere Angaben ertheilt der Verfasser nicht.

Schertel.

Ueber eine neue Form eines Apparates zur Bestimmung von Ammoniak im Trinkwasser von C. R. C. Tichborne (*Chem. News* 46, 247). Um zu verhüten, dass beim Abdestilliren des Ammoniaks aus Trinkwasser Ammoniak verloren gehe oder aus der Luft des Laboratoriums dem Destillate sich beimische, verbindet der Verfasser die tubulirte Vorlage, in deren Hals die Retorte mittelst eines Kautschukringes luftdicht eingefügt ist, mit zwei dem Liebig'schen Kaliapparate ähnlichen Kugelhöhren, die mit ammoniakfreiem Wasser gefüllt sind. Der Inhalt des ersten wird nach der Destillation mit dem Inhalte der Vorlage vereinigt. Zur bequemeren Fällung mit Wasser ist an die mittelste Kugel jedes Kugelapparates eine vertical abwärts gehende Glasröhre mit Hahn angeschmolzen. Die Röhre lässt man in ein Becherglas mit Wasser tauchen, saugt in den Kugelapparat die nöthige Menge ein und schliesst darauf den Hahn.

Schertel.

Bemerkungen zur Wasseranalyse von Reuben Haines (*Chem. News* 46, 227). Verfasser bespricht die Ausführung der üblichen Methoden der Ammoniakbestimmung in Wassern in eingehendster, einen Auszug nicht gestattender Weise.

Schertel.

Ueber die Darstellung von alkalischer Permanganatlösung zum Gebrauche bei der Wasseranalyse von Josef Stapleton (*Chem. News* 46, 284). Verfasser behauptet, dass ein beträchtlicher Theil der stickstoffhaltigen Substanzen, welche dem Aetzkali hartnäckig anhaften, dadurch entfernt werde, dass man das Kali in Calciumcarbonat enthaltendem Wasser löse. Das Kaliumpermanganat, in destillirtem Wasser gelöst, wird mit der geklärten Kalilösung vermischt. Das so dargestellte Reagens enthält immer noch Ammoniak, welches durch Destillation — am vortheilhaftesten mit Hülfe eines eingeleiteten Dampfstromes — entfernt werden muss.

Schertel.

Vorschlag zu einer Methode, um Kohlensäure, Stickstoff u. s. w. in gewissen Verbindungen zu bestimmen, von K. Sonden

(*Zeitschr. anal. Chem.* 22, 23—27). Verfasser beschreibt einen Apparat, mit welchem er die Menge der aus Verbindungen entwickelten Gase nicht aus dem Volumen bei constantem Drucke, wie beim Azotometer und dem Scheibler'schen Apparate, sondern bei constantem Volumen aus der Druckdifferenz vor und nach dem Versuche bestimmt. Er bezweckt damit die Anwendung eines Barometers zu umgehen und dadurch eine einfachere Formel zur Berechnung zu gewinnen. Wegen des Weiteren muss auf das Original und die demselben beigegebene Zeichnung verwiesen werden.

Schertel.

Ueber eine neue Methode zur Bestimmung des Stickoxydgases resp. der Salpetersäure von C. Böhmer (*Zeitschr. anal. Chem.* 22, 20—23). Verfasser fängt das über Chlorcalcium getrocknete Stickoxydgas in einem Kaliapparate auf, welcher mit einer Lösung von 10 g Chromsäure in 10—15 ccm einer 12 procentigen Salpetersäure gefüllt ist und bestimmt die Gewichtszunahme des Kaliapparates und des dahinter angefügten Chlorcalciumröhrchens (siehe *diese Berichte* XV, 1211). Eine Zeichnung veranschaulicht die Einrichtung des Apparates, wenn Salpetersäure nach dieser Methode bestimmt und deshalb durch die Eisenchlorürreaktion in Stickoxyd übergeführt werden soll.

Schertel.

Bestimmung der Schwefelsäure bei Anwesenheit grosser Mengen von Chloralkalien von B. Schultze (*Landw. Vers.-Stat.* XXVIII, 161—165). Aus Lösungen mit grossen Mengen von Chloralkalien, wie solche z. B. beim Schmelzen organischer Substanzen mit Salpeter und Kali zur Oxydation des Schwefels erhalten werden, fallen mit dem schwefelsauren Baryt erhebliche Mengen Chloralkalien, bis 3 pCt. des Niederschlages, nieder. (Bereits von H. Rose, (*Pogg. Ann.* 113, 627, *Zeitschr. anal. Chem.* 1, 80 nachgewiesen.)

Schertel.

Prüfung auf Baryum oder Schwefelsäure von Spencer Pickering (*Chem. News* 46, 223). Die schwächste Barytlösung, in welcher noch mit Sicherheit eine Reaktion mit Schwefelsäure vorgenommen werden konnte, enthielt 0.0000012 g Ba oder 0.00000135 g BaO im Cubikcentimeter, oder 1 Baryum in 833000 Wasser. Da die Trübung bereits in 2 ccm Lösung sichtbar wurde, so können also noch 0.0000024 g Baryum nachgewiesen werden.

Schertel.

Methode zur Bestimmung des Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffs in Auflösungen, die Schwefelwasserstoff enthalten, von Haldor Topsøe (*Zeitschr. anal. Chem.* 22, 5—10). Verfasser oxydirt den gelösten Schwefelwasserstoff mit einer Salpetersäure enthaltenden Permanganatlösung und zwar, wenn Chlor oder Brom bestimmt werden soll, mittelst raschen Zusatzes einer ziemlich starken Lösung bis zur bleibenden starken Rothfärbung oder auftretenden Bromgeruch, wobei aller Schwefel zu Schwefelsäure oxydirt wird; im Falle dass Jod zu

bestimmen ist, mit schwächerer Permanganatlösung, bis mit dem Erscheinen der braungelben Jodfärbung die Abscheidung des Schwefels vollendet ist. Die Ueberführung des freien Broms und Jods in die Wasserstoffverbindungen sowie die Zerstörung und Lösung des überschüssigen Permanganates und des ausgeschiedenen Manganhyperoxydes geschieht durch schweflige Säure, beziehentlich Oxalsäure, worauf die Halogene mit Silbernitrat gefällt werden.

Schertel.

Zur Trennung von Strontian und Kalk von D. Sidersky (*Zeitschr. anal. Chem.* 22, 10). Wird eine neutrale Lösung von Strontian und Kalk mit einem Gemische von schwefelsaurem und oxalsaurem Ammonium versetzt, so ist in dem Niederschlage der Strontian nur als schwefelsaures, der Kalk nur als oxalsaures Salz vorhanden. Aus dem Niederschlage kann auf dem Filter das Calciumoxalat durch verdünnte Salzsäure gelöst werden. Wird die Lösung von Strontian und Kalk vor dem Zusatze der beiden Ammonsalze mit Salzsäure schwach angesäuert, so wird nur Strontiumsulfat gefällt und der Kalk aus dem Filtrate durch Ammoniak als Oxalat niedergeschlagen.

Schertel.

Bestimmung des Schwefels im Roheisen von H. Rocholl (*Chem. News* 46, 236). Verfasser widerspricht der Behauptung von C. Craig, dass der Rückstand von der Auflösung des Roheisens in starker Salzsäure stets schwefelfrei sei, selbst wenn das Roheisen beträchtliche Mengen von Kupfer enthalte, und giebt die analytischen Belege für seine Ansicht.

Schertel.

Beeinträchtigung der Rhodaneisenreaktion durch Salze der alkalischen Erden von Hermann Werner (*Zeitschr. anal. Chem.* 22, 44). Grössere Mengen Chloride der alkalischen Erden, besonders Chlorcalcium, schwächen die Reaktion des Rhodankaliums auf Eisenoxyd und können dieselbe unter Umständen ganz verhindern; ähnlich wirken die Chloralkalien und die Nitrate der alkalischen Erden.

Schertel.

Maassanalytische Bestimmung von Kupfer, Eisen und Antimon nach F. Weil's Verfahren (*Chem. News* 46, 284; aus der *Revue des mines*). Siehe *Zeitschr. anal. Chem.* 9, 297 und 17, 439.

Schertel.

»Pyrological Notes« von W. A. Ross (*Chem. News* 46, 283 und 47, 4).

Schertel.

»Pyrological Notes« von W. A. Ross (*Chem. News* 46, 248). Verfasser befürwortet bei der Löthrohruntersuchung an Stelle von Boraxperlen solche von Borsäure anzuwenden und legt die angeblich erwachsenden Vortheile dar. (Die als charakteristisch geschilderten Erscheinungen treten in der vom Verfasser beschriebenen Weise nicht auf. Der Ref.)

Schertel.

Zur maassanalytischen Bestimmung der Hyperoxyde von W. Diehl (*Dingl. polyt. Journ.* 246, 196—200). Um Kaliumbichromat aus der Menge Jod, welche von jenem bei Digestion mit Jodkalium-

lösung abgeschieden wird, bestimmen zu können, darf man das Reaktionsgemisch statt mit Salzsäure (Mohr) auch mit Oxalsäure ansäuern; Manganoxydoxydul giebt dagegen, wenn statt der Salzsäure Oxal- oder Essigsäure benutzt wird, zu wenig Jod. Pyrolusit und vermeintliches Mangansuperoxyd, wie es aus Mangansulfat auf Zusatz von Permanganat bei Gegenwart von Salpetersäure ausfällt (es enthält 87.3—87.8 pCt. MnO_2), kann behufs jodometrischer Bestimmung gleich gut mit salzsaurer oder mit essigsaurer Jodkaliumlösung digerirt werden; im letzteren Falle macht etwa vorhandenes Eisenoxyd kein Jod frei, wie direkte Versuche mit Ferriacetat bestätigten, so dass man Manganbioxyd sowohl neben Eisenoxyd, als auch Eisenoxyd durch die Differenz der ein Mal mit Salzsäure, das andere Mal mit Essigsäure und Jodkalium digerirten Oxyde bestimmen kann. Auch bei der jodometrischen Untersuchung von Mennige und Bleisuperoxyd empfiehlt sich Ersatz der Salzsäure durch Essigsäure.

Gabriel.

Neues Verfahren einer raschen maassanalytischen Bestimmung des Manganhyperoxydes von J. W. Chalmers Harvey (*Chem. News* 47, 2). Das Hyperoxyd wird mit Salzsäure und überschüssigem Zinnchlorür gekocht, darauf Eisenchlorid im Ueberschusse zugegeben, um den Rest des Zinnchlorürs zu oxydiren und das durch Reduktion gebildete Eisenchlorür mit doppelt chromsaurem Kalium gemessen.

Schertel.

Neue Methode zur Trennung der Vanadinsäure von den Metallen von W. Halberstadt (*Zeitschr. anal. Chem.* 22, 1—11). Vanadinsäure lässt sich von Baryum, Calcium, Zink und Blei nach dem von Classen (*Zeitschr. anal. Chem.* 18, 391) für die Scheidung der Phosphorsäure und Arsensäure von den Metallen angegebenen Verfahren trennen. Der Rückstand der zur Trockne verdampften salzsauren Lösung wird mit überschüssiger, gesättigter Lösung von Ammoniumoxalat und einigen Tropfen concentrirter Essigsäure aufgenommen, hierauf unter langsamem Zutropfen von Essigsäure, solange noch ein Niederschlag bewirkt wird, im Becherglase erhitzt. Nach mehrstündiger Digestion in gelinder Wärme wird der Niederschlag filtrirt, mit der Mischung von gleichen Theilen concentrirter Essigsäure, Wasser und Alkohol gewaschen, das Filtrat in gewogener Platinschale eingedampft und nach Verjagung der Ammoniaksalze das zurückbleibende Vanadinoxid im Sauerstoffstrom geschmolzen und als Vanadinsäure bestimmt. Nur von den oben genannten Metallen ist die Trennung nach dieser Methode befriedigend. Vanadinsäure löst sich beim Kochen mit Oxalsäure unter Reduktion mit blauer, in den Oxalaten der Alkalien mit gelber Farbe, die auf Zusatz von Essigsäure in Blau übergeht. Aus der Lösung in Kaliumoxalat kann auf Zusatz von Alkohol und Essigsäure alles Vanadin als missfarbiges, grünes bis dunkelblaues

Oxyd abgeschieden werden; mit Natriumoxalat gelingt die Ausscheidung durch Alkohol nicht so vollständig, weniger noch bei Ammoniumoxalat. Meta- und orthovanadinsaure Salze verhalten sich wie die freie Säure.

Schertel.

Bestimmung der Salicylsäure in Milch und Butter von A. Rémont (*Bull. soc. chim.* 38, 547—548). 20 ccm Milch werden mit 2—3 Tropfen Schwefelsäure bis zur Bildung einer gleichmässigen Mischung, dann mit 20 ccm Aether geschüttelt. 10 ccm des Aetherextraktes werden verdunstet, der Rückstand mit 10 ccm Alkohol von 40° gelöst, nach dem Erkalten filtrirt und 5 ccm des Filtrates in einem graduirten Rohre von 0.015 m Weite mit 2—3 Tropfen 100stel Eisenchloridlösung versetzt; die dabei auftretende Färbung vergleicht man mit einer Flüssigkeit, welche auf analoge Weise aus einer 0.1—0.2 g Natriumsalicylat pro Liter enthaltenden Milch hergestellt ist (vgl. *diese Berichte* XV, 2944). Zur Butteruntersuchung werden 10 g mit 50 ccm Alkohol gekocht und im Uebrigen wie vorher angegeben behandelt.

Gabriel.

Analyse eines Helvyns aus Virginia von Reuben Haines (*Chem. News* 47, 6). Ein neuer Fundort dieses seltenen Mineralen wurde bei Amelia Court House, Virginia, entdeckt. Es kommt vor in Begleitung von Orthoklas und Topazolith in schwefelgelben Kristallen vom specifischen Gewicht 3.29. Das Ergebniss der vom Verfasser mit allerdings nicht zureichendem Materiale ausgeführten Analyse fügt sich nach Abzug der als Quarz vorhandenen Kieselsäure keiner der bisher aufgestellten Formeln.

Schertel.

Analysen von Tabakasche von R. Romanis (*Chem. News* 46, 248). Verfasser giebt die Analysen von Blättern und Blattrippen dreier Tabaksorten von Birma und Indien.

Schertel.

Neue Methode, Farbstoffe auf Garnen und Geweben zu ermitteln, von Julius Joffre (*Chem. News* 46, 211—212). Als Reagentien kommen Kalilauge (10 pCt.), Salzsäure, Salpetersäure, Ammoniak, Ferrisulfat und concentrirte Zinnsalzlösung zur Verwendung. Rothe Farbstoffe werden durch Kalilauge entweder 1) violett oder blau 2) braun oder 3) hellgelb resp. grau oder bleiben 4) unverändert. Violette Farbstoffe unterscheiden sich im Verhalten gegen Kali, indem sie entweder verändert oder nicht angegriffen werden. Die auf die verschiedenen Farbstoffe bezüglichen Einzelheiten lassen sich nicht im Auszuge wiedergeben.

Gabriel.

Bericht über Patente

von Rud. Biedermann.

William Windus in Bristol. Neuerung in der Schwefelsäurefabrikation. (Engl. P. 367 vom 24. Januar 1882.) Der Erfinder will die Kammersäure nicht im Gloverthurm denitriren, sondern durch Bewegen der Schwefelsäure die Stickstoffoxyde aus dieser abscheiden, bevor sie die Kammern verlässt. Die Gasentwicklung soll durch Luftverdünnung befördert werden. Die Bewegung soll durch ein Rührwerk hervorgebracht werden, oder einfacher dadurch, dass dünne Strahlen Schwefelsäure von der Decke der Kammer in die am Boden befindliche Säure fallen.

Adrien Lanquetin in Paris. Verfahren zur Darstellung von Chlormagnesium. (D. P. vom 9. September 1881.) Gebrannter Magnesit oder Dolomit wird in Chlorcalciumlösung eingetragen und diese mit Kohlensäure behandelt. Dabei scheidet sich kohlenaurer Kalk ab und Chlormagnesium bleibt in Lösung.

W. H. Walenn in London. Elektroabscheidung von Kupfer, Messing etc. (Engl. P. 1639 vom 4. April 1882.) Die Lösung wird bis nahe zum Siedepunkt erhitzt. Das Bad ist von einem Deckel bedeckt, welcher eine lange gewundene Condensationsröhre enthält. Oben enthält diese einen Behälter, welcher Stoffe zur Absorption der entweichenden Gase enthält.

P. C. Gilchrist und S. G. Thomas in London. Fabrikation von Nickel. (Engl. P. 1690 vom 8. April 1882.) Rohnickel wird geschmolzen, und in die geschmolzene Masse werden Luftströme injicirt, bis alles Eisen und andere Verunreinigungen oxydirt sind. Die Operation wird in einem dem Bessemer-Converter ähnlichen Apparat ausgeführt. Schlackenbildende Stoffe, wie Kalk oder Kieselsäure, werden zugesetzt. Das Futter des Ofens kann sauer oder basisch sein.

L. Clémandot in Paris. Behandlung von Metallen und Legirungen. (Engl. P. 696 vom 13. Februar 1882.) Die Metalle werden soweit erhitzt, dass die nöthige Ductilität eintritt, dann einem starken Druck ausgesetzt und unter andauerndem Druck abkühlen gelassen. Die Dichtigkeit der Metalle nimmt beträchtlich zu, und Stahl kann während des Drucks dauernd magnetisirt werden. Als Kraft soll vorzugsweise hydraulischer Druck angewendet werden.

L. Weiller in Angouleme. Fabrikation von siliciumhaltigem Kupfer. (Engl. P. 1821 vom 17. April 1882.) Ein Gemisch von 22.5—45 Gewichtstheile Fluorkieselkalium, 30—60 Glaspulver, 12.5—25 Kochsalz, 5—10 Soda, 6—12 Kalk, 25—90 Chlorcalcium wird in geschmolzenes Kupfer oder Bronze eingetragen.

George Scott in London. Fabrikation von Manganlegierungen. (Engl. P. 620 vom 8. Februar 1882.) Um Spiegeleisen und Ferromangan herzustellen, werden Braunstein, titanhaltiger Eisensand von Taranaki in Neuseeland (an Stelle von granulirtem Eisen) und Kohle in geeigneten Verhältnissen im Graphittiegel zusammengeschmolzen.

W. F. Reid in Stowmarket und D. Johnson in Chester. Fabrikation von Explosivstoffen. (Engl. P. 619 vom 19. Februar 1882.) Um den granulirten Explosivstoffen, welche Nitrocellulose enthalten, ein hartes, gleichmässiges Korn zu geben, befeuchten die Erfinder dieselben mit Holzgeist oder Spiritus und trocknen das Pulver.

Marc Eugène Sanlaville und Rodolphe Laligant in Paris. Verfahren zur Darstellung eines Sprengstoffes, enthaltend doppelt schwefelsaures Alkali, Salpeter, Glycerin, chloresaures Alkali und kohlenstoffhaltige Substanzen. (D. P. 19839 vom 12. April 1881.) Man stellt zwei Gemische her: a) 36.06 Theile Kalium- (oder Natrium-)bisulfat, 28.60 Theile Kaliumnitrat, 9.20 Theile Glycerin; b) 50—55 Theile eines Chlorats, 50—45 Theile kohlenstoffreicher Körper. Letztere Mischung soll bei der Entzündung soviel Wärme produciren, um im Gemische a) die Nitrirung des Glycerins und die Explosion des Nitroglycerins zu bewirken. Das kohlenstoffreiche Material wird mit concentrirten Lösungen der Bisulfate, des Nitrats und Chlorats getränkt und dann getrocknet. Dann rührt man die Masse mit Glycerin an und bringt sie in Form von Cartouchen.

Franz Josef Petry in Wien. Verfahren zur Darstellung von Sprengpapier. (D. P. 21160.) In eine heisse Lösung von 17 g gelbem Blatlaugensalz werden 17 g Lindenkohlenpulver gerührt, dann 35 g Salpeter und 70 g Kaliumchlorat und schliesslich Kleister aus 10 g Stärke zugesetzt. Mit dieser Mischung wird ungeleimtes Papier bestrichen. Nach dem Trocknen erhält auch die andere Seite einen Anstrich. Dies wird dreimal wiederholt.

Charles A. Seltzer in Basel. Darstellung der Nitrosoalphanaphtoldisulfosäure unter Benutzung des im Pat. 10785 geschützten Verfahrens der Darstellung von Sulfosäuren des Alphanaphtols. (D. P. 20716 vom 20. Januar 1882.) Man setzt zu der wässrigen Lösung des Einwirkungsproduktes von rauchender Schwefelsäure auf Alphanaphtol (vgl. Pat. 10785 der Badischen Anilin- und Sodafabrik, diese Berichte XIII, 1895) salpetrigsaures Natrium. Es entsteht glatt Nitrosoalphanaphtoldisulfosäure,



Die Salze dieser Säure färben Wolle und Seide im sauren Bade lebhaft gelb.

C. König in Höchst a./M. Farbstoff. (Engl. P. 627 vom 9. Februar 1882.) Um Alizarinblau in die wasserlösliche Verbindung überzuführen, kann anstatt des Alkalibisulfits neutrales Ammoniumsulfid benutzt werden. Zehnprocentige Alizarinblaupâte wird mit einer concentrirten Lösung des neutralen Sulfits mehrere Tage lang bei 30° bis 40° digerirt. Aus der gelben Lösung wird das wasserlösliche Alizarinblau dann durch Aussalzen gewonnen.

James Young in Kelly, Renfrew. Bleichflüssigkeit. (Engl. P. 653 vom 10. Februar 1882.) Chlorkalklösung wird mit Alkali- oder Magnesiumsulfat zersetzt.

Gavin Chapman in Glasgow. Gewinnung von Ammoniak aus Hohofen- und anderen Gasen. (Engl. P. 5523 vom 17. December 1881.) Die Gase werden durch einen Raum geführt, in welchem ein System durchlöcherter Scheiben angeordnet ist. Diese Oeffnungen, durch welche die Gase streichen müssen, sind so angebracht, dass dem durchbohrten Theil einer Scheibe ein voller Theil der nächsten gegenübersteht. Die Scheiben sitzen auf einer rotirenden Welle und tauchen mit ihrem unteren Theile in das die Säurelösung enthaltende Gefäß. Der die Scheiben überdachende Deckel des Gefäßes taucht ebenfalls in die Flüssigkeit, deren verdampfendes Wasser zeitweilig ersetzt wird.

H. Young Darracott Scott in Sydenham. Behandlung von Phosphaten und stickstoffhaltigen Stoffen zur Bereitung von Dünger. (Engl. P. 311 vom 21. Januar 1882.) Das gepulverte Phosphat wird mit so viel Schwefelsäure behandelt, dass alle Phosphorsäure in Freiheit gesetzt wird. Ferner wird Magnesia, durch Auswaschen des Kalks aus gebranntem Dolomit erhalten, in Gaswasser vertheilt und durch Einleiten von Kohlensäure in Carbonat umgewandelt. Dieses soll sich durch Rühren der Flüssigkeit mit dem Ammoniumcarbonat des Gaswassers verbinden. Das Doppelcarbonat wird abgeschieden und die Flüssigkeit wird mit Magnesia und Phosphorsäure versetzt, um alles noch vorhandene Ammoniak als phosphorsaure Ammoniakmagnesia zu fällen. Der Niederschlag wird, nachdem aus dem Doppelcarbonat durch Schwefel- oder Phosphorsäure die Kohlensäure für den oben angegebenen Zweck ausgetrieben worden ist, mit dem dabei resultirenden Salze gemischt. Die Phosphorsäurelösung wird mit Magnesia oder Kalk oder stickstoffhaltigen Abfallstoffen, welche Alkalien oder alkalische Erden enthalten, neutralisirt.

Thom. H. Cobley in Dunstable. Verfahren zur Darstellung von Dünger (Rossguano) aus dem mit Urin und Excrementen von Pferden durchtränkten Stroh. (D. P. 20590 vom 13. Januar 1882.) Das von Urin und Excrementen durchtränkte

Stroh der Pferdeställe wird mit Wasser und einer geeigneten Menge Säure, die bei der Behandlung von Knochen mit Salzsäure erhalten wird, also phosphorsauren Kalk enthält, systematisch ausgelaugt. Dieser Flüssigkeit wird ein Gemisch verschiedener Chloride, Eisenchlorid, Chloraluminium, Chlorcalcium und Chlormagnesium, oder Sulfate, schwefelsaure Thonerde, schwefelsaures Eisenoxydul, schwefel-Magnesia, schwefelsaures Kali, schwefelsaures Natron zugesetzt. Dann wird abgedampft. Endlich formt man die eingedickte Flüssigkeit unter Zusatz der kohlehaltigen Masse, die man bei der Fabrikation von gelbem Blutlaugensalz, nachdem die Ferrocyanide ausgewaschen sind, als Abfall erhält, in Filterpressen zu Kuchen oder mengt dieselbe mit Torfasche, Torfpulver, gebranntem Schiefer, gebranntem oder ungebranntem Kainit u. dgl.

August Mailer in Berlin. Verfahren und Apparat zum Raffinieren von Campher. (D. P. 20496 vom 8. November 1881.) Der Campher kommt in einen Blechkasten von etwa 8 cm Höhe und 50 cm im Quadrat. Derselbe wird mit einer Platte aus Asbest, Pappe oder einem anderem schlechten Wärmeleiter bedeckt. Diese Platte wird auf der unteren Seite mit Stanniol beklebt, welches durch Einschnitte in Felder getheilt wird. An diesen Einschnitten bekommt der sublimirte Campher Sprünge und spaltet sich dann leicht in Tafeln von der Grösse der Felder. Durch die Platte geht in der Mitte ein Röhrchen, durch welches die Wasserdämpfe entweichen. Der Kasten hat einen breiten Rand, auf welchen die Platte gelegt wird. Darüber kommt ein eiserner Rahmen, und das Ganze wird verschraubt.

O. Braun. Verbesserung an Barometern. (D. P. 20451 vom 23. Juni 1882.) Es wird bei diesem Barometer mittelst einer Wassersäule gemessen, wie viel der jeweilige Luftdruck geringer ist, als ein gewisser, z. B. 794 mm. Die Anzahl Millimeter Wassersäule, die man nöthig hatte, um die Quecksilbersäule auf 794 zu bringen, dividirt durch 13.6, muss dann von 794 subtrahirt werden. Das gewöhnliche Quecksilberbarometer büsst an Genauigkeit nichts ein, ist aber viel empfindlicher geworden, da ja 1 mm Quecksilbersäule = 13.6 mm Wassersäule ist. Der kurze Schenkel eines Heberbarometers ist in Verbindung mit einem Glasrohr, in das mittelst eines Gummiballs Wasser gedrückt wird.

Paul Schoop in Biebrich a./Rh. Thermometer für hohe und niedrige Temperaturen. (D. P. 20345 vom 4. Februar 1882.) Dieser Apparat soll hauptsächlich die Wärme des bei Hochöfen angewendeten Gebläsewindes messen und besteht aus einem von dem Gebläsewind umspülten Gefäss und einem Bourdon-Manometer, welches durch eine Capillarleitung mit dem Gefäss in Verbindung steht und sich in dem Arbeitsraum des Aufsichtsbeamten befindet. Das Gefäss

ist mit einem trockenen Gas (Luft, Stickstoff u. dgl.), und die Manometerröhre mit einer Flüssigkeit von möglichst geringer Tension (Glycerin, Oel) gefüllt. Der Druck im Gefässe, welcher der Temperatur des umgebenden Mediums entspricht, bewirkt eine Gestaltsveränderung der Manometerröhre. Diese steht durch geeignete Hebelübersetzung mit einem Zeiger in Verbindung, welcher die Temperatur des Gebläsewindes anzeigt.

Berichtigungen:

- Jahrgang XV, No. 15, S. 2524, Z. 10 v. o. lies: »Reihe« statt »Ruhe«.
 » » » 15, » 2524, » 7 v. u. lies: »Arendalsthorit« statt »Arendalstheorit«.
 » » » 15, » 2525, » 6 v. o. lies: »90« statt »80«.
 » » » 15, » 2525, » 9 v. u. lies: »129.7« statt »129.1«.
 » » » 15, » 2532, » 20 v. u. lies: »229.01« statt »229.05«.
 » » » 15, » 2534, » 16 u. 19 v. u. lies: »265.96« statt »265.92«.

Nächste Sitzung: Montag, 12. Februar 1883 im Saale der Bauakademie am Schinkelplatz.

Sitzung vom 12. Februar 1883.

Vorsitzender: Hr. H. Landolt, Vice-Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Dr. Armand Jorissen, } Lüttich;
Dr. Eugen Prost, }
Prof. Emil Durand, Jumet (Belgien);
August Startz, Aachen;
George M. Palmer, Cambridge, Mass., U. S. A.;
Louis E. Levi, Wiesbaden;
Aug. Schneegans, Strassburg i./E.;
Prof. Italo Giglioli, Portici;
J. Lwoff, Karlsruhe;
Louis Landolt, }
Henrik Auer, }
Anton v. Schauer, }
Heinr. Meyer, }
Rud. Burckhardt, } Zürich;
Hans Speiser, }
Alfred Ernst, }
Jacques Heer, }
Alfred Simon, }
Felix Weber, Pfstadt b. Mülhausen;
C. A. Simon Thomas, } Leiden;
A. F. Hollemann, }
Joseph Strasburger, Bonn;
W. Laun, }
Adolf Heseckel, } Kiel;
L. Gordon Paul, Ph. D., New York, U. S. A.;

Normann Collie,
 Karl Grosner,
 Edward Jones,
 Friedrich Pecher,
 Karl Raab,
 Arthur Richardson, } Würzburg;
 Max Richter,
 Eduard Spelsberg,
 Dr. Otto Strecker,
 Johannes Stork,
 Wilhelm Wislicenus,
 O. Knöfler, Cöthen;
 Chemiker Paul Schottländer, Charlottenburg;
 Apotheker Dr. Tenner, Rostock;
 Carl Griesinger, Erlangen;
 Willy Böttcher, cand. phil., Berlin;
 Ernst Hassencamp, Apotheker, } Karlsruhe;
 Boris Grodnitzky, stud. chem., }
 Fritz Raschig, stud. chem., Berlin;
 H. M. Chemnitz, Buffalo, N. Y.;
 Erastus G. Smith, Beloit, Wisconsin, U. S. A.;
 Hans Huber, Wien;
 J. Kissel, Assistent, Kiew.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Victor Diebold, Chemiker, Mülhausen i. E.;
 Alexander Vetter, } Dresden;
 Constantin v. Witt, }
 Dr. Pedro N. Arata, Buenos Aires;
 Dr. Bruno Roesse, Chur (Schweiz);
 Arnold Reissert, Berlin;
 August Reese, } Aachen;
 Carl Sorger, }
 Erwin Kayser, }
 Apotheker Ad. Abich, } Göttingen;
 Heinr. Weltz, cand. chem., }
 Robert B. Riggs, stud. chem., }
 J. M. Pickel, stud. chem., }
 Dr. Rud. Grothmann, Hamburg;
 Alb. Maassen, stud. chem., Bonn;
 Aug. Endler, Chemiker, Hilden;
 Karl Geiger, Apotheker, Baja (Ungarn), Com. Bács;

Jowanowitsch, Berlin;
 Dr. Sidersky, Rositz b. Altenburg i. Sachsen;
 Dr. Max Scheid, Freiburg i. B.;
 Peter Orloff, Moskau;
 Dr. Adolfo Monari, Turin;
 A. Lang, Brüssel;
 Herrmann Zingg, New York;
 Edouard Claudon, Paris.

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

81. Journal and proceedings of the Royal Society of New South Wales 1881. Vol. XV. Sydney 1882.
85. Naturen. 1883. No. 1.
404. Liversidge, Archibald. The minerals of New South Wales. Second edition. [Sydney 1882.]
456. Richards, Thomas. New South Wales in 1881. Published by Authority. Second issue. Sydney 1882.
1403. Aschenbrandt, Heinrich. Ueber Paradiäthylbenzol aus Paradibrombenzol. Inaug.-Diss. Freiberg i. B. 1881.
1404. Baumert, Georg. Das Lupinin. Habil.-Schrift. [Halle.] Berlin 1881.
1405. Czimatis, Ludwig. Zur Kenntniss der gemischten tertiären Phosphorbasen und über Phosphorbenzobetain. Inaug.-Diss. [Tübingen.] Aachen 1882.
1406. Errera, Léo. Sur le glycogène chez les Mucorinées. Sep.-Abdr.
1407. Hoppe-Seyler, Georg. Ueber das physiologische Verhalten der Orthonitrophenylpropionsäure. Sep.-Abdr.
1408. von Knorre, Georg. Beiträge zur Kenntniss der Wolframverbindungen. Inaug.-Diss. [Jena.] Leipzig 1883.
1409. Müller, Fr. H. Hans. Beitrag zur Kenntniss des α -*m*-Xylidins. Inaug.-Diss. Berlin 1883.
1410. Meldola, Raphael. On the constitution of some bromine derivatives of naphthalene. Sep.-Abdr.
1411. Scheibe, Robertus. Krystallographische Untersuchung des Lupinins und seiner Salze. Inaug.-Diss. Halis Saxonum 1882.

Der Vorsitzende:
 H. Landolt.

Der Schriftführer:
 A. Pinner.

Protocoll der Vorstands-Sitzung

vom 30. Januar 1883.

Anwesend die Herren: A. W. Hofmann, A. Bannow, E. Baumann, O. Doebner, S. Gabriel, A. Geyger, G. Kraemer, C. Liebermann, C. A. Martius, A. Pinner, C. Scheibler, Eug. Sell, F. Tiemann, H. Wichelhaus.

Der Vorstand beschliesst einstimmig den nachstehenden Aufruf zur Errichtung eines Wöhler-Denkmal's zu erlassen:

»Die Fachgenossen, welche vor fünfzehn Jahren zu einer Deutschen chemischen Gesellschaft zusammentraten, folgten nur der Stimme des Herzens, als sie noch am Tage ihrer Vereinigung den Koryphäen der chemischen Wissenschaft in unserm Vaterlande, — und unter ihnen in erster Linie Liebig und Wöhler, — mit der Bitte mahnten, dass sie als Ehrenmitglieder durch die Bürgerschaft ihrer Namen dem neubegründeten Vereine die Wege ebnen möchten. Und als einige Jahre später der Eine der so gewonnenen Vereinsgenossen, als Justus Liebig unserer Mitte entrückt ward, glaubte der Vorstand der sich bereits gedeihlich entfaltenden Gesellschaft wieder nur eine Pflicht der Dankbarkeit zu üben, als er die Mitglieder des Vereins, als er die Schüler, die Freunde und Fachgenossen des Dahingeshiedenen aufforderte, das Andenken des grossen Forschers durch Errichtung von Denkmälern an den Stätten seiner Wirksamkeit zu ehren.

Dieser Aufruf hat über alles Erwarten hinaus in weitesten Kreisen freudigen Wiederhall gefunden, und schon ist der grössere Theil der Aufgabe gelöst, schon ist die Statue für München, ein herrliches Kunstwerk, vollendet; wenige Monate noch, und der Vorstand wird in der Lage sein, die Mitglieder zur feierlichen Enthüllung derselben einzuladen.

Der Vorstand der Deutschen chemischen Gesellschaft wendet sich heute mit einer ähnlichen Aufforderung an die Fachgenossen.

Am 23. September vorigen Jahres ist

FRIEDRICH WÖHLER

dem Freunde und Arbeitsgefährten in den Tod gefolgt. Das Doppelgestirn, an dessen vereintem Glanze wir uns so lange erfreuten, ist unserem Blicke entschwunden, aber das Licht, welches von ihm ausgegangen ist, strahlt für alle Zeiten.

In Friedrich Wöhler hat unser Vaterland einen seiner grössten Forscher, einen seiner vielseitigsten Lehrer, einen seiner hochherzigsten Bürger verloren. Wohl hat die Geschichte der Wissen-

schaft die Lebensarbeit des Gelehrten auf ihren Tafeln verzeichnet, wohl ist die Wirksamkeit des Lehrers, der edle Charakter des Mannes in unauslöschlichen Zügen den dankbaren Herzen seiner Schüler, seiner Freunde eingegraben. Aber diesen Schülern, diesen Freunden und mit ihnen der grossen Genossenschaft der Chemiker ist es gleichwohl Bedürfniss, ihrer Liebe, ihrer Verehrung für den grossen Meister durch ein sichtbares Gedächtnisszeichen Ausdruck zu leihen.

Der Vorstand der Deutschen chemischen Gesellschaft glaubt aus den mannichfachen Beziehungen, in denen der Verein zu dem Geschiedenen gestanden hat, ein Anrecht auf die Ehre ableiten zu dürfen, in dieser die Theilnahme der ganzen chemischen Genossenschaft beanspruchenden Angelegenheit die Initiative zu ergreifen, und richtet daher an alle Verehrer des grossen Naturforschers die Einladung, sich an dem Werke der Dankbarkeit, welches sich vorbereitet, nach besten Kräften betheiligen zu wollen.»

Berlin, 30. Januar 1883.

Der Vorstand
der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Es wird ferner beschlossen, dass dieser Aufruf dem nächsten Heft der Berichte beigelegt werde.

Der Vorsitzende:
A. W. Hofmann.

Der Schriftführer:
Ferd. Tiemann.

Mittheilungen.

49. **C. Rammelsberg:** Ueber das Sesquicarbonat des Kalis.
(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tobias.)

Während das Sesquicarbonat des Natrons als Trona (Urao) in Salzseen Nordafrika's und Südamerika vorkommt, findet man über das Kalisalz nur wenige Angaben.

Berthollet wollte es 1809 aus einer Lösung vom Bicarbonat im Vacuum über Schwefelsäure erhalten haben, aber er sagt aus, es werde an der Luft feucht. Eine Analyse scheint er nicht angestellt zu haben.

Berzelius führt an, dass es beim Kochen des Bicarbonats oder aus der gemeinsamen Lösung dieses und des Carbonats erhalten werde.

Mitscherlich bezweifelte die Existenz des Salzes.

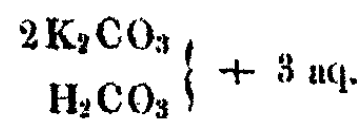
H. Rose hat¹⁾ das Verhalten der Bicarbonatlösung näher geprüft. Als er nach Berthollet's Angabe verfuhr, war zwar $\frac{1}{4}$ der Kohlen-

¹⁾ Pogg. Ann. 34, 149 (1835).

säure entwichen, doch hielt er dies für zufällig und bekam zuletzt nur eine zerfließliche Masse von Carbonat mit einzelnen Krystallen von Bicarbonat. Wurde eine Lösung des Bicarbonats 14 Tage über Aetzkali und Schwefelsäure aufbewahrt, so war nahe die Hälfte der Kohlensäure fortgegangen, also Carbonat entstanden. Nach halbstündigem Kochen einer Bicarbonatlösung waren von den 44 pCt. Kohlensäure des Salzes 32 pCt., nach langem Kochen 24.5 pCt. geblieben, d. h. $\frac{2}{3}$ resp. $\frac{1}{2}$; auch hier war also zuletzt Carbonat entstanden, während für Sesquicarbonat nur $\frac{1}{4}$ der Säure hätte entweichen sollen.

Und doch existirt das Kalisesquicarbonat in fester und krystallisirter Form, wiewohl die Bedingungen zu seiner Bildung noch nicht feststehen.

Nach einer Mittheilung des Hrn. G. H. Bauer ist es in der Mineralwasseraustalt von Dr. Struve und Soltmann beim Abdampfen und Krystallisiren grosser Mengen Bicarbonatlösung von Hrn. Lichtenstädt beobachtet worden. Die Krystalle werden weder feucht noch verwittern sie. Sie sind



Analyse a von Bauer, b von mir:

	a	b	Berechnet
{Kali	46.54	46.59	47.96
{Kohlensäure	21.79	21.80	22.39
Kohlensäure	11.54	12.22	11.20
Wasser	—	—	18.45

100.00

Die Krystalle gehören nach meinen Beobachtungen zum zwei- und eingliedrigen System. Es sind Kombinationen von

$$\begin{aligned} p &= a : b : \infty c & a &= a : \infty b : \infty c \\ r &= a : c : \infty b & c &= c : \infty a : \infty b \\ 2p' &= a' : 2c : \infty b. \\ a : b : c &= 2.6635 : 1 : 1.2952 \\ 0 &= 75^\circ 5'. \end{aligned}$$

Berechnet	Beobachtet
p : p =	*42° 28'
a = 111° 14'	111° 0'
c = 95° 21'	
a : c =	*105° 55'
p =	*127° 35'
2p' = 126° 30'	127° 0'
c : p = 157° 20'	157° 20'
2p' = 128° 35'	128° 35'
p : r = 101° 5'	
2p' = 102° 26'	102° 40'

Gewöhnlich nach der Vertikalzone, selten nach der Horizontalzone prismatisch.

Auch mir ist es nicht gelungen, das Salz aus der gemischten Lösung beider Carbonate zu erhalten. Bicarbonat schoss in reichlicher Menge an, und ein letzter Anschluss aus der Mutterlauge (gef. K_2CO_3 81.46, CO_2 10.34) war jedenfalls ein Gemenge.

50. Francis R. Japp und Frederick W. Streatfeild:
Ueber ein Condensationsprodukt von Phenanthrenchinon und
Acetessigäther.

(Eingegangen am 11. December; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

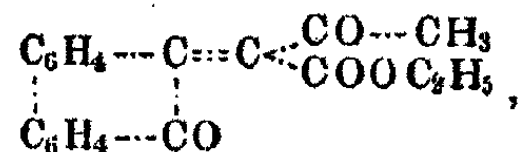
Früher¹⁾ beschrieben wir das Phenanthrenchinimidaceton, $C_{17}H_{15}NO_2$, erhalten durch Wechselwirkung zwischen Phenanthrenchinon, Aceton und Ammoniak. In der Absicht, diese Reaktion auf andere Ketone auszudehnen, brachten wir nun Acetessigäther an die Stelle von Aceton. Hierbei trat bei gewöhnlicher Temperatur keine Reaktion ein. Wurde aber Phenanthrenchinon, Acetessigäther und concentrirte Ammoniakflüssigkeit kurze Zeit hindurch unter Druck auf 100° erhitzt, so entstand eine dunkel gefärbte Masse, aus welcher wir durch einen geeigneten Reinigungsprocess eine Verbindung zu erhalten vermochten, die in Nadeln krystallisirte. Ihr Schmelzpunkt liegt bei $184.5-185.5^{\circ}$. (Wir unterlassen es, diesen Reinigungsprocess näher zu beschreiben, da wir im Weiteren eine bedeutend einfachere Darstellungsmethode der Substanz geben.) Der Körper enthält keinen Stickstoff und lieferte bei der Analyse Zahlen, welche mit den von der Formel $C_{20}H_{16}O_4$ geforderten übereinstimmen.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	75.00	74.87	74.96 pCt.
H	5.00	5.09	5.04 "

Eine derartige Verbindung würde durch Vereinigung eines Moleküls Phenanthrenchinon mit einem Molekül Acetessigäther unter Elimination eines Moleküls Wasser entstanden sein. Die Reactionen des Körpers zeigen, dass bei seiner Bildung ein Chinonsauerstoff mit zwei Wasserstoffatomen des Acetessigäthers ausgetreten ist und sind diese Wasserstoffatome höchst wahrscheinlich von der Methylengruppe des Acetessigäthers geliefert, da der Diacetessigäther mit Phenanthren-

¹⁾ Chem. Soc. Journ. Trans. 1882, 270.

chinon nicht in Reaktion tritt. Der Körper besäße demnach die folgende Constitution:



und dürfte wohl als Phenanthroxylacetessigäther zu bezeichnen sein, wenn wir dem Phenanthrenchinonrest den Namen »Phenanthroxylen« geben.

Die Reaktion ist den Condensationsvorgängen zwischen Aldehyden und Acetessigäther analog, welche Hr. Claisen¹⁾ beschrieben hat, der indessen hierbei als Dehydratationsmittel gasförmige Salzsäure verwendete.

Die dehydratisirende Wirkung von wässrigem Ammoniak ist, soweit uns bekannt, zuvor noch nicht beobachtet. Sie hat indessen Aehnlichkeit mit der dehydratisirenden Wirkung von wässrigem, kaustischem Kali auf Acetone, welche Heintz²⁾ beschrieben hat. Auch erhielt Schmidt³⁾ durch Anwendung verdünnter, kaustischer Soda Condensationsprodukte zwischen Aldehyden und Ketonen, doch sind alle diese Vorgänge erst gründlich durch Claisen⁴⁾ erforscht.

Die vorstehende Analogie liess uns versuchen, ob nicht kaustisches Alkali bei der hier beschriebenen Reaktion das Ammoniak vertreten könnte. In der That bewahrheitete sich dies nicht nur, sondern es führte auch zu einer neuen Methode, welche sich ungleich viel besser erwies, als wenn Ammoniak angewendet wurde, da durch die unter diesen Umständen eintretende fast gänzliche Abwesenheit von harzigen Nebenprodukten sich der Reinigungsprocess wesentlich abkürzte.

Nach einigen Versuchen schlugen wir folgenden Weg ein, welcher uns die besten Resultate gab: 100 g Phenanthrenchinon, zu einem unfehlbaren Pulver zerrieben (dies ist wesentlich, da grössere Partikel der Umsetzung entgegen), wurden in einer Flasche mit 90 g (einem Ueberschuss) von Acetessigäther zusammengebracht. Hierzu fügt man 150 ccm Kalilösung (von einem Theile Kali auf 6 Theile Wasser) und erwärmt die Mischung schwach unter steter Bewegung. Bald tritt dann die Reaktion unter beträchtlicher Temperaturerhöhung

¹⁾ Diese Berichte XIV, 345. — Sobald wir das Wesen der oben beschriebenen Reaktion erkannt hatten, theilten wir Hrn. Claisen unsere Resultate mit, welcher die Freundlichkeit hatte uns zu versichern, dass er unser Studium dieser Reaktion nicht als ein Eingriff in sein Arbeitsgebiet betrachtete.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 196, 118.

³⁾ Diese Berichte XIV, 1459.

⁴⁾ Diese Berichte XIV, 2468.

ein, während die Orangefarbe des Chinons verschwindet und dem leichten Grau des rohen Condensationsproduktes Platz macht. Das so erhaltene Produkt wird mit Wasser gekocht, mit Alkohol gewaschen und aus heissem Benzol umkrystallisirt, bis der Schmelzpunkt constant bleibt.

Aus 100 g Phenanthrenchinon erhielten wir so über 100 g an einmal aus Benzol umkrystallisirter und wirklich reiner Substanz.

Gasförmige Salzsäure bewirkt nicht die Condensation zwischen Phenanthrenchinon und Acetessigäther.

Reiner Phenanthroxylacetessigäther scheidet sich aus seiner Lösung in heissem Benzol in Büscheln von feinen, weissen, seidigen Nadeln, welche unter Schwärzung und Gasentwicklung bei 184.5° bis 185.5° schmelzen. Er ist auch in Alkohol und Eisessig löslich, aber kochendes Benzol ist das beste Lösungsmittel.

Heisse Kalilösung zersetzt ihn und erzeugt eine purpurne oder eine grüne Lösung, je nach der Concentration der Kalilösung. Verdünnte Kalilösung scheint ihn langsam in der Kälte zu verseifen. Doch sind diese Reaktionen noch näher zu studiren.

Mit Brom in essigsaurer Lösung bildet sich nach längerem Stehen ein Additionsprodukt, welches aus Eisessig in gelblichen Nadeln krystallisirt. Der Schmelzpunkt derselben konnte nicht bestimmt werden, da sie sich beim Erhitzen schwärzen und zersetzen. Eine Brombestimmung gab folgende Resultate:

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{16}O_4Br_2$
Br	33.8	33.3 pCt.

Diese Analyse vermag nicht zwischen der Formel $C_{20}H_{26}O_4Br_2$ und der Formel eines Dibromsubstitutionsproduktes, $C_{20}H_{14}O_4Br_2$, zu entscheiden; erwägt man aber die Analogie der von Claisen erhaltenen Resultate mit den Condensationsprodukten des Acetessigäthers, so erweist sich die erstere Annahme als viel wahrscheinlicher.

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Phenanthroxylacetessigäther.

Die oben beschriebene Verbindung wurde in einer Flasche mit einer kleinen Menge amorphen Phosphors gemischt und ein Ueberschuss von rauchender Salzsäure hinzugefügt. Hierbei trat unter Temperaturerhöhung Reaction ein und die Substanz schmolz zu einer schwarzen, pechartigen Masse. Das beim Erkalten der Masse halb fest gewordene Produkt der Reaction wurde darauf hinter einander mit Wasser, Alkohol und geringen Mengen Aethers gewaschen. Der bräunliche Rückstand wurde in siedendem Alkohol gelöst und die Lösung von amorphem Phosphor abfiltrirt, worauf sich beim Erkalten derselben eine körnige Substanz abschied, welche bei wiederholter

Umkrystallisation in sternförmigen Aggregaten von rosenrother Farbe erhalten wurde. Diese Färbung rührt von einer Verunreinigung her, welche sich durch Lösen der Substanz in kochendem Ligroin entfernen lässt. Beim partiellen Abkühlen der so erhaltenen Lösung scheidet sich zuerst an den Gefässwandungen die färbende Materie ab, und wird die Lösung dann im geeigneten Moment abgegossen, so setzen sich daraus beinahe farblose Nadeln ab. Eine schliessliche Krystallisation aus Benzol entfernt die letzten Spuren von Farbstoff. Die reine Substanz schmilzt bei 124°.

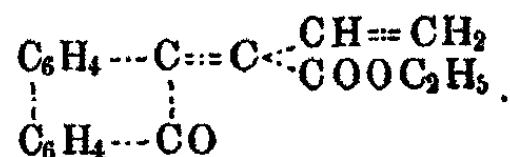
Wir fanden auch, dass die Farbe zerstört wurde, wenn die Substanz in Lösung dem Tageslicht ausgesetzt wurde.

Der oben beschriebene, ziemlich complicirte Reinigungsprocess verminderte die Ausbeute an reiner Substanz derart, dass aus 60 g Phenanthroxylacetessigäther nur 4 g an reinem Reduktionsprodukt erhalten wurden.

Die Verbindung enthält kein Jod. Die Analysen von Substanzen verschiedener Darstellung führten zu Zahlen, welche zu der Formel $C_{20}H_{16}O_3$ passten:

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	78.95	78.68	78.75 pCt.
H	5.26	5.48	5.45 "

Die Jodwasserstoffsäure hat also aus der Verbindung $C_{20}H_{16}O_4$ ein Atom Sauerstoff entfernt. Es lässt sich dieser Process sehr leicht erklären, wenn man annimmt, dass die Acetylgruppe der Ketonsäure zuerst zu der Alkoholgruppe $CH_3-CH(OH)-$ reducirt wird, welche sich unter Austritt von Wasser in die Gruppe $CH_2=CH-$ verwandelt. Das hypothetische Zwischenprodukt würde ein Derivat der β -Hydroxybuttersäure sein und es ist wohl bekannt, wie diese unter Austritt von Wasser in Crotonsäure übergeht. Das Reduktionsprodukt würde demnach folgende Constitution besitzen:



Dieser Verbindung geben wir deshalb den Namen β -Phenanthroxylen-i-crotonsäureäther.

Dass der Phenanthroxylensauerstoff nicht während der Reduktion entfernt wird, zeigt sich deutlich durch das Verhalten des Reduktionskörpers gegen kaustische Alkalien (siehe unten).

Dasselbe Reduktionsprodukt liess sich auch durch Erhitzen des Condensationsproductes mit Zinkstaub erhalten; doch liess die Ausbeute bei dieser Methode zu wünschen übrig.

Das Reduktionsprodukt scheint mit Brom in essigsaurer Lösung ein Additionsprodukt zu geben.

Bei Oxydation mit Chromsäuremischung bildet sich Phenanthrenchinon.

Beim Erhitzen zwischen Uhrgläsern entsteht ein Sublimat einer neuen Verbindung in Form von weissen Nadeln, welche bei 213° schmelzen und deren Natur später beschrieben wird. Im Rückstand bleibt eine kohlige Masse.

Durch Erhitzen des Condensationsproduktes mit rauchender Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor auf 200° geht die Reduktion weiter und es entsteht eine Säure. Da indessen weder diese Säure, welche in allen gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich war, noch ihre Salze in krystallisirtem Zustande zu erhalten waren, so unterliessen wir das weitere Studium dieser Substanz.

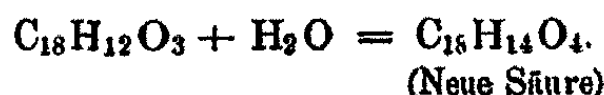
Verhalten von Phenanthroxylen-*i*-crotonsäureäther gegen kaustische Alkalien.

Lösungen der Alkalicarbonate waren ohne Einwirkung auf diese Verbindung, während kaustisches Kali sie bei schwachem Erwärmen leicht löste. Durch Zugabe von Salzsäure schlug sich dann aus der Lösung eine neue Säure nieder, welche, beinahe unlöslich in Alkohol und anderen organischen Lösungsmitteln von niedrigem Siedepunkt, durch siedendes Phenol leicht aufgenommen wurde und sich beim sorgfältigen Verdünnen der Lösung mit Alkohol in feinen, farblosen Nadeln ausschied, welche ihrerseits nach dem Waschen mit Alkohol und Trocknen bei 295° schmolzen. Durch ein zweites Umkrystallisiren aus Phenol änderte sich dieser Schmelzpunkt nicht.

Die Analysenresultate führten zu der Formel $C_{18}H_{14}O_4$.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	73.47	73.37	73.27 pCt.
H	4.76	4.72	4.70 »

Das kaustische Alkali hatte also den Phenanthroxylen-*i*-crotonsäureäther verseift, zu gleicher Zeit aber die Addition der Elemente des Wassers zu der so entstandenen Säure veranlasst:



Bei der Untersuchung der Salze dieser Säure ergab sich die bemerkenswerthe Thatsache, dass die Säure zweibasisch war.

Silbersalz. Dasselbe wurde als weisser, krystallinischer, unlöslicher Niederschlag beim Versetzen der Lösung des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat erhalten. Es besass die Formel $C_{18}H_{12}O_4 Ag_2$.

	Berechnet	Gefunden
C	42.52	42.43 pCt.
H	2.37	2.45 »
Ag	42.52	42.44 »

Baryumsalz. Man erhält es beim Versetzen des Ammoniumsalzes mit Baryumchlorid. Es bildet ein weisses krystallinisches Pulver. Die Bestimmungen des Krystallwasser- und Baryumgehaltes gaben zu der Formel $C_{18}H_{12}O_4Ba, 2H_2O$ stimmende Werthe. Das Krystallisationswasser lässt sich nur durch Erhitzen bis über 200° vollständig entfernen.

Demnach mag wohl die Säure die Zusammensetzung $C_{16}H_{12} \cdot (COOH)_2$ besitzen.

Es giebt nicht bei seiner Oxydation, wie die beiden bereits beschriebenen Verbindungen, Phenanthrenchinon. Wir wiederholten die Oxydationsversuche unter veränderten Bedingungen, aber niemals vermochten wir auch nur eine Spur des leicht kenntlichen Chinons zu entdecken. Dieses negative Resultat ist von Wichtigkeit; da es wahrscheinlich macht, dass bei der Bildung der zweibasischen Säure die geschlossene Seitenkette des Phenanthrenkernes gespalten ist. Es zeigt sich in der That bei Betrachtung der Formel des Phenanthroxylen-*i*-crotonsäureäthers, dass es nicht möglich ist, aus demselben durch Verseifung und gleichzeitige Addition der Elemente des Wassers eine zweibasische Säure zu erhalten, ohne die geschlossene Kette zu sprengen. Die uns zur Verfügung stehende Menge an Substanz war zu gering, um das Studium der Oxydationsprodukte der Säure zu ermöglichen.

Beim Erhitzen der Säure zwischen Uhrgläsern entstand ein Sublimat von farblosen Nadeln, welche bei 213° schmolzen und identisch mit dem aus Phenanthroxylen-*i*-crotonsäureäther erhaltenen Körper waren. Ein kohligter Rückstand hinterblieb, doch war das Sublimat besser als das früher gewonnene. Eine Quantität dieses Sublimates wurde deshalb aus der Säure bereitet und durch Krystallisation aus heissem Alkohol gereinigt, in welchem es sich leicht löst, und beim Erkalten fast vollständig wieder ausscheidet. So war es in feinen, farblosen, seidenartigen Nadeln erhältlich, welche ungefähr bei 213° schmolzen. Das Resultat der Analysen führte zu der Formel $C_{14}H_{10}O$:

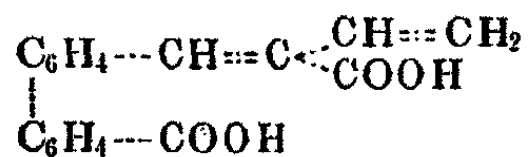
	Berechnet	Gefunden
C	86.60	86.60 pCt.
H	5.15	5.39 »

Wir vermochten nicht die Substanz weiter zu untersuchen, nur konnten wir uns überzeugen, dass sie sowohl in kaustischen Alkalien als auch in schwefligsaurem Natrium unlöslich ist. Die geringe uns zur Verfügung stehende Menge genügte nur zu einer einzigen Analyse,

während die Herstellung der Substanz in etwas grösserer Menge bedeutende Mühe und Schwierigkeit macht. Der Leichtigkeit nach zu urtheilen, mit welcher der Körper sublimirt, stellt die obige Formel wahrscheinlich auch seine Molekularformel vor.

Constitution der zweibasischen Säure.

Es sind zwei Wege möglich, auf welchen sich eine Verbindung von der Zusammensetzung des Phenanthroxylens-*i*-crotonsäureäthers durch Verseifung und gleichzeitige Aufnahme der Elemente des Wassers in eine zweibasische Säure zu verwandeln vermag. Unstreitig sind es bei der wirklichen Reaktion die Elemente des Kaliumhydroxyds, welche aufgenommen werden, und ist es ein Salz der zweibasischen Säure, welches entsteht. Die einfachste Erklärung dieser Erscheinung besteht in der Annahme, dass zugleich mit der Verseifung der COOC_2H_5 -gruppe die Carbonylgruppe des Phenanthroxylens von dem daran hängenden Kohlenstoff der geschlossenen Seitenkette losgerissen wird; die OK-gruppe des Kaliumhydroxyds ergreift dann seinerseits die freie Affinität der Carboxylgruppe und verwandelt diese in die COOK-gruppe, während das zurückbleibende Wasserstoffatom des Kaliumhydroxyds die freie Affinität des anderen Kohlenstoffatoms sättigt. Die Säure würde dann die durch folgende Formel repräsentierte Constitution besitzen:

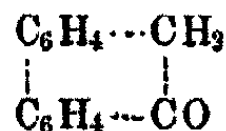


Andererseits ist es aber auch möglich, die Reaktion so aufzufassen, dass eine Molekularumlagerung eintritt, derart dass das Phenanthrenchinon durch die Einwirkung des kaustischen Kalis in ein Salz der Diphenylglycolsäure verwandelt wird, bei welcher Reaktion das Phenanthrenchinon die Elemente des Kaliumhydroxyds aufnimmt, während eine seiner Carbonylgruppen sich in die Carboxylgruppe verwandelt. Unter dieser Voraussetzung wäre die zweibasische Säure ein Derivat des Diphenylmethans.

Wir glauben indessen, dass die letztere Voraussetzung verworfen werden muss. Die Thatsache, dass sowohl Phenanthroxylens-*i*-crotonsäureäther als auch die zweibasische Säure unter dem Einflusse der Hitze dieselbe Verbindung $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}$ ergeben, weist vielmehr auf eine analoge Constitution beider Körper hin, welche Bedingung jedoch nicht erfüllt ist, wenn der eine als ein Abkömmling des Phenanthrens und der andere als zum Diphenylmethan gehörig betrachtet wird. Verwerfen wir aber letzteres, so bleibt nur die oben gegebene Formel übrig;— vorausgesetzt, dies müssen wir hinzufügen, dass die Consti-

tution des Phenanthroxylacetessigäthers und des Phenanthroxyl-*i*-crotonsäureäthers so sind, wie wir sie ihnen zuertheilt haben.

Die Verbindung $C_{14}H_{10}O$, welche sich vom Phenanthroxyl-*i*-crotonsäureäther und von der zweibasischen Säure ableitet, könnte möglicherweise folgende Constitution haben:



Eine derartige Verbindung würde zum Phenanthrenchinon in derselben Beziehung stehen, wie das Desoxybenzoïn zum Benzil. Eine Prüfung der Reaktionen dieses Körpers wäre zweifellos sehr wünschenswerth und würde vielleicht weiteres Licht auf die Constitution der beiden Verbindungen werfen, von welchen es sich ableitet. Oben haben wir aber bereits auf die Schwierigkeiten hingewiesen, welche einer derartigen Untersuchung im Wege stehen.

Als das wichtigste Resultat der vorstehenden Arbeit ist die Bildung einer Verbindung wie der des Phenanthrenchinons anzusehen, deren Entstehung ein bedeutendes Argument zu Gunsten der Fittig'schen Diketonformel entgegen der von Gräbe abgibt.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

London, Normal School of Science. 19. December 1882.

51. Francis R. Japp: Ueber Acetonaddition unter dem Einfluss von kaustischen Alkalien.

(Eingegangen am 21. December 1882; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Eine Notiz der HHrn. Baeyer und Drewsen in diesen Berichten XV, S. 2856, in welcher die Bildung eines Additionsproduktes von *o*-Nitrobenzaldehyd und Aceton unter der Einwirkung von kaustischer Soda, Barytwasser oder Ammoniak beschrieben ist, veranlasst mich mitzutheilen, dass ich seit einiger Zeit mit dem Studium ähnlicher Reaktionen beschäftigt bin, bei welchen durch die Einwirkung von Ammoniak oder kaustischem Kali Diketone entweder ein oder zwei Moleküle Aceton aufnehmen. Die erste derartige Verbindung wurde von mir in Gemeinschaft mit Hrn. Streatfeild beschrieben.¹⁾ Durch die Einwirkung von Ammoniak und Aceton auf Phenanthrenchinon erhielten wir eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{17}H_{15}NO_2$, welche gemäss der Gleichung entstand:

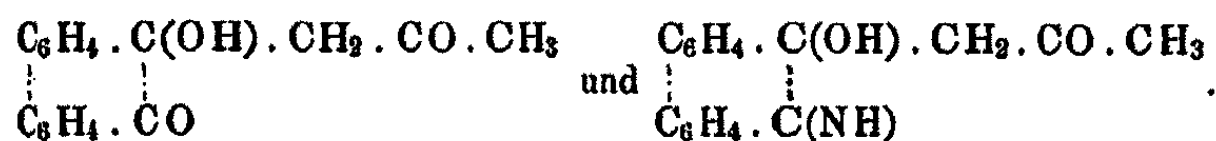


¹⁾ Chem. Soc. Journ. 1882, Trans. 270.

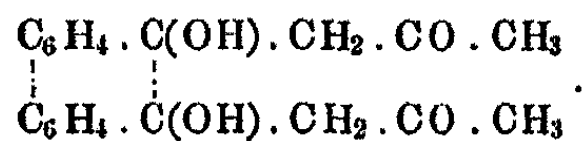
Diese Verbindung bezeichneten wir vorläufig mit »Phenanthrenchinimidaceton«. Sie löst sich in Säuren, erleidet aber sehr schnell Zersetzung und die Lösung setzt dann nadelförmige Krystalle einer Substanz ab, welche die Formel $C_{17}H_{14}O_3$ besitzt. Die Reaktion lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



Dieser Substanz gaben wir den Namen »Phenanthrenchinaceton«. Sie besitzt die Zusammensetzung eines Additionsproduktes von einem Molekül Phenanthrenchinon mit einem Molekül Aceton. In der That erhielten wir eine geringe Menge davon durch Erhitzen von Phenanthrenchinon mit einem Ueberschuss von Aceton unter Druck. In Anbetracht der Leichtigkeit, mit welcher sie sich beim Erhitzen wieder in seine Componenten Phenanthrenchinon und Aceton spaltet, drückten wir seine Constitution durch eine Formel aus, in welcher die Vereinigung der beiden sie erzeugenden Substanzen nur durch die Sauerstoffatome stattfindet. Das weitere Studium dieser Verbindung und des unten beschriebenen Diacetonadditionsproduktes, sowie die Analogie derselben mit den von Baeyer und Drewsen erhaltenen Körpern, veranlasste mich, diese Anschauung aufzugeben und dem Phenanthrenchinaceton und dem Phenanthrenchinimidaceton die respektiven Constitutionformeln zu geben:



Die obigen Resultate befinden sich in der bezüglichen Mittheilung. Seitdem habe ich die Einwirkung von kaustischem Kali auf Aceton und Phenanthrenchinon studirt, in welchem Falle die Reaction völlig anders verläuft. Hierbei kann keine Imidogruppe den Platz des Sauerstoffatoms einer Carbonylgruppe einnehmen. Das Resultat ist, dass beide Carbonylgruppen an der Reaction Theil nehmen und sich ein Additionsprodukt von 2 Molekülen Aceton und einem Molekül Phenanthrenchinon bildet. Die so erhaltene Verbindung besitzt aller Wahrscheinlichkeit nach die Constitution:



Sie krystallisirt unter freiwilliger Erwärmung aus ihrer Lösung in Aceton in kurzen, gut ausgebildeten schiefen Prismen, welche unter Zersetzung bei 187° schmelzen.

Das oben beschriebene Monoacetonadditionsprodukt bildet sich bei derselben Reaction in geringer Menge.

Hr. N. H. J. Miller hat das Studium obiger Reaktionen übernommen, so dass wir hoffen, bald im Stande zu sein, ausführlicher zu berichten. Benzil scheint auch mit Aceton und kaustischem Kali zu reagiren. Wir beabsichtigen ebenfalls das Verhalten des Glyoxals in dieser Hinsicht zu prüfen.

London. Normal School of Science, 19. December 1882.

52. Francis R. Japp: Ueber Condensationen von Verbindungen, welche die Dicarboxylgruppe enthalten, mit Aldehyden und Ammoniak.

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

In einer früheren Mittheilung¹⁾ führte ich des längeren meine Interpretation der ehemals von mir entdeckten Reaktionen aus und wies auf die Bedeutung dieser Interpretation für die Fragen nach der Constitution von Lophin, Glyoxalin und verwandten Körpern hin. Ich zeigte ferner, dass die Interpretation, welche Radziszewski²⁾ an die Stelle der meinigen setzen wollte, obgleich sie viel Wahrscheinlichkeit für sich hat, wenn man die von Radziszewski aufgeführten Reaktionen allein betrachtet, gleichwohl nicht haltbar ist, wenn man sie bei andern derselben Klasse angehörigen, von mir beschriebenen Reaktionen in Anwendung zu bringen sucht.

In Heft 16 der vorjährigen Berichte XV, 2706 beschreibt nun Radziszewski eine neue Synthese von Wallach's Paraoxalmethylin durch Condensation von Glyoxal mit Acetaldehyd und Ammoniak. Bei Einsendung seiner Mittheilung hatte der Verfasser meine Arbeit betreffend die Interpretation dieser Verbindungen, in Heft 15 veröffentlicht, noch nicht gelesen³⁾. In letzterer Arbeit sprach ich (S. 2420) einige Vermuthungen betreffs der Constitution der Oxaline aus. Da die von Radziszewski erhaltenen experimentellen Resultate meinen Anschauungen meiner Ansicht nach als Befestigung dienen, so möchte ich dies in etwas weiter ausführen und darauf hinweisen, dass, wenn man die von mir vorgeschlagenen Formeln für das Glyoxalin und das Oxalmethylin (Methylglyoxalin) adoptirt, sich die Constitution der gesammten wichtigen, von Wallach entdeckten Verbindungen erklären lässt.

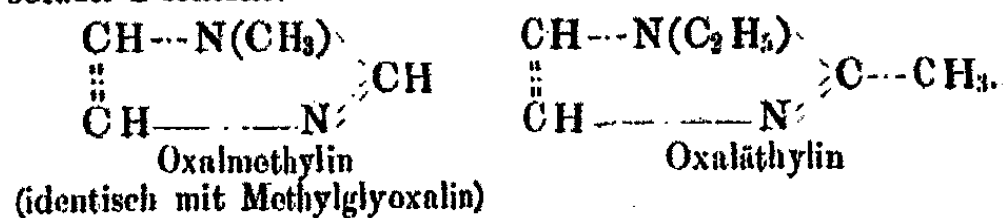
Nimmt man demnach die Formel des Oxalmethylins (resp. Chloroxalmethylins), wie ich sie in meiner Arbeit angegeben habe, und for-

¹⁾ Diese Berichte XV, 2410.

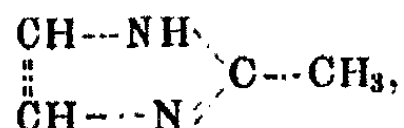
²⁾ Diese Berichte XV, 1493.

³⁾ Ich nehme an, dass Hrn. Radziszewski mein Vorbehalt des weiteren Studiums dieser Verbindungen (Chem. Soc. Journ. 1882, Juliheft) entgangen ist.

mulirt das Oxaläthylin nach demselben Schema¹⁾, so gelangen wir zu den beiden Formeln:



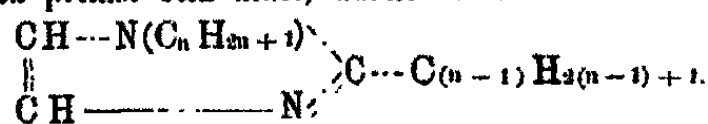
Die wahrscheinlichste Formel für das Paraoxalmethylin, eine Verbindung, welche sich aus der ersteren dieser beiden Körper durch Molekularumlagerung, aus der zweiten durch Aethylenabspaltung bildet, würde sein:



und dies ist, wenn meine Anschauungen betreffs der obigen Klasse von Verbindungen richtig sind, die Formel einer Verbindung, welche sich durch die Einwirkung von Acetaldehyd und Ammoniak auf Glyoxal bilden müsste.

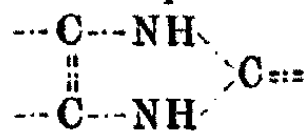
Die ganze Frage zwischen Radziszewski's symmetrischer Formel und meiner Anhydrobaseformel für die Verbindungen dieser Klasse löst sich auf in die einfache Frage, ob Glyoxalin ein direkt an Stickstoff hängendes ersetzbares Wasserstoffatom enthält oder nicht. Liesse es sich beweisen, dass dies der Fall ist, so würde damit zu Gunsten der Anhydrobaseformel entschieden sein. Nun kann es dem von Wallach und von Radziszewski geführten experimentellen Nachweise zufolge kaum zweifelhaft sein, dass die Oxaline nichts anderes als alkylsubstituirte Glyoxaline sind, und ich denke, es ist leicht, experimentelle Thatsachen dafür beizubringen, dass in einigen dieser Verbindungen die Alkylgruppe direkt mit Stickstoff verbunden ist. Eine derartige Thatsache, durchaus entscheidend für den vorliegenden Fall, ist die, dass Wallach und Schulze Aethyloxamid durch Oxydation von Chloroxaläthylin erhielten. Der Siedepunkt des Methylglyoxalins macht es auch wahrscheinlich, dass diese Verbindung aus Glyoxalin durch Ersatz des Imidwasserstoffs durch Methyl entstanden ist. Während Paraoxalmethylin, als Homologes des Glyoxalins, in welchem die Methylgruppe am Kohlenstoff hängt, 13° höher siedet als Glyoxalin, siedet Methylglyoxalin 58° niedriger. Dieses Fallen des Siedepunktes

¹⁾ Die allgemeine Formel eines Oxalins, gebildet aus einem disubstituirten Oxamid von der Formel $\begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{NH}(\text{C}_n \text{H}_{2n+1}) \\ \text{CO} \cdot \text{NH}(\text{C}_n \text{H}_{2n+1}) \end{array}$, in welcher wenigstens eine der Alkylgruppen primär sein muss, würde sein:

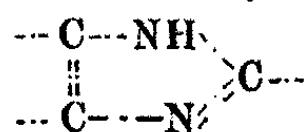


bei der Umwandlung einer secundären in eine tertiäre Amin- oder Amidgruppe ist schon früher bei den Diaminen und Diamiden beobachtet worden (vergl. E. Fischer, Ann. Chem. Pharm. 190, 155; Michler, diese Berichte VIII, 1665). Radziszewski's Behauptung, dass Glyoxalin und Lophin keine Imidgruppe enthalten, weil sie nicht mit Säurechloriden und Säureanhydriden reagiren, ist bereits in meiner früheren Arbeit (S. 2420 des vorigen Jahrganges dieser Berichte) im Voraus widerlegt worden. Lophin und Glyoxalin verhalten sich in der Beziehung genau wie die Klasse der Verbindungen, zu welcher sie gehören — wie die Anhydrobasen von Hübner.

Im Zusammenhang hiermit möchte ich auf die durch Ladenburg und Rügheimer¹⁾ bei ihren Arbeiten über Condensationen des *o*-Toluyldiamins gemachte Beobachtung aufmerksam machen, wonach mit Leichtigkeit der symmetrische Complex



unter dem Einfluss der Wärme in den unsymmetrischen Anhydrocomplex



übergeht.

Es ist dies dieselbe Veränderung, welche meiner Darstellung nach bei der Umwandlung des Amarins in Lophin durch die Hitze stattfindet.²⁾

Ich hoffe binnen Kurzem über eine dritte Art der Condensation von Diketonen mit Aldehyden und Ammoniak berichten zu können, welche sich von den in meinen früheren Mittheilungen ausgeführten Arten unterscheidet. Es bildet sich nämlich beim Erhitzen von Salicylaldehyd und Benzil mit wässrigem Ammoniak auf 100° eine Verbindung gemäss der Gleichung:



Dieser Unterschied zwischen der Wirkung von Salicylaldehyd und Paroxybenzaldehyd ist beachtenswerth.

Furfurol giebt eine ähnliche Verbindung, $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4$.

¹⁾ Diese Berichte XII, 952.

²⁾ Diese Berichte XV, 1270. — Bei dieser Gelegenheit möchte ich ein Versehen wieder gut machen. Es war mir letzthin entgangen, dass die Amarinformel, welche ich in meiner früheren Arbeit angegeben habe, bereits von E. Fischer als alternative Formel hingestellt war. Dieselbe führte Hr. Fischer nicht in seiner Arbeit über Amarin an, sondern reichte sie beiläufig in eine Abhandlung über Furfurol (Ann. Chem. Pharm. 211, 217) ein.

London. Normal School of Science.

58. Albert B. Leeds: Ueber Oenantholanilin, Oenantholxylidin und Oenantholnaphtylamin.

(Eingegangen am 21. December 1882; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Oenanthol wurde aus Ricinusöl durch Erhitzen desselben in theilweisem Vacuum auf eine Temperatur von ungefähr 150° dargestellt. Die das Ricinusöl enthaltende Flasche war mit einem Liebig'schen Kühler versehen. So lange flüchtige Substanzen überdestillirten, blieb derselbe mit einer Vorlage in Verbindung, welche ihrerseits mit einer Bunsen'schen Pumpe communicirte. Das Oenanthol wurde zu seiner weiteren Reinigung einer zweiten Destillation unterworfen und der bei 154° übergehende Antheil besonders aufgefangen. Nach zwei derartigen Behandlungen war das Oenanthol für die hier anzuführenden Untersuchungen hinlänglich rein.

Zur Bereitung der folgenden Verbindungen wurden in jedem Falle Molekulargewichtsmengen angewendet. 70 g Oenanthol und 57 g Anilin wurden demnach nach und nach mit einander gemischt. Das Gemenge erhitzte sich stark, die Temperatur desselben stieg von 27° auf 89°. Die resultirende Flüssigkeit ist leicht beweglich und zwar weit mehr als das Anilin oder das Oenanthol für sich.

Um das Oenantholxylidin darzustellen, wurden 70 g Oenanthol zu 74 g Xylidin hinzugefügt. Die Temperatur stieg von 27° auf 85°, und war auch hier das entstehende Produkt eine äusserst bewegliche Flüssigkeit.

70 g Oenanthol wurden endlich noch mit 88 g Naphtylamin zusammengebracht, wobei das letztere sehr schnell schmolz, und nach der Vereinigung war eine Flüssigkeit entstanden, welche die Temperatur von 75° besass.

Alle drei Verbindungen wurden 6 Stunden am Rückflusskühler erhitzt, um die Vereinigung vollständig zu machen. Nach Verlauf dieser Zeit wurden die Flaschen, welche die drei Substanzen enthielten, entfernt und geringe Mengen derselben der Destillation unterworfen. Das Destillat bestand in jedem Falle aus unverbundener Base und einem Zersetzungsprodukt; aus welchem Grunde die Reinigungsmethode durch Destillation verlassen wurde.

Demnächst beobachtete ich, dass die Verbindungen sich auch nicht durch ein Lösungsmittel reinigen liessen, da das Oenantholanilin, Oenantholxylidin und Oenantholnaphtylamin in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff ebenso löslich sind, wie ihre bezüglichen Basen.

Als verhältnissmässig einfachstes Reinigungsverfahren ergab sich mir das Folgende: Jede der drei Verbindungen wurde in ungefähr 150 g Eisessig gelöst und einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt,

um die vollständige Vereinigung zwischen Essigsäure und dem Ueberschuss der Basen Anilin, Xylidin oder Naphtylamin zu bewerkstelligen.

Sobald die Basen vollständig in ihre respektiven Acetverbindungen verwandelt sind, wird ein grosser Ueberschuss von Wasser zugegeben, welches das Oenantholanilin, Oenantholxylidin resp. Oenantholnaphtylamin niederschlägt, während die Acetate in Lösung blieben. Die gefällten Substanzen wurden darauf mit Wasser völlig ausgewaschen, bis jede Spur von Essigsäure verschwunden war, und endlich bei 100° getrocknet.

Ein Theil der so erhaltenen drei Körper wurde zur Analyse aufbewahrt, während der Rest der Destillation unterworfen wurde.

Nach obiger Reinigung stellt das Oenanthol eine röthliche, leicht bewegliche Flüssigkeit vor mit einem angenehmen ätherischen Geruch, welcher weder mit dem des Anilins noch dem des Oenanthols Aehnlichkeit hat. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{21}NO = C_6H_7NC_7H_{14}O$
C	75.10	75.36 pCt.
H	10.28	10.14 »

Das Oenantholxylidin gleicht dem Oenantholanilin genau in seinen äusseren Eigenschaften und dem Geruch. Seine Formel fand ich zu $C_{15}H_{25}NO = C_8H_{11}NC_7H_{14}O$.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{25}NO$
C	76.94	76.59 pCt.
H	10.00	10.64 »
N	5.93	5.96 »

Das Oenantholnaphtylamin war den beiden vorhergehenden Verbindungen in seiner äusseren Erscheinung und den Eigenschaften ähnlich, doch war der ätherische Geruch desselben noch ausgesprochener und erinnerte an den der Fichtenäpfel. Seine Formel war $C_{17}H_{23}NO = C_{10}H_9N \cdot C_7H_{14}O$.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{23}NO$
C	79.03	79.38 pCt.
H	9.50	8.95 »

Es ist bemerkenswerth, dass alle diese Verbindungen, synthetisch durch direkte Vereinigung von einem Molekül Oenanthol mit einem Molekül der aromatischen Base ohne Austritt von Wasser erhalten, eine verhältnissmässig hohe Verbindungswärme besitzen. Sie sind beständige Körper und erweisen sich unter nur partieller Zersetzung sublimationsfähig. Die Sublimate waren nicht krystallisirbar und in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften identisch mit den Originalsubstanzen. Ihre Analysen führten zu denselben Formeln.

54. Albert R. Leeds: Ueber Cryptidin.

(Eingegangen am 21. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wenn man Xylidinacrolein, dessen Bereitung in einer früheren Mittheilung angegeben ist, der trockenen Destillation unterwirft, so gehen einige Oeltropfen mit eigenthümlichem Geruch über. Eine beträchtliche Menge desselben wurde nach sorgfältiger Reinigung bei 110° völlig getrocknet und fein pulverisirt. Hiervon wurden dann kleine Theile, jeder zu etwa 20 g, in eng tubulirter Retorte im Luftbade der Destillation unterworfen, wobei sehr langsam vorgegangen wurde, um Verkohlungen zu vermeiden. Auf die Temperatur der Destillation wurde keine Rücksicht genommen, bis dieselbe 360° erreicht hatte. In erster Linie ging, bevor die Zersetzung eintrat, eine geringe Menge Wasser über, welches schwach saure Reaction besass: es wurde vernachlässigt. Sobald die Temperatur höher stieg und die Zersetzung begann, erschien ein Destillat, welches aus Oeltropfen gemischt mit Wasser bestand und alkalische Reaction gab. Der schliesslich in der Retorte bleibende Rückstand bestand aus einer porösen, kohligen Masse von äusserst schwer verbrennlicher Natur. Die Alkalität des Destillats rührte von freiem Ammoniak her, welches während der Operation in beträchtlichen Mengen entwich und noch am Schluss derselben mit seinen Dämpfen die Retorte erfüllte.

Ungefähr 155 g Xylidinacrolein wurden so jedesmal in kleinen Antheilen destillirt und das Destillat gesammelt. Das Wasser wurde daraus mittelst Filtration durch ein nasses Filter entfernt und das Oel einige Stunden hindurch auf 100° erhitzt, bis sein Gewicht constant blieb. Die Ausbeute an dem so erhaltenen Oel aus den angewendeten 155 g Xylidinacrolein betrug 11 g oder wenig mehr als 7 pCt.

Ich stellte erfolglos einige Versuche an, das Oel durch Destillation zu reinigen, vermochte aber keinen constanten Siedepunkt zu erhalten. Eine geringe Menge eines kohligen Rückstandes blieb in dem Destillationsgefäss bei jedem Experiment zurück.

Das rohe Oel hat einen unangenehmen Geruch und sehr bitteren Geschmack. Es bildet krystallinische Salze mit Schwefelsäure, Salzsäure und anderen Säuren. Als die beste Reinigungsmethode ergab sich mir endlich die Zersetzung seines salzsauren Salzes durch Alkali. Die bei dem Erhitzen des Oels mit Salzsäure erhaltene Mutterlauge, welche eine übelriechende dicke Flüssigkeit vorstellte, wurde von den Krystallen abgegossen und letztere durch Pressen zwischen Fliesspapier weiter gereinigt, darauf in einer geringen Menge Wasser gelöst und von einer unlöslichen öligen Verunreinigung durch Filtration befreit. Die wässrige Lösung wurde nun zur Krystallisation gebracht und die

ausgeschiedenen Krystalle derselben Operation unterzogen, bis sie völlig rein waren. Schliesslich zersetzte ich die wässrige Lösung des Salzes mit wenig Kalilauge. Das ausgefällte Oel, durch Waschen mit Wasser von Alkali befreit, wurde abfiltrirt und gänzlich bei 100° getrocknet. Das trockne und gereinigte Oel wurde nunmehr bei 270° überdestillirt, bei welchem Siedepunkte es constant überging. Es besass dann röthliche Farbe und unangenehmen Geruch.

Die mit diesem Produkt ausgeführten Analysen führten zu einer Formel, welche dem Cryptidin $C_{11}H_{11}N$ entsprach.

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{11}N$
C	84.45	84.08 pCt.
H	7.38	7.00 »
N	8.99	8.92 »

Das Chlorhydrat krystallisirt in feinen, dünnen, farblosen, tafelförmigen Krystallen, welche bei vorsichtigem Erhitzen sublimirbar sind, während zugleich theilweise Zersetzung eintritt. Die Analyse ergab 18.04 pCt. Chlor, während die Theorie 18.34 pCt. fordert.

Fügt man zu der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes Platinchlorid, so bildet sich sofort ein Niederschlag einer aus feinen, gelben Krystallen bestehenden Verbindung, welche aus dem Doppelsalz des Cryptidins mit Platinchlorid besteht. Es ist in Wasser löslich, wird aber durch einen Ueberschuss von Platinchlorid niedergeschlagen. Durch Waschen mit Alkohol, in welchem es löslich ist, und Krystallisation aus Wasser wird es weiter gereinigt.

Beachtenswerth ist, dass es hier zuerst gelungen ist, Cryptidin synthetisch darzustellen, und dass ebenso das Oel direkt im Zustande der Reinheit erhalten wird.

55. Albert R. Leeds: Ueber den bei der Destillation von Ricinusöl im Vacuum erhaltenen unlöslichen Rückstand.

(Eingegangen am 28. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei der Darstellung des Oenanthols aus Ricinusöl bleibt im Rückstande eine höchst elastische, zähe Masse, welche zuerst von Stanck untersucht worden ist (Journ. pr. Chem. 63, 138). Obgleich Stanck's Untersuchungen zu keinen Schlüssen führten, hat bis jetzt noch Niemand wieder die Natur dieses Körpers zu erforschen gesucht, und veranlasste mich dies zu nachstehenden Bemerkungen.

Auf den Vorschlag von Krafft (diese Besichte X, 2034) wurde das Oenanthol durch Destillation des Ricinusöls im Vacuum bei einem Drucke von 100 mm bereitet. Bis zum Schluss muss die Operation

sorgfältig überwacht werden, da der Rückstand in der Retorte, sobald das Oenanthol vollständig abgetrieben ist, eine grosse Menge Gas ausstösst, welches veranlasst, dass die kautschukähnliche Masse bedeutend aufschwillt und den ganzen Apparat erfüllt. Desshalb wurde, sobald die Gasblasen zu erscheinen begannen, das Vacuum sofort aufgehoben und das Feuer entfernt. Der vom Gas befreite Rückstand stellte zuerst eine verhältnissmässige, dünnflüssige Masse vor, welche nach und nach zähe wurde und endlich nach völligem Erkalten beinahe die Consistenz des Kautschuks besass. Sie konnte aus der Flasche auf mechanische Weise nicht völlig entfernt werden, und wurde deshalb, nachdem soviel wie möglich durch einen Spatel herausgeschafft war, das noch Verbliebene entweder mit wässerigem oder alkoholischem Kali verseift.

Die kautschukähnliche Masse wurde mit Alkohol und dann mit Aether völlig ausgewaschen, in welchen beiden Mitteln sie nicht löslich ist. Vor dem Waschen war die Substanz klebrig und elastisch, während nun der Aether und Alkohol jegliche Spur von Klebrigkeit entfernte und die Elasticität nahezu verschwand. Langes Stehen hat denselben Erfolg, aber in geringerem Grade. Die ursprüngliche Farbe der Substanz ist bräunlich roth, geht aber durch das Waschen in grauweiss mit einem schwachen Stich in's Gelbliche über. Seinen Analysen zufolge giebt Stanck derselben die Formel $C_{42}H_{68}O_5$.

	Gefunden (Leeds)	Berechnet für $C_{42}H_{68}O_5$
C	76.47	77.11 pCt.
H	10.69	10.77 »
O	12.84	12.12 »

Der kautschukähnliche Körper wird durch lange fortgesetzte Behandlung mit wässerigem oder alkoholischem Kali vollständig verseift. Die gesammten Rückstände wurden derart behandelt, die Lösungen heiss filtrirt und die Filtrate durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt. Nach dieser Zersetzung durch Mineralsäuren besitzt die organische Säure in ihrer Verbindung mit Kali nicht mehr die charakteristischen Eigenschaften der ursprünglichen kautschukähnlichen Masse. Sie ist im Gegentheile ein Oel, welches, leichter als Wasser und von bräunlich-rother Farbe, äusserst leicht in Alkohol und Aether löslich ist, unlöslich in Wasser. Durch Lösen in Aether nach wiederholtem Waschen mit heissem Wasser, Filtriren, Verdampfen des Aethers und Trocknen bei 100° wurde es zur Analyse gereinigt.

Das so gewonnene Oel ergab dann 70.22 pCt. Kohlenstoff, 11.04 pCt. Wasserstoff und 18.74 pCt. Sauerstoff. Stanck fand bei seinen Analysen desselben Oeles, welches er auf eine von der vorstehenden wenig verschiedene Art gewann, 70.40 pCt. Kohlenstoff, 11.00 pCt. Wasserstoff und 18.60 pCt. Sauerstoff, woraus er die Formel $C_{36}H_{68}O_7$ ableitet.

In dem sauren Filtrat konnte nach der Zersetzung des Oels durch Salzsäure kein Glycerin nachgewiesen werden, es verblieb nur eine geringe Menge eines Rückstandes, welcher nicht weiter untersucht wurde. Dies Resultat stimmt auch mit dem von Stanck erhaltenen überein.

Eine beträchtliche Menge des Oels wurde der fraktionirten Destillation unterworfen. Beim Erhitzen wurde dasselbe schwarz und lieferte unter Zersetzung bei fortwährend steigender Temperatur ein Destillat, bestehend aus einem leichten, beinahe farblosen Oel, welches einen überaus stechenden, eigenthümlichen, indessen nicht unangenehmen Geruch besass. Das letztere Oel ging zwischen 110° und 250° über. Bei der nun folgenden fraktionirten Destillation wurde das zwischen 110° und 160°, 160—200° und das über 200° Uebergehende besonders aufgefangen, jede Portion dreimal für sich destillirt und schliesslich die Analysen mit den bei 120°, 180° und 220° siedenden Produkten ausgeführt. Demnach fand ich für die Destillate bei:

	120°	180°	220°
C	68.20	68.89	68.85 pCt.
H	11.29	12.60	11.50 »
O	20.51	18.51	19.65 »

Diese Oele bildeten mit Kali oder Natron keine Salze. Der Einwirkung des Lichtes und der Luft ausgesetzt, dunkeln sie unter Aufnahme von Sauerstoff nach.

Bei allen diesen öligen Produkten aus den kautschukähnlichen Substanzen wurde die Prüfung auf Stickstoff vorgenommen, doch war dessen Anwesenheit niemals zu ermitteln.

Die oben angeführten Resultate können nicht zur Unterstützung der Anschauungen von Stanck dienen, soweit dieselben die Constitution des kautschukähnlichen Körpers und seiner Derivate betreffen. Stanck giebt ihm die Formel $C_{42}H_{68}O_5$ und bezeichnet ihn als Acryloxydverbindung, entstanden aus seiner Pyroricinussäure und Acrolein:



Demnach sollte der Körper Acrolein enthalten, was aber nicht der Fall ist, denn ich vermochte es weder durch Verseifung noch durch Destillation zu ermitteln.

In zweiter Linie ist die Pyroricinussäure von Stanck, welche er als eine fette Säure betrachtet, obgleich sie keine Analogieen mit anderen bekannten Reihen von fetten Säuren aufweist, ursprünglich mit der Formel $C_{36}H_{58}O_7$ aufgeführt worden. Sie wurde durch Umwandlung des mittelst Verseifung des kautschukähnlichen Körpers erzeugten Oeles in das Bleisalz erhalten. Indessen entsprach dieser Körper, wenn er Tage hindurch auf der Temperatur von 100° erhalten wurde (nach Stanck) der Formel $C_{36}H_{58}O_2$. Das so abge-

spaltene Wasser dürfte indessen nicht insgesamt als Krystallisationswasser in der ursprünglichen Substanz vorhanden sein und wohl die Formel der Säure $C_{30}H_{62}O_4$ eher als die richtige zu betrachten sein.

Ich habe nicht versucht, dem kautschukähnlichen Körper oder seinen Derivaten eine rationelle Formel zu geben und wollte die vorstehenden Resultate, zu deren Erlangung ich selbst und mein Assistent, Dr. Edgar Everhart, sehr beträchtliche Zeit verwendet haben, nur mittheilen in der Hoffnung, dass vielleicht irgend einer durch Wiederaufnahme der Untersuchung mit so grossen Materialmengen, als man eventuell durch fraktionirte Destillation oder auf andere Weise erhält, zu homogenen Körpern gelangen wird.

56. Albert R. Leeds: Ueber Acroleinureid mit Bemerkungen zu Hugo Schiff's Mittheilungen über condensirte Ureide.

(Eingegangen am 21. December 1882; verl. i. d. Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Herr H. Schiff führt (diese Berichte XV, 1393) meine Behauptung¹⁾, dass die von ihm als Acryldiureid, $(CO N_2 H_3)_2 C_3 H_4$ (Ann. Chem. Pharm. 151, 203) beschriebene Substanz in Wirklichkeit Acrylureid, $CO(NH)_2 C_3 H_4$, ist, darauf zurück, dass ich nicht seine Originalarbeit, sondern nur ein irriges Extrakt daraus vor Augen hatte. Ich möchte nun constatiren, dass dies nicht der Fall war und dass die nicht krystallinische, weisse Substanz, welche ich durch die Einwirkung einer alkoholischen Lösung von Harnstoff auf Acrolein erhielt und nach der Formel $CO(NH)_2 \cdot C_3 H_4$ zusammengesetzt fand, identisch mit der ist, welche bei der Behandlung einer wässrigen Lösung von Harnstoff mit Acrolein entsteht, wie es von Hrn. Schiff beschrieben ist und welcher er irrthümlich die Formel $(CO N_2 H_3)_2 \cdot C_3 H_4$ zuertheilt. In seiner Originalarbeit ist weder von der so erhaltenen Verbindung noch von der weissen, porzellanartigen, innig mit Acrolein verbundenen Substanz eine genügende Analyse vorhanden, welche er als zu gleicher Zeit entstehend bezeichnet und welcher er den Namen Diacryltriureid zuertheilt. Die zur Gewinnung der letzteren Verbindung, die Behandlung pulverisirten Harnstoffs mit Acrolein ohne Anwendung von Lösungsmitteln, gebrauchte Methode konnte wohl nur eine unreine Substanz erzeugen, während Hr. Schiff weder bei der Verarbeitung dieser noch der der anderen condensirten Ureide die gewöhnliche Vorsicht übte, die Verbindungen im Zustande der Reinheit zu isoliren.

¹⁾ Diese Berichte XV, 1159.

Zur Stütze seiner in der Originalmittheilung befindlichen irrigen Schlussfolgerungen bringt Hr. Schiff folgende Argumente herbei. In erster Linie führt er an, dass er mit Hülfe eines Vergrößerungsglases zwei Substanzen, von denen die eine gelb und amorph, die andere weiss und augenscheinlich krystallinisch war, aus der durch direkte Einwirkung von Acrolein erhaltenen Masse zu isoliren vermochte, nachdem dieselbe sich langsam während des Verlaufs von vierzehn Jahren umgesetzt hatte. Die beiden unreinen Substanzen wurden dann analysirt, und zwar enthielt die erstere 46.81 pCt. Kohlenstoff und 7.09 pCt. Wasserstoff, die zweite 45.15 pCt. Kohlenstoff und 6.54 pCt. Wasserstoff. Aus diesen Analysen schliesst Hr. Schiff vermittelt eines sehr verwickelten Processes induktiver Logik, dass das Gemenge aus nicht weniger als drei verschiedenen Substanzen bestand, nämlich: — Acrylureid, welches 49.0 pCt. Kohlenstoff und 6.1 pCt. Wasserstoff verlangt — Acryldiureid mit 38 pCt. Kohlenstoff und 6.3 pCt. Wasserstoff — zusammen mit Acrylharz, enthaltend 60—61 pCt. Kohlenstoff und 7—7.5 pCt. Wasserstoff.

In seiner Originalarbeit, auf welche Hr. Schiff mich hingewiesen hat, führt er an, beim Behandeln einer starken alkoholischen Lösung von Harnstoff mit Oenanthol Oenanthdiureid, $C_9H_{20}N_4O_2$ (Analysen werden nicht gegeben), als einen krystallinischen Körper erhalten zu haben, welcher bei 166° zu einem gelben Oel schmolz; ferner dass er durch Einwirkung von Oenanthol auf Krystalle von Harnstoff Diönanthtriureid, $C_{17}H_{36}N_6O_3$ (Analysen werden nicht gegeben), als einen krystallinischen Körper erhalten habe, welcher bei 162° zu einem gelben Oel schmolz. Wurden diese beiden Oenanthureide von Neuem mit geringen Mengen von Oenanthol behandelt, so trat Wasser aus und das Ureid verwandelte sich in eine weiche hornartige Masse, aus welcher sich durch Pulverisiren und Extraktion mit Aether Triönanthtetrureid, $C_{25}H_{52}N_8O_4$, als ein gelbes Pulver mit dem Schmelzpunkt von etwa 155° und Pentönanthhexureid, $C_{41}H_{84}N_{12}O_6$, eine hornartige Masse mit dem ungefähren Schmelzpunkt 150° , erhalten liessen.

Wenn man das Rohprodukt von der Bereitung dieses Hexureides mit Alkoholäther und das Extrakt mit Aceton behandelt, so erhält man eine gelatinöse Masse, welche sich in Alkohol löst. Bei einem gewissen Concentrationsgrad erstarrt die Flüssigkeit zu einer leimartigen Masse, welche dann zu einem spröden Lack eintrocknet. Letzterer enthält nach Schiff zwölf Moleküle Harnstoff mit den Resten von elf Molekülen Oenanthol vereinigt, oder:



	Theorie	Gefunden
C	60.1	60.5 pCt.
H	10.1	10.9 »

Aber warum sollte nicht, den Schlussarten von Hrn. Schiff gemäss, dieser Lack aus sechszehn Molekülen Harnstoff bestehen, welche mit fünfzehn Molekülen Oenanthol verbunden sind? besonders da die letztere Annahme besser mit seinen eigenen analytischen Resultaten übereinstimmt:



	Theorie	Gefunden
C	60.5	60.5 pCt.
H	10.2	10.9 »

Unnötig ist es hier das Benzodiönanthtetrureid, $C_{25}H_{44}N_8O_4$, und das Benzotetrönanthhexureid, $C_{41}H_{76}N_{12}O_6$, zu erörtern. Die beigebrachten Analysen stimmen zwar hinreichend genau zu diesen Formeln, sie passen aber ebenso zu anderen Formeln, welche man mit demselben Recht auswählen könnte, und muss man nach alledem nur geringen Werth den Analysen eines Körpers beimessen, welcher als dem getrockneten Fibrin (!) ähnliche Substanz hingestellt wird und dessen Reinheit im Uebrigen nicht erwiesen ist.

Alle vorstehenden und ebenso die weiteren Arbeiten des Hrn. Schiff über Anisureid, Salicylureid, Aethylsalicylureid, Aethylidenharnstoff u. s. w. müssen wiederholt und ihre Resultate bestätigt werden, bevor seine Ansichten über die Constitution dieser condensirten Ureide als annehmbar betrachtet werden können.

Hoboken, U. S.

57. C. Duisberg: Ueber die Anlagerung von Brom an Acetessigester.

(Eingegangen am 15. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bisher durch die Erfüllung meiner militärischen Dienstpflicht an jeglicher Privatarbeit gehindert, finde ich erst jetzt einige Musse, die bereits im September vorigen Jahres im chemischen Universitätslaboratorium zu Jena beendete Fortsetzung meiner Arbeit: »Ueber Beiträge zur Kenntniss des Acetessigesters¹⁾« zu veröffentlichen, sowie auf die vor längerer Zeit erschienenen Erwiderungen der Herren E. Lippmann²⁾ und M. Conrad³⁾ zu antworten.

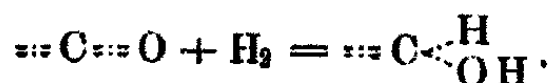
Was zuerst jene Abhandlung E. Lippmann's: »Ueber die Anlagerung von Brom an Acetessigester« betrifft, so möchte ich den

¹⁾ Diese Berichte XV, 1378. Ann. Chem. Pharm. 213, 133.

²⁾ Diese Berichte XV, 2142.

³⁾ Diese Berichte XV, 2133.

Acetessigester eine gesättigte und nicht, wie er will, eine ungesättigte Verbindung genannt wissen, da in ihm, bei angenommener Richtigkeit der Frankland-Duppa'schen Constitutionsformel, sämtliche Affinitäten gesättigt sind und keine freien Kräfte mehr zur Verfügung stehen. Die Thatsache, dass das Aceton und der Acetessigester im Stande sind, noch 2 Wasserstoffatome aufzunehmen, macht diese Verbindungen für mich noch nicht zu ungesättigten, denn der hinzutretende Wasserstoff wird nicht, wie bei der Verbindung von Sauerstoff mit Kohlenoxyd, von zwei gleichsam schlummernden Affinitäten gebunden, sondern eine der beiden das Sauerstoffatom haltenden Kohlenstoffaffinitäten wird frei und bindet ein Wasserstoffatom, während die dadurch gelöste Sauerstoffaffinität sich mit dem anderen Wasserstoffatom sättigt¹⁾.



Auch heute noch glaube ich die Richtigkeit der Lippmann'schen Angaben über die Darstellung des Additionsproduktes $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{O}_3$ bezweifeln zu müssen. Mehr als 10 Mal wurde versucht, jenes Produkt zu erhalten, jedoch stets bildete sich bei der Einwirkung von 2 Mgt. Brom auf 1 Mgt. Acetessigester unter Bromwasserstoffentwicklung nur Monobromacetessigester, $\text{C}_6\text{H}_9\text{BrO}_3$. Es entstand nicht etwa zuerst, wie E. Lippmann glaubt, jenes Additionsprodukt, das sich dann durch Stehen über Kalk unter Bromwasserstoffbildung zersetzt, denn stets habe ich schon bei dem Zutropfen des Brom zu der ätherischen, mit Eis gekühlten Lösung des Acetessigesters grosse Mengen von Bromwasserstoff entweichen sehen, niemals aber nach dem Abdestilliren des Aethers noch eine nachträgliche Bromwasserstoffbildung beobachten können.

Ferner sagt Hr. E. Lippmann: »Das Additionsprodukt $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{O}_3$ ist als sehr unbeständige, molekulare Verbindung anzusehen, die sich beim langen Stehen oder rascher durch Erhitzen zersetzt. Nach der Originalabhandlung vom Jahre 1868²⁾ aber ist jenes Produkt noch so beständig, »dass es sich bei 100° C. nur wenig, erst stärker erhitzt vollkommen zersetzt«, von einer Zersetzung durch längeres Stehen, (14 Tage) ist überhaupt an jener Stelle nicht die Rede. Demnach wäre jenes Acetessigesterdibromid, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{O}_3$, nicht weniger beständig, als der von mir erhaltene Monobromacetessigester, $\text{C}_6\text{H}_9\text{BrO}_3$. M. Conrad aber erachtet bereits in seiner Erwiderung: Ueber halogensubstituirte Acetessigester³⁾« die grosse Beständigkeit seines Dibrom-

¹⁾ Bei der Annahme von wechselnder Valenz kann überhaupt von »ungesättigten Verbindungen« nicht die Rede sein.

²⁾ Sitzungsberichte der Königl. Akademie der Wissenschaft zu Wien, 58, Bd. II, 311.

³⁾ Diese Berichte XV, 2134.

acetessigesterdibromids, $C_6H_8Br_4O_2$, »selbst bei der Temperatur des kochenden Wassers« als einen Grund gegen seine Auffassung dieses Körpers als Molekularverbindung.

Auf jene Conrad'sche Abhandlung habe ich nur in Betreff jenes angedeuteten Zweifels über die Darstellung mehrfach gebromter Metallacetessigester zu bemerken, dass der Unterschied in der Publikation der Annalen und Berichte einfach darauf zurückzuführen ist, dass es mir bei der Abfassung der letzteren Abhandlung bereits gelungen war, die früher nicht darstellbaren Kupferverbindungen mehrfach gebromter Acetessigester zu erhalten. Diese bisher nicht untersuchten und mit Ausnahme des Kupfermonobromacetessigesters nicht analysirten, verschieden grün gefärbten, krystallinischen Kupferverbindungen erhält man am leichtesten und schönsten dadurch, dass man eine alkoholische Lösung der Bromverbindung mit einer neutralen, wässerigen Kupferacetatlösung im Ueberschuss versetzt¹⁾.

Ob ein Kupferpentabromacetessigester existirt, habe ich bisher nicht nachweisen können.

München, im Januar 1883.

58. M. C. Traub: Ueber die Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Chinolin.

(Eingegangen am 5. Februar; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie Otto Fischer²⁾ zeigte, gelingt es mit leichter Mühe, die Phtaleinreaktion auch auf das Dimethylanilin auszudehnen als Bestätigung der Uebereinstimmung im Verhalten zwischen Phenolen und tertiären aromatischen Aminen.

Die von Fischer auf obengenannte Base beschränkte Reaktion versuchte ich auf tertiäre, aromatische Amine, deren Stickstoff vom Dimethylanilin wesentlich verschiedene Bindungsverhältnisse zugeschrieben werden, auf Pyridin- und Chinolinbasen anzuwenden.

Von den in dieser Richtung unternommenen Versuchen will ich hier in Form einer vorläufigen Mittheilung über die Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Chinolin berichten; eine weitergehende Abhandlung über die hier in Frage kommenden Körper soll in Bälde zur Veröffentlichung gelangen.

¹⁾ Auf dieselbe Weise kann man auch am besten den Kupferacetessigester in schönen, gro-sen Nadeln darstellen.

²⁾ Diese Berichte IX, 1758.

Uebergiesst man Phtalsäureanhydrid mit Chinolin, so nimmt das Gemisch schon bei gewöhnlicher Temperatur eine schwach gelbe Färbung an, welche durch 3—4stündiges Erhitzen bei $+150^{\circ}$ in eine rothgelbe übergeht. Die Reaktion vollzieht sich ohne jedes Hilfsmittel, wird jedoch durch Zusatz wasserentziehender Körper beschleunigt. Nach der Entfernung des überschüssigen Chinolins durch verdünnte warme Salzsäure bleibt eine halbfeste, klebrige Masse zurück, aus welcher sich durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Eisessig ein rein gelber Körper als Hauptprodukt von einem in geringer Menge nebenbei entstehenden rothbraunen Antheile abscheiden lässt. Die aus Eisessig erhaltenen, krystallinischen Krusten werden mit heissem Benzol aufgenommen, aus welchem sich beim Erkalten kleine, goldglänzende, zu Drusen vereinigte Nadeln ausscheiden. Diese, bei 100° und schliesslich im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, ergaben bei der Analyse folgende Zahlen:

	I.	II.
C	78.76	78.67 pCt.
H	3.92	3.82 »
N	5.72	5.42 »

Die Resultate der Analyse zeigen somit, dass sich hier nicht Chinolinphtalein gebildet hat (berechnet hierfür: C 82.93; H 4.12; N 7.21 pCt.), sondern dass hier eine der Anthrachinonbildung analoge Reaktion zwischen Phtalsäure und Chinolin stattgefunden hat.

Berechnet für $C_{17}H_9NO_3$

C	78.67 pCt.
H	3.47 »
N	5.40 »

Der Körper, welchen ich kurzweg als Chinophtalon bezeichne, zeigt sich auch in seinen Eigenschaften sehr verschieden von dem Phtalein des Dimethylanilins.

Das Chinophtalon ist fast unlöslich in kaltem und kochendem Wasser, wenig löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Petroläther, reichlich löst es sich nur in heissem Benzol und Eisessig. Bei kaum wahrnehmbarer, alkalischer Reaktion wird es von verdünnten Säuren kaum mehr aufgenommen als von Wasser, leicht dagegen von concentrirter kalter Schwefelsäure, aus welcher es jedoch beim Eingiessen in Wasser wieder unverändert abgeschieden wird. Ebenso zeigt sich nascirender Wasserstoff ohne Einwirkung.

Das Chinophtalon schmilzt bei $+235^{\circ}$ (uncorr.) und sublimirt bei weiterem, vorsichtigen Erhitzen unter theilweiser Zersetzung in zierlichen Nadeln. Kochende Kalilauge bewirkt keine Veränderung; schmelzendes Kali führt erst bei über 250° gelegenen Temperaturen Zersetzung herbei, es entweichen nun reichlich Dämpfe, deren Geruch

sobald Chinolin erkennen lässt. Der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure destillirt liefert eine Flüssigkeit, zahlreiche, weisse Krystallblättchen enthaltend, welche sich als Benzoësäure erweisen.

Erwärmt man Chinophtalon mit rauchender Schwefelsäure, so werden Sulfosäuren erhalten, deren Trennung sich durch die Baryumsalze leicht erreichen lässt.

Mit dem Studium dieser und anderer Derivate des Chinophtalons bin ich zur Zeit beschäftigt und behalte mir hierüber weitere Mittheilungen vor. Ich erwähne hier noch, dass es mir bis jetzt nicht gelungen ist, ein dem Dimethylanilinphthalin entsprechendes Phthalin der hier in Rede stehenden Basen, welche in diesem Falle die Phenole an Reaktionsfähigkeit übertreffen, zu erhalten.

Bern, Laboratorium der Staatsapotheke.

59. Hans Walder: Ueber die *o*-Betaoxynaphtoylbenzoësäure.
(Eingegangen am 7. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie ich seiner Zeit¹⁾ erwähnt habe, lässt sich das β -Dinaphtol in alkalischer Lösung durch Kaliumpermanganat in eine Säure überführen, welcher die Formel $C_{18}H_{12}O_4$ zukommt.

Es sei mir gestattet, auf diese Verbindung und zunächst auf deren Darstellung etwas näher einzutreten.

Ich löste ein abgewogenes Quantum β -Dinaphtol in verdünnter Natronlauge und setzte zu dieser Flüssigkeit nach und nach Kaliumpermanganat (dreiprocentige Lösung), zusammen in einem Betrage, welcher bei den ersten Versuchen auf die Darstellung von Phthalsäure, bei späteren Versuchen auf diejenige der Säure, $C_{18}H_{12}O_4$, berechnet war.

Die Dinaphtollösung färbte sich nach jedem Zusatz von Kaliumpermanganat intensiv grün; allmählich erschien braunes Manganoxyd und erblich die grüne Farbe, worauf eine neue Menge Oxydationsmittel zugefügt wurde. Die Reaktion wird übrigens nach und nach träger und so verschwand die Grünfärbung, welche die letzte Partie Permanganat hervorgerufen hatte, erst nach langem Stehen. Auf dem Wasserbade geht die Reaktion um Vieles rascher vor sich. Daher ist es vortheilhaft, gelinde zu erwärmen.

Die Reaktionsflüssigkeit scheidet in manchen Fällen beim Erkalten ein gelbweisses, krystallinisches Pulver aus; sie ist nur schwach gelb gefärbt. Ich habe warm vom Manganniederschlag abfiltrirt und diesen

¹⁾ Diese Berichte XV, 2177.

mit Wasser wiederholt ausgekocht, bis endlich in einer Probe durch Salzsäure keine Fällung mehr eintrat.

Die verschiedenen Auszüge vereinigte ich und versetzte sie mit überschüssiger Salzsäure, wodurch zunächst eine milchige Trübung, dann aber, und zwar beim Schütteln rasch, ein reichlicher, röthlicher Niederschlag erfolgte, welcher auffällender Weise nach einander dunkelgrün, blaugrün und zuletzt grün wurde. Ich habe denselben abfiltrirt, gut ausgewaschen, dann getrocknet, wobei die vorhin angeführte Farbewandlung in der umgekehrten Reihenfolge stattfand.

Erwähnte Substanz löste sich in warmem Alkohol unter brauner Farbe auf. Ihre Lösung wurde mit Wasser verdünnt und hierauf, behufs Entfärbung, mit Thierkohle gekocht; aus dem noch gelben Filtrat schossen nach genügendem Einengen gelbliche, prismatische Krystalle an. Sie liessen sich durch wiederholtes Umkrystallisiren rein erhalten und zeigten nun schönen Seidenglanz. Der Schmelzpunkt, bei dem Bräunung eintrat, lag constant bei 256° C.

Die Elementaranalyse der Krystalle ergab zur Formel, $C_{18}H_{12}O_4$, stimmende Werthe.

	Gefunden		Berechnet
Kohlenstoff	74.22	74.14	74.00 pCt.
Wasserstoff	3.87	3.90	4.11 »

Wie aus Nachfolgendem zu ersehen, war der obige Körper eine *o*-Betaoxynaphtoylbenzoesäure.

Die Säure ist in heisser Kali- und Natronlauge leicht löslich, ebenso in Lösungen der Alkalimetallcarbonate, nicht löslich in Barytwasser, reichlich löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Aceton und Eisessig. In Wasser, selbst in kochendem, ist sie nur äusserst wenig löslich. Warme, concentrirte Schwefelsäure bewirkte eine dunkelrothe, schwach grün fluorescirende Lösung, aus der die organische Säure durch überschüssiges Wasser wieder gefällt wurde.

Um die Säure näher zu charakterisiren, habe ich einige ihrer Metallsalze, sowie Ester, untersucht und dabei gefunden, dass sie nur einbasisch sich verhält.

Natriumsalz.

Wird die reine Säure in nicht zuviel warmer Sodalösung aufgenommen, so scheidet sich beim Erkalten ihr Natriumsalz als ein weisses, krystallinisches Pulver aus. — Durch Umkrystallisiren wurde das Salz völlig rein erhalten. Dasselbe backt beim Erhitzen auf 150° zusammen und färbt sich gelb. In Alkohol, auch in kaltem Wasser ist es schwer, dagegen in heissem Wasser reichlich löslich.

Der Natriumgehalt der bei 120° C. getrockneten Verbindung entsprach der Formel: $C_{18}H_{11}O_4Na$.

	Gefunden	Berechnet
Natrium	7.16	7.32 pCt.

Baryumsalz.

Vermischt man das Natriumsalz der *o*-Betaoxynaphtoylbenzoësäure mit Chlorbaryum in heisser wässriger Lösung, so entsteht ein gelatinöser, etwas käsiger, schneeweisser Niederschlag. Die neue Baryumverbindung ist in Wasser zu wenig löslich, um sich umkrystallisiren zu lassen, und ist sie daher durch sorgfältiges Auswaschen rein erhalten worden. Auch das Baryumsalz färbt sich schon beim mässigen Erhitzen gelblich und geht dabei in eine zusammengebackene, harte Masse über.

Die Analyse der bei 140° C. getrockneten Verbindung stimmte auf die Formel: $(C_{18}H_{11}O_2)_2Ba + 2H_2O$.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	57.02	57.22 pCt.
Wasserstoff	3.69	3.44 »
Baryum	18.33	18.14 »

Silbersalz.

Wurde durch Fällung von Silbernitrat in der Hitze durch das Natriumsalz der Oxynaphtoylbenzoësäure dargestellt. Weisser, gelatinöser, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

Der Silbergehalt der bei 120° C. getrockneten Verbindung entsprach der Formel: $C_{18}H_{11}O_4Ag$.

	Gefunden	Berechnet
Silber	26.96	27.67 pCt.

Methyläther.

Behufs Erlangung dieses Aethers leitete ich durch eine warme Lösung der *o*-Betaoxynaphtoylbenzoësäure in möglichst wenig Holzgeist, bis zur völligen Sättigung, trocknen Chlorwasserstoff. Aus der dunkel gewordenen Flüssigkeit schieden sich nach und nach braune, prismatische Krystalle ab. Auch die eingeeengte Mutterlauge lieferte ähnliche, aber noch stärker gefärbte Substanz.

Ich habe die neue Verbindung, offenbar der gesuchte Methyläther, durch wiederholtes Umkrystallisiren aus warmem Benzol, unter Hinzugabe von Thierkohle, zwar nahezu, aber doch nicht vollständig entfärben können. Sie hatte noch einen schwachen Stich ins Bräunliche. Der Schmelzpunkt lag constant bei 199° C.

Leichter erhält man den Methyläther beim Kochen des Silbersalzes der Oxynaphtoylbenzoesäure unter Rückfluss mit Jodmethyl. Allmählich nimmt die Silberverbindung eine gelbe Farbe an (Jodsilber). Das überschüssige Jodmethyl wurde schliesslich abdestillirt, dann der Rückstand mit warmem Benzol erschöpft. Aus dem stark concentrirten Auszug schossen ungefärbte Krystalle an.

Die noch umkrystallisirte reine Verbindung bildete lebhaft glasglänzende, ganz farblose Prismen. Sie schmelzen, wie die vordem erwähnten Krystalle, bei 199° C.

Ihre Analyse bestätigte die Formel: $C_{18}H_{11}O_3 \cdot OCH_3$.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	74.74	74.51 pCt.
Wasserstoff	4.29	4.51 »

Der Methyläther ist in warmem Benzol und Aethylalkohol leicht löslich, um ein Erkleckliches weniger löslich in Holzgeist.

Aethyläther.

Dieser Aether entsteht leicht, wenn eine lauwarme Lösung der Oxynaphtoylbenzoesäure in Alkohol anhaltend mit trockenem Chlorwasserstoff behandelt wird.

Die Lösung dunkelte nach einiger Zeit. Sie wurde schliesslich stark eingeeengt und setzte dann beim Erkalten kleine, braun gefärbte Krystalle ab. Die Krystalle liessen sich durch Kochen ihrer Lösung in verdünntem Alkohol mit Thierkohle und wiederholtes Umkrystallisiren entfärben.

Derart bekam ich weisse und hübsch atlasglänzende spiessartige Nadeln.

Die Elementaranalyse dieser Substanz stimmte auf den Aethyläther einer Oxynaphtoylbenzoesäure: $C_{18}H_{11}O_3OC_2H_5$.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	75.12	75.00 pCt.
Wasserstoff	5.05	5.00 »

Der Aethyläther schmilzt bei 206° C. Er ist in heissem Alkohol und Benzol leicht löslich, aber nur spärlich löslich in Aether und in Holzgeist.

Acetylverbindung.

Warmes Chloracetyl wirkt auf die Oxynaphtoylbenzoesäure unter lebhafter Entwicklung von Chlorwasserstoff ein. Doch war das Reaktionsprodukt so schmierig, dass seine Reinigung nicht gelang.

Glatte verläuft die Acetylierung der Oxysäure durch überschüssiges Essigsäureanhydrid in Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat. —

Ich erhitze circa eine Stunde auf 130° C. Die hierbei entstandene dunkle Flüssigkeit erstarrte beim Erkalten krystallinisch. Nach Entfernung des Natriumacetats und des überschüssigen Essigsäureanhydrids mit Wasser hinterblieb eine dunkle, scheinbar amorphe Substanz, welche in warmem Weingeist aufgenommen wurde und aus der stark concentrirten Lösung in kleinen braunen, prismatischen Kryställchen anschoss. — Durch wiederholtes Umkrystallisiren liess sich die Verbindung zwar nahezu, aber doch nicht vollständig entfärben.

Ihre Analyse stimmte auf die Formel: $C_{18}H_{11}O_3 \cdot OC_2H_3O$.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	72.12	71.85 pCt.
Wasserstoff	4.58	4.19 »

Die acetylrte Säure bildet kleine, hübsch glänzende, prismatische Krystalle. Ihr Schmelzpunkt liegt constant bei 170° C., wobei Bräunung eintritt. Sie hat noch ausgesprochene saure Eigenschaften; so löst sie sich leicht in Ammoniumcarbonat und sehr leicht in Ammoniak. Durch überschüssige Mineralsäuren wurde aus diesen Lösungen unveränderte acetylsche Säure gefällt.

Einwirkung von schmelzendem Aetzkali auf die Säure $C_{18}H_{12}O_4$.

War in der Verbindung $C_{18}H_{12}O_4$ wirklich eine Oxynaphtoylbenzoëssäure gegeben, so musste sie beim Schmelzen mit Aetzkali entweder Benzoëssäure und Oxynaphtoëssäure oder aber Phtalsäure und β -Naphtol liefern.

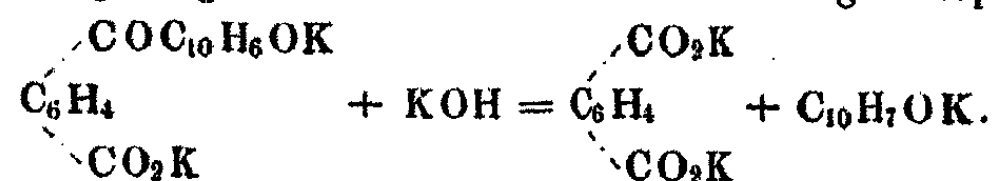
Ich setzte einen Theil des Natriumsalzes der Säure $C_{18}H_{12}O_4$, zu 3 bis 4 Theilen im Fluss befindlichen Aetzkali und unterhielt das Erhitzen bis die Schmelze eine überall gleichmässige braune Farbe erlangt hatte, wobei ich die Temperatur möglichst niedrig hielt, doch so, dass die Masse nicht erstarrte. — Die erkaltete Masse wurde mit Wasser übergossen; sie löste sich darin vollständig auf. Durch überschüssige Salzsäure entstand eine reichliche, graubraune Fällung, welche ich abfiltrirt, gewaschen, dann mit kalter Sodalösung übergossen habe, worin sich ein Theil löste. — Das Filtrat vom Rückstand wurde abermals mit Salzsäure versetzt, der ausgefallene Körper mit Aether ausgezogen und nach dem Abdestilliren des Aethers sublimirt. Es flogen lange, dünne, scharfe Nadeln an, welche den Schmelzpunkt 128° C. hatten, aus warmem Wasser verändert in kurzen Prismen anschossen und nun bei 178° C. schmolzen. Hiernach war Phtalsäure resp. deren Anhydrid erhalten worden. Dass in der That diese Substanz entstanden war, bestätigte auch die Fluoresceïnreaktion, welche ich in brillanter Weise erhalten habe.

Der von der kalten Sodalösung nicht aufgenommene Körper löste sich in vielem heissem Wasser und krystallisirte daraus beim Erkalten in farblosen Blättchen. Die Krystalle schmolzen bei 122°, sublimirten zu Blättchen; überhaupt hatten sie alle Eigenschaften des β -Naphthols und gaben auch beim Erwärmen mit Kalilauge und Chloroform die charakteristische Blaufärbung, sowie den auf diese kommenden Farbenwechsel.

Die Verbindung $C_{18}H_{12}O_4$ wird also durch schmelzendes Aetzkali zersetzt in *o*-Phtalsäure und β -Naphtol.

Hiernach ist sie eine Betaoxynaphtoylbenzoësäure.

Ihre Spaltung durch Aetzkali lässt sich wie folgt interpretiren:



Beim Erhitzen der Oxynaphtoylbenzoësäure mit Jodwasserstoffsäure war nach Analogieverhältnissen eine



zu erwarten.

Ich erhitzte die Ketonsäure mit rothem Phosphor und überschüssiger, rauchender Jodwasserstoffsäure zwei bis drei Stunden auf 190 bis 200° C. Beim Oeffnen des Versuchsrohres zeigte sich starker Druck und entwich viel, mit fahlgelber Farbe brennendes Gas (Phosphorwasserstoff). — Die im Rohr vorhandene feste, durch noch unveränderten Phosphor rothe Masse habe ich mit Wasser zerrührt, ausgewaschen, dann wiederholt mit Sodalösung extrahirt. Die gelblichen Auszüge wurden vereinigt, mit Salzsäure übersättigt, worauf ein weisser Niederschlag sich ausschied. Ich filtrirte denselben ab, wusch, trocknete ihn und löste ihn schliesslich in Eisessig. Aus der concentrirten Lösung krystallisirten kleine Prismen, welche durch Umkrystallisiren gereinigt wurden. Die Krystalle schmolzen unter Bräunung bei 261° C.

Ihre Analyse stimmte auf eine Oxynaphtoyltoluylsäure, $C_{18}H_{14}O_3$.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	77.47	77.70 pCt.
Wasserstoff	4.79	5.04 »

Die Säure löst sich kaum in Wasser, spärlich in Alkohol und Aether, aber reichlich in heissem Eisessig. Auch durch die Alkalien, ihre Carbonate, ferner durch Ammoniak, geht sie leicht in Lösung.

Silbersalz.

Wird die Ammoniumverbindung der Oxynaphthoyltoluylsäure in wässriger Lösung mit Silbernitrat versetzt, so erfolgt eine milchige Trübung, später, namentlich auch beim Erwärmen und Umrühren, eine flockige Fällung.

Der Metallgehalt des gut ausgewaschenen, an der Luft, dann bei 120° C. getrockneten Niederschlages war gemäss der Formel $C_{18}H_{13}O_3 Ag$;

	Gefunden	Berechnet
Silber	28.30	28.05 pCt.

Wegen veränderter Lebensstellung bin ich nicht dazu gekommen, die *o*-Betaoxynaphthoylbenzoësäure, wie ursprünglich beabsichtigt war, in verschiedenen anderen Richtungen einlässlich zu untersuchen, und theile ich in Folgendem einige noch nicht abgeschlossene Versuche kurz mit.

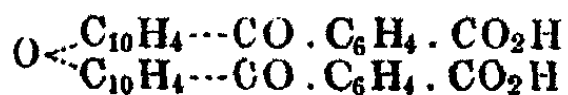
o-Betaoxynaphthoylbenzoësäure und Chlorzink.

Versuche, um aus obiger Säure durch Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid ein gut charakterisirtes Condensationsprodukt zu erhalten, führten nicht zum Ziel. Glatter wirkte das Chlorzink.

Ich erhitzte eine innige Mischung von 1 Theil Säure und 4 Theilen Chlorzink unter Verschluss 4 bis 6 Stunden auf 210 bis 230° C. Druck war nicht vorhanden.

Das Reaktionsprodukt, eine dunkelrothe, amorphe Masse, wurde durch Salzsäure vom Chlorzink befreit, getrocknet, hierauf mit Alkohol ausgekocht. Wasser (salzsäurehaltiges) präcipitirte aus dem dunkelgelben Auszug hellgelbe Flocken, welche ich nach vorherigem Auswaschen und Trocknen aus siedendem Chloroform an-, dann umkrystallisirt habe. Der Art bekam ich kleine, bis an etwas grünlichen Schimmer farblose und lebhaft glasglänzende Krystalle, welche bei 146° C. schmolzen.

Die Elementaranalyse gab auf die Formel $C_{36}H_{22}O_7$ vielleicht gleich



stimmende Werthe.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	76.06	76.32 pCt.
Wasserstoff	4.02	3.89 »

Die Verbindung $C_{36}H_{22}O_7$ löst sich reichlich in kochendem Alkohol und Chloroform. Auch von den Alkalien und ihren Carbonaten wird sie leicht aufgenommen.

Destillirt man die Oxynaphtoylbenzoësäure mit Natronkalk, so entweicht in bedeutender Menge ein mit blauer Farbe brennbares Gas, wohl sicher Kohlenoxyd, und es wird in nur ziemlich geringer Menge ein fester Körper erhalten, welcher, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, gelbliche Blättchen bildete, gegen 108° schmolz, nicht zu sublimiren war, sich kaum in Sodalösung, aber leicht in Natronlauge löste. Nach einer Analyse kommt der Verbindung die Formel $C_{18}H_{12}O$ zu.

Beim Erhitzen der Oxynaphtoylbenzoësäure mit Natronkalk im geschlossenen Rohr auf $270-300^{\circ}C$. griff die Zersetzung weniger tief ein. Sie ergab eine gut krystallisirende Substanz, welche bei 114° schmolz, in weissen Blättchen sublimirte, sich sehr leicht in Lauge und auch, obschon nur langsam in kochender Sodasolution löste. Durch eine Analyse wird die Formel $C_{17}H_{12}O_2$ wahrscheinlich gemacht.

Beim Erhitzen der obigen Verbindung mit Dimethylanilin und Chlorzink entsteht ein grüner Farbkörper.

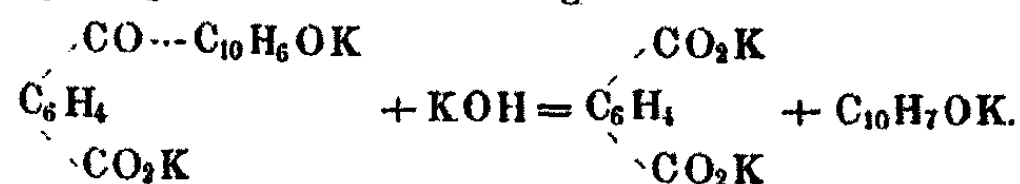
Auch die *o*-Betaoxynaphtoylbenzoësäure lieferte unter gleichen Umständen ein ganz ähnliches Derivat.

Wird genannte Säure mit Resorcin erhitzt, so erhält man eine in kleinen braunen Prismen mit grünem Metallglanz krystallisirende Verbindung, welche sich in Alkalien prachtvoll kirschroth löst. Mineralsäuren fällen die Substanz in rothbraunen Flocken aus, die saure Flüssigkeit wird braun. Die Verbindung in Eisessig gelöst, wird durch Brom ausgefällt, geht aber allmählich wieder in Lösung.

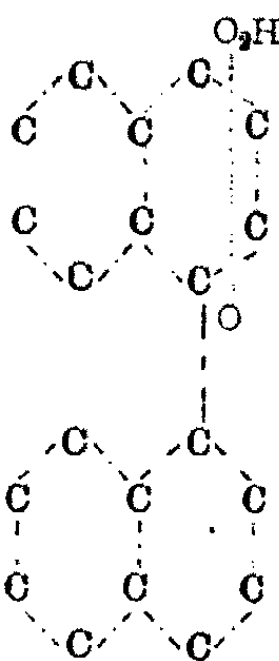
Die Oxynaphtoylbenzoësäure erinnert mehrfach an die Orthobenzoylbenzoësäure; sie beansprucht ein grösseres Interesse und soll deren Studium, sowie überhaupt dasjenige des β -Dinaphtols im hiesigen Universitätslaboratorium von anderer Seite fortgesetzt werden.

Zusammenfassung.

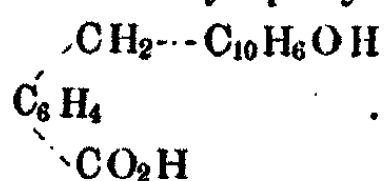
Das β -Dinaphtol geht in alkalischer Lösung durch Kaliumpermanganat in eine leicht krystallisirende, einbasische Säure, $C_{18}H_{12}O_4$, über, welche wohl charakterisirte Metallsalze, auch Ester, ebenso ein Monoacetylderivat, $C_{18}H_{11}O_3OC_2H_3O$ bildet. Letzteres besitzt noch saure Eigenschaften. Durch schmelzendes Aetzkali zerfällt die Säure $C_{18}H_{12}O_4$, unter Hervorgehen von Phtalsäure und β -Naphtol. Hiernach ist sie als eine *o*-Betaoxynaphtoylbenzoësäure anzusehen und erfolgt obige Spaltung im Sinne der Gleichung:



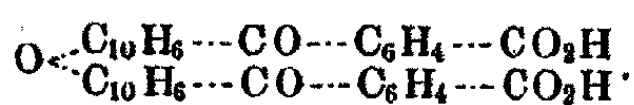
Wie man die Spaltung des β -Dinaphtols selbst bei seinem Uebergang in die *o*-Betaoxynaphtoylbenzoësäure sich vorstellen kann, mag am Schema für die Kohlenstoffkette genannten Phenols durch eine abtheilende Linie angedeutet sein.



Wird die *o*-Betaoxynaphtoylbenzoësäure mit rauchender Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor auf 190—200° C. erhitzt, so verwandelt sie sich in eine *o*-Betaoxynaphtoyltoluylsäure:



Durch Chlorzink bei höherer Temperatur entsteht aus der *o*-Betaoxynaphtoylbenzoësäure die krystallisierende Verbindung $\text{C}_{36}\text{H}_{22}\text{O}_7$, vermuthlich eine Aetherketonsäure:



Krystallisierende, aber noch nicht näher untersuchte Derivate der Oxynaphtoylbenzoësäure treten auf beim Erhitzen derselben mit Natronkalk unter Verschluss, sowie bei der förmlichen Destillation.

Die Oxysäure reagirt mit Dimethylanilin beim Erhitzen mit Chlorzink, mit Resorcin auch ohne das Zinksalz und wird im ersten Fall ein grüner Farbkörper, im zweiten ein Produkt erhalten, das sich in Lauge tief kirschroth löst. Die Reaktion ist charakteristisch und kann zum Nachweis der *o*-Betaoxynaphtoylbenzoësäure benutzt werden.

Universität Zürich, Laboratorium des Hrn. Prof. Merz.

Doppelverbindung von Blausäure und Salzsäure abscheidet, welche die Zusammensetzung $2\text{CNH} + 3\text{HCl}$ besitzt und also verschieden ist von dem Gautier'schen Blausäurechlorhydrat¹⁾ $\text{CNH} + \text{HCl}$. Der Ameisensäureäther beteiligt sich also direkt gar nicht an der Reaktion und kann ebensowohl durch andere Aether (Essigäther, Benzoesäureäther) ersetzt werden; auffallend ist immerhin, dass bei Gegenwart dieser Aether die Vereinigung so leicht und bei so niedriger Temperatur (-15°) stattfindet, während reine Blausäure erst beim Erhitzen mit Salzsäure unter Druck die Gautier'sche Verbindung liefert.

Cyanwasserstoffsäuresäurechlorhydrat $2\text{CNH} + 3\text{HCl}$. Zur Darstellung dieses Körpers verfährt man zweckmässig in folgender Weise: absolute (mehrmals über Chlorcalcium destillierte) Blausäure wird mit dem drei- bis vierfachen Volumen alkoholfreien (über P_2O_5 destillierten) Essigäthers zusammengebracht und in diese auf -10 bis -15° abgekühlte und durch Chlorcalciumröhren vor dem Zutritt von Feuchtigkeit geschützte Mischung trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Die Salzsäure wird sehr begierig und in solcher Menge absorbiert, dass während mehrstündigen Einleitens keine Spur derselben aus dem Apparate austritt; nach einiger Zeit beginnt sich die Doppelverbindung als dicke weisse krystallinische Kruste an den Wänden des Gefässes abzuscheiden. Nach beendeter Sättigung lässt man den Kolben dicht verschlossen einige Stunden in der Kältemischung stehen, giesst dann die überstehende Flüssigkeit ab und wäscht die Krystallmasse noch einige Male mit Essigäther und schliesslich mit ganz trockenem gewöhnlichen Aether. Durch Uebersaugen eines trockenen Luftstromes wurden die letzten Reste anhaftenden Aethers entfernt und das rasch zerriebene Produkt direkt analysirt;

	Berechnet	Gefunden	
C_2	14.68	14.46	15.02 pCt.
H_5	3.06	3.42	3.22 »
N_2	17.12	16.86	16.68 »
Cl_3	65.14	65.14	65.19 » ²⁾
	100.00.		

Der Körper bildet eine weisse, prismatisch-krystallinische Masse, unlöslich in Aether, Essigäther und Chloroform, unter Zersetzung löslich in Wasser. Die Verbindung ist sehr hygroskopisch, an feuchter

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 136, 36; 145, 118.

²⁾ Die Chlorbestimmungen wurden nach der Carius'schen Methode ausgeführt; bei direkter Zersetzung mit Wasser, Zufügen von Salpetersäure und Ausfällen mit Silbernitrat wurde, in Folge beigemengten Cyansilbers, der Halogengehalt immer etwas zu hoch gefunden.

Luft zersetzt sie sich rasch und haucht Dämpfe von Blausäure und Salzsäure aus; in zugeschmolzenen Röhren kann sie ohne Veränderung aufbewahrt werden. Sie schmilzt um 180° zu einer braunschwarzen, bei höherer Temperatur sich zersetzenden Flüssigkeit.

Die Zusammensetzung des Körpers und die Beobachtungen von Pinner und Klein über die Bildung von Glyoxylsäureabkömmlingen aus Blausäure schienen uns anfangs dafür zu sprechen, dass hier ein Salzsäureadditionsprodukt des Dicyanwasserstoffs (Imidoglyoxylsäure-

nitrils) $\text{HC} \begin{matrix} \text{NH} \\ \text{CN} \end{matrix}$ vorliege. Indessen haben wir uns überzeugt, dass

weder durch Einwirkung von Wasser noch auch von Alkohol Glyoxylsäurederivate daraus gebildet werden. In Wasser löst sich der Körper unter heftiger Reaktion und lebhafter Erwärmung zu einer klaren Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einem Krystallbrei von Salmiak erstarrt; in der abgesaugten Lösung ist neben etwas Blausäure nur Ameisensäure enthalten. Weniger lebhaft wirkt Alkohol ein; neben Chloräthyl, Salmiak und Ameisenäther bilden sich reichliche Mengen des schon von Gautier beschriebenen salzsauren Formamidins

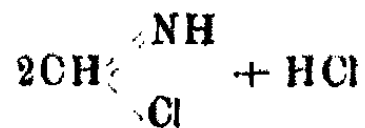
(Amidomethenylimids) $\text{HC} \begin{matrix} \text{NH} \\ \text{NH}_2 \end{matrix} \cdot \text{HCl}$, welches, wie Pinner

und Klein ausdrücklich angeben, nicht entsteht, wenn Salzsäure und Alkohol gleichzeitig auf Blausäure einwirken. Zur Darstellung desselben übergiesst man die obige Verbindung unter Abkühlung mit Alkohol, lässt die Mischung einige Zeit in der Kälte stehen und erwärmt sie schliesslich noch einige Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten saugt man die alkoholische Mutterlauge von dem Salmiak ab, verdunstet sie und reinigt den hinterbleibenden Rückstand durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus kaltem Alkohol. So erhielten wir das Salz in schönen, mehrere Centimeter langen, salpeterähnlich gestreiften Prismen, deren Schmelzpunkt wir in Uebereinstimmung mit Gautier zu 81° fanden; eine Chlorbestimmung ergab 43.12 pCt. Chlor, während sich für die Formel $\text{CN}_2\text{H}_4 \cdot \text{HCl}$ 43.09 pCt. Chlor berechnen. Das Platindoppelsalz krystallisirte, wie auch Gautier angiebt, aus der alkoholischen Lösung in hübschen orangefarbenen Tetraëdern und Oktaëdern, deren Plattingehalt der Formel $(\text{CN}_2\text{H}_4 \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$ entsprach:

	Berechnet	Gefunden
Pt	39.40	39.29 pCt.

Im Wesentlichen verhält sich also unsere Doppelverbindung wie das Gautier'sche Monochlorhydrat $\text{CNH} + \text{HCl}$; wie dieses liefert sie bei der Behandlung mit Wasser und mit Alkohol nur Abkömmlinge

linge der Ameisensäure und keine Glyoxylsäurederivate; ihre Constitution dürfte also wohl durch die Formel



auszudrücken sein.

Cyanwasserstoffsäuresquibromhydrat $2\text{CNH} + 3\text{HBr}$. Diese schon von Gal¹⁾ beschriebene Verbindung kann gleichfalls leicht durch Einleiten von trockenem Bromwasserstoff in ein abgekühltes Gemenge von Essigäther und Blausäure erhalten werden. Nach einiger Zeit scheidet sich eine weisse Krystallmasse ab, welche, wie die folgenden Analysen zeigen, die Formel $\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_5\text{Br}_3$ besitzt und gegen Wasser und Alkohol ein analoges Verhalten zeigt wie die vorige Verbindung.

	Berechnet für $\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_5\text{Br}_3$	Gefunden		
Br	80.81	79.91	79.90	79.78 pCt.

Blausäure und rauchende Salzsäure. Wasserfreie Blausäure wurde unter starker Abkühlung (-15°) mit soviel rauchender (bei 0° gesättigter) Salzsäure zusammengebracht, dass auf ein Molekül Blausäure genau ein Molekül Wasser vorhanden war. Das Gemenge wurde erst einige Stunden in der Kältemischung, darauf einen Tag in Eiswasser und schliesslich noch einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehengelassen; alsdann wurde die dickliche Flüssigkeit von dem reichlich auskrystallisirten Salmiak abgesaugt und solange (etwa eine Woche) im Vacuumexsiccator über Natronkalk aufbewahrt, bis keine Volumverminderung mehr zu bemerken war. Durch rasches Destilliren erhielten wir daraus eine nicht unbeträchtliche Menge eines zwischen $190-210^\circ$ siedenden farblosen Oels, welches sich durch seine Eigenschaften und eine Stickstoffbestimmung als Formamid zu erkennen gab.

Auch die Blausäure kann also, entgegen den bisherigen Angaben²⁾, durch vorsichtige Behandlung mit Salzsäure in das entsprechende Amid übergeführt werden.

¹⁾ Ann. d. chim. [4] 17, 141.

²⁾ Berthold, Ann. Chem. Pharm. 123, 63.

62. E. Schulze und E. Bosshard: Ueber das Glutamin.

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

Aus Untersuchungen, welche der Eine von uns in Verbindung mit A. Urich und J. Barbieri ausführte¹⁾, ergab sich die Schlussfolgerung, dass der Saft der Runkelrüben und der Kürbiskeimlinge ein Amid der Glutaminsäure enthalte²⁾. Man durfte vermuthen, dass dieses Amid ein dem Asparagin homologer Körper — dass es also Glutamin = $C_5H_{10}N_2O_3$ sei. Der Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme konnte aber nicht beigebracht werden, denn es gelang damals nicht, den fraglichen Körper zu isoliren.

Die dahin zielenden Versuche wurden von uns wieder aufgenommen, nachdem wir im salpetersauren Quecksilberoxyd ein Fällungsmittel für das Asparagin aufgefunden hatten³⁾. Wenn jenes Amid wirklich homolog mit dem Asparagin war, so durfte man erwarten, dass es sich gleichfalls durch das genannte Reagens aus den Pflanzensäften ausfällen und bei Zerlegung des so erhaltenen Niederschlags in Substanz gewinnen liess. Der Erfolg entsprach dieser Erwartung vollständig und das auf diesem Wege isolirte Amid erwies sich in der That als ein nach der Formel $C_5H_{10}N_2O_3$ zusammengesetzter Körper.

Wir verfahren in folgender Weise: Frischer Runkelrübensaft wurde mit Bleiessig versetzt, so lange noch eine Fällung entstand, der Niederschlag durch Filtration beseitigt, zum Filtrat eine möglichst neutrale Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd zugefügt. Den so erhaltenen weissen, flockigen Niederschlag zersetzten wir nach dem Abfiltriren und Auswaschen mittelst Schwefelwasserstoff, neutralisirten die vom Schwefelquecksilber ablaufende Flüssigkeit mit Ammoniak und dunsteten sie im Wasserbade auf ein geringes Volum ein. Nach einiger Zeit schied sich das Glutamin in Krystallen aus. Dasselbe zeigte, nachdem es durch Umkrystallisiren gereinigt worden war, folgende Eigenschaften: Es krystallisirt aus Wasser in feinen, mattweissen Nadeln. Dieselben enthalten kein Krystallwasser. Sie lösen sich leicht in kochendem, weniger leicht in kaltem Wasser (ein Theil bedarf zur Lösung ungefähr 25 Theile Wasser von 16°). In starkem Weingeist sind sie unlöslich, in verdünntem, heissem Weingeist lösen sie sich auf; beim Erkalten erhält man seidenglänzende Nadeln. Die

¹⁾ Diese Berichte X, 85 und 199.

²⁾ Diese Schlussfolgerung stützte sich darauf, dass aus den genannten Pflanzensäften, nachdem dieselben mit Salzsäure gekocht worden waren, Glutaminsäure abgeschieden werden konnte, und dass beim Erhitzen mit Salzsäure in den Säften ein Ammoniak Salz sich bildete.

³⁾ Diese Berichte XV, 2855.

Elementaranalyse, für welche Proben von zwei verschiedenen Darstellungen verwendet wurden, lieferte Zahlen, welche der Formel $C_5H_{10}N_2O_3$ entsprechen.

	Versuch	Theorie	
C	40.72	41.08	41.10 pCt.
H	6.85	6.99	6.85 »
N	19.15	—	19.17 »
O	—	—	32.88 »

Mit salpetersaurem Quecksilberoxyd giebt das Glutamin in wässriger Lösung einen weissen, flockigen, in Salpetersäure löslichen Niederschlag. Sättigt man eine Glutaminlösung in der Wärme mit Kupferoxydhydrat und lässt die lasurblaue Flüssigkeit erkalten, so scheidet sich eine krystallinische Kupferverbindung aus, welche dem Asparaginkupfer sehr ähnlich sieht und wie dieses auf 2 Moleküle des Amids ein Atom Kupfer enthält.

Beim Erhitzen mit Alkalien oder mit Barytwasser wird das Glutamin unter Ammoniakentwicklung zersetzt. Von den beiden im Molekül enthaltenen Stickstoffatomen wird aber nur das eine in Ammoniak übergeführt. Als das Kochen mit Barytwasser bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung fortgesetzt, sodann das Baryum durch Schwefelsäure ausgefällt und das Filtrat vom Baryumsulfat zur Krystallisation verdunstet wurde, erhielten wir eine Säure, welche die Zusammensetzung der Glutaminsäure = $C_5H_9NO_4$ besass.

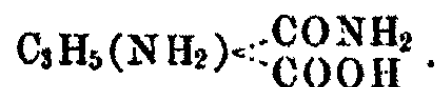
	Versuch	Theorie
C	40.63	40.81 pCt.
H	6.27	6.12 »
N	9.68	9.52 »
O	—	43.55 »

Auch in ihren Eigenschaften stimmte diese Substanz mit Glutaminsäure überein, wie eine Vergleichung derselben mit demjenigen Präparat zeigte, welches der Eine von uns früher in Verbindung mit A. Urich aus dem Rübensaft dargestellt hat, — dessen Identität mit Glutaminsäure durch eingehende Untersuchung festgestellt worden ist¹⁾. Sie krystallisirte in kleinen, in kaltem Wasser schwer löslichen Blättchen. Aus einer Auflösung derselben in heisser Salzsäure schieden sich nach dem Erkalten Krystalle aus, welche der salzsauren Glutaminsäure glichen und wie diese in concentrirter Salzsäure schwer löslich waren. Wurde eine Lösung der Säure mit Kupferoxydhydrat gesättigt und dann eingedunstet, so schied sich schon in der Wärme ein dem glutaminsauren Kupfer gleichendes Kupfersalz als schweres, blaues Krystallpulver aus. In diesem charakteristischen Salz wurden

¹⁾ Diese Berichte X, 85.

25.6 pCt. Kupfer gefunden, entsprechend der Formel $C_3H_7NO_4Cu + 2H_2O$ ¹⁾. Durch Bleisalze wurde die Lösung der Säure nicht gefällt, wohl aber durch Bleizucker und Alkohol. Der Schmelzpunkt unserer Säure aber lag bei $202 - 202.5^\circ$ (nach den an zwei verschiedenen Präparaten angestellten Versuchen). Für den Schmelzpunkt der Glutaminsäure sind früher niedrigere Temperaturen angegeben worden; die betreffenden Angaben zeigen aber sehr bedeutende Schwankungen²⁾; was wohl darauf hindeutet, dass der Schmelzpunkt der genannten Säure durch geringe Beimengungen stark herabgedrückt wird und dass die für die früher ausgeführten Bestimmungen verwendeten Präparate nicht so rein waren, wie die aus dem Glutamin dargestellte Säure. Uebrigens findet das Schmelzen unter Zersetzung statt.

Das Glutamin zerfällt also beim Erhitzen mit Barytwasser (oder mit Alkalien) unter Wasseraufnahme in Ammoniak und Glutaminsäure. Die gleiche Umwandlung erleidet es auch beim Kochen mit Säuren. Es verhält sich also analog dem Asparagin (welches bekanntlich unter dem Einfluss von Säuren und Alkalien in Ammoniak und Asparaginsäure zerfällt). Man ist daher berechtigt, dem Glutamin eine Constitutionsformel zu geben, welche derjenigen des Asparagins analog ist, also die Formel



Das Glutamin ist ein verhältnissmässig leicht zersetzbarer Körper. Vermischt man eine wässrige Lösung desselben mit etwas Kalilauge und mit Nessler'schem Reagens, so nimmt die anfangs farblose Flüssigkeit bald eine gelbe Färbung an und nach Verlauf von einigen Stunden hat sich der braunrothe Niederschlag ausgeschieden, welcher das Vorhandensein von Ammoniak anzeigt; die Kalilauge zerlegt also das Glutamin schon in der Kalte allmählich. Beim Kochen einer wässrigen Glutaminlösung findet langsame Ammoniakbildung statt. Auch beim Erhitzen seiner wässrigen Lösung mit Magnesia wird das Glutamin partiell zersetzt³⁾.

Drei Runkelrübensorten, welche wir nach einander untersuchten, lieferten uns Glutamin. Die Ausbeute betrug $0.7 - 0.9$ g pro Liter

¹⁾ Die gleiche Zusammensetzung haben wir für das in der beschriebenen Weise dargestellte glutaminsaure Kupfer stets gefunden. Doch existirt nach Ritthausen noch ein Salz mit $2\frac{1}{2}$ Molekülen Wasser.

²⁾ Bei den Glutaminsäurepräparaten verschiedener Herkunft, welche der Eine von uns früher in Verbindung mit A. Urich und J. Barbieri untersucht hat, schwankten die Schmelzpunkte von $188 - 194^\circ$. Ritthausen hat den Schmelzpunkt der Säure zu $135 - 140^\circ$ angegeben.

³⁾ Das Asparagin verhält sich ähnlich, widersteht aber doch den oben genannten Reagentien jedenfalls länger als das Glutamin.

Saft. Die im Saft vorhandene Quantität ist jedenfalls grösser, denn es ist anzunehmen, dass während der zur Abscheidung des Glutamins dienenden Operationen ein Theil desselben zersetzt wird.

Auch eine Vegetation von Kürbiskeimlingen haben wir auf Glutamin untersucht. Die beim Auslaugen derselben mit kaltem Wasser erhaltene Flüssigkeit wurde ebenso behandelt wie der Rübensaft. Die bei Zerlegung des Quecksilberniederschlags erhaltene Lösung lieferte, nachdem sie bis zum dünnen Syrup eingedunstet war, nur eine sehr geringe krystallinische Ausscheidung. Als wir aber diese Flüssigkeit mit Salzsäure kochten und sodann nach demjenigen Verfahren behandelten, welches wir früher behufs Darstellung von Glutaminsäure auf den Extrakt aus Kürbiskeimlingen angewendet haben¹⁾, erhielten wir Glutaminsäure. Es scheint demnach, dass die bei Zerlegung des Quecksilberniederschlags gewonnene Flüssigkeit Beimengungen enthielt, welche das Glutamin am AuskrySTALLISIREN verhinderten. In einem zweiten Versuch wurde daher die beim Auslaugen der Kürbiskeimlinge mit Wasser gewonnene Flüssigkeit einer fraktionirten Ausfällung mit salpetersaurem Quecksilberoxyd unterworfen. Der zuletzt erhaltene Theil des Niederschlags lieferte nun Krystalle, welche im Aussehen mit dem aus Rüben gewonnenen Glutamin übereinstimmten. Sie entwickelten, nachdem sie durch Waschen mit verdünntem Weingeist und Abpressen von der Mutterlauge befreit worden waren, beim Erhitzen mit Alkalien Ammoniak; ihre wässrige Lösung gab beim Erwärmen mit Kupferoxydhydrat eine lasurblaue Flüssigkeit, welche beim Eindunsten und Erkalten eine schwer lösliche Kupferverbindung lieferte. Dass diese Krystalle Glutamin waren, dürfte — auch ohne dass eine Analyse ausgeführt worden ist — wohl für sehr wahrscheinlich erklärt werden.

Zürich, Agrikultur-chemisches Laboratorium des Politechnikums.

68. N. Menschutkin: Ueber die gegenseitige Verdrängung der Basen in den Lösungen ihrer neutralen Salze.

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

Die vorliegende Arbeit enthält die Beschreibung der Methoden zur quantitativen volumetrischen Bestimmung des Anilins, ihm analoger Basen ohne alkalische Reaktion, einiger zusammengesetzten Ammoniake, eine alkalische Reaktion anzeigend, und endlich die Beschreibung einer volumetrischen Ammoniakbestimmungsmethode. Die

¹⁾ Diese Berichte X, 200.

Ermittlung dieser Methoden hat erlaubt die klassische Reaktion der gegenseitigen Verdrängung der Basen in den neutralen Salzen zu studieren. Zur Vereinfachung der physikalischen Versuchsbedingungen wurde ausschliesslich in homogenen Systemen, in Lösungen bei Zimmertemperatur gearbeitet. Der Identität der physikalischen Bedingungen ungeachtet kann bei mehreren Basen die Verdrängung je nach den chemischen Bedingungen eine totale oder eine partielle sein. In dieser Abhandlung werden nur die Methoden der totalen Verdrängung der Basen mitgeteilt; die Untersuchung der partiellen Verdrängungen der Basen, die Bestimmung der Theilungscoeffizienten zweier Basen einer Säure gegenüber ist noch nicht abgeschlossen.

I.

In diesem Paragraphen gedenke ich die Verdrängung des Anilins durch andere Basen, aus dessen Salzen, zu besprechen. Auf der totalen Verdrängung des Anilins beruht die Methode seiner quantitativen Bestimmung in den Salzen; diese Methode gründet sich auf folgende Beobachtungen:

Anilin, in wässriger, sowie alkoholischer Lösung zeigt keine alkalische Reaktion, z. B. mit einer Rosolsäure- oder Phenolphthaleinlösung; Anilinsalze haben eine saure Reaktion in Lösungen. Bringt man zu einer wässrigen oder alkoholischen Lösung eines Anilinsalzes, bei Gegenwart einiger Tropfen Rosolsäure- oder Phenolphthaleinlösung, eine Alkalilösung, so sieht man keine alkalische Färbung hervortreten. Es wird folglich Anilin ausgeschieden und Alkalisalz gebildet. Bei weiterer Zugabe von Alkali wird endlich ein Zeitpunkt kommen, wo ein einziger hinzugesetzter Tropfen Alkalilösung die alkalische Reaktion hervorruft.

Diese Versuche wurden mit dem Chlorhydrat, dem Nitrat und dem Acetat des Anilins ausgeführt. Die Basen: Kali, Natron, Baryt, Ammoniak, Triäthylamin wurden in titrirten Lösungen (ungefähr $\frac{1}{10}$ normal) verwendet. Der Versuch wird wie bei einer alkalimetrischen Bestimmung einer Säure ausgeführt. Das Anilinsalz wird abgewogen, in Wasser gelöst, und, wie gewöhnlich, unter Zugabe einiger Tropfen Phenolphthaleinlösung, titriert¹⁾.

Diese Versuche sind in folgender Tabelle gegeben, in welcher man für jedes Anilinsalz zwei Kolonnen vorfindet: in der ersten Kolonne sind die Ergebnisse der Analysen in concentrirter wässriger Lösung gegeben, die zweite Kolonne enthält die Resultate der Titrirungen in schwacher wässriger Lösung (etwa $\frac{1}{10}$ normal). Die Quantität der

¹⁾ Mit Ammoniak habe ich sehr wenige Versuche gemacht, da die Endreaktion nicht scharf hervortritt.

Säure im Anilinsalze ist = 100 gesetzt, um besser die Verdrängung des Anilins aus seinen verschiedenen Salzen vergleichen zu können. Hierzu muss bemerkt werden, dass eine solche Bezeichnungsweise die Fehler der Analyse stark vergrößert. So z. B. enthält Anilinchlorhydrat 28.18 pCt. Chlorwasserstoffsäure; nehmen wir an, dass bei der Analyse 28.38 pCt. Kohlenstoff gefunden wurde; diese Quantität wird zu 100.7, wenn die Säure = 100 gesetzt wird. Die Differenz von 0.2 pCt. wird bis 0.7 erhöht.

Basen	C ₆ H ₇ N.HCl		C ₆ H ₇ N.NHO ₃		C ₆ H ₇ N.C ₂ H ₄ O ₂	
KHO . . .	—	—	—	—	—	100.3
NaHO . . .	99.9	—	100.3	—	99.8	99.9
Ba(HO) ₂ . .	100.6	100.7	100.4	99.8	100.0	100.2
NH ₃ . . .	100.6	—	100.5	—	—	—
(C ₂ H ₅) ₃ N . .	100.7	100.8	100.8	100.8	100.4	100.8

Die Tabelle zeigt, dass Anilin aus seinen Salzen vollkommen durch eine äquivalente Menge der angeführten Basen bei homogenen Systemen verdrängt wird. Zu demselben Resultate ist H. J. Thomsen gelangt bei der Untersuchung der Einwirkung des Natronhydrats auf Anilinsulfat im Calorimeter. Beide Methoden geben in diesem Fall dasselbe Resultat. Die Verdrängung geschieht im Einklange mit dem Principe des Maximums der Arbeit von Berthelot. Folgendes sind die Verbindungswärmen der untersuchten Basen mit der Chlorwasserstoffsäure in grossen Calorien ausgedrückt:

KHO	NaHO	1/2 Ba(HO) ₂	NH ₃	(CH ₃) ₃ N	C ₆ H ₅ .H ₂ N
13.7	13.7	13.8	12.3	8.7	7.4

Diese Versuche zeigen, dass der Theorie von Berthollet entgegen in homogenen Systemen keine Vertheilung der Basen stattfindet, sondern die Verdrängung einer Base durch eine äquivalente Menge einer anderen total ist, obgleich die physikalischen Bedingungen dieselben bleiben. Stärkere Basen verdrängen die schwächere.

Der Theorie von Berthollet nach, üben auf die Vertheilung der Basen und der Säure nicht nur die Affinität der Basen, sondern auch deren chemische Masse einen Einfluss aus. Obwohl die obigen Versuche genügend wären auch diese Frage zu entscheiden, habe ich noch eine Reihe von Versuchen ausgeführt, wobei ich die Menge Anilin, welche an der Reaktion Theil nimmt, auf 4 resp. 8 Moleküle vergrößerte. In 1/10 normalen Lösungen der Anilinsalze löst sich der

Ueberschuss von Anilin vollkommen auf und das System bleibt homogen. Die Versuche sind wie oben angegeben ausgeführt. Die Quantität der Säure des Anilinsalzes ist = 100 gesetzt.

Basen	HCl +		HNO ₃ +		C ₂ H ₄ O ₂ +	
	4 C ₆ H ₇ N	8 C ₆ H ₇ N	4 C ₆ H ₇ N	8 C ₆ H ₇ N	4 C ₆ H ₇ N	8 C ₆ H ₇ N
KHO	100.4	100.6	100.6	100.7	100.6	100.4
Na HO	100.8	100.7	100.1	100.6	100.6	100.7
Ba (HO) ₂ . .	100.8	100.7	100.3	100.3	100.0	100.4
(C ₂ H ₅) ₂ N . .	100.3	100.6	100.0	100.4	100.2	100.4

Die Verdrängung des Anilins durch eine äquivalente Menge einer Base ist eine totale. Die chemische Masse des Anilins übt keinen Einfluss aus, obgleich die Bedingungen für eine Vertheilung die vortheilhaftesten sind, nämlich Homogenität der Lösung und niedrige Temperatur.

Gegen diese Versuche könnte man vielleicht einwenden, dass sie in wässriger Lösung gemacht sind, in welcher möglicherweise das Anilinsalz schon zersetzt ist, und diese Zersetzung die totale Verdrängung des Anilins bedingt. Um zu prüfen, ob diese Einwendung zutrifft, habe ich die nämlichen Versuche in alkoholischer Lösung (95° Tr.) ausgeführt. Der Ueberschuss des angewandten Anilins ist in der Tabelle angegeben, wobei wieder die Quantität Säure = 100 gesetzt ist.

Basen	HCl +		HNO ₃ +		C ₂ H ₄ O ₂ +	
	8 C ₆ H ₇ N	8 C ₆ H ₇ N	10 C ₆ H ₇ N	4 C ₆ H ₇ N	8 C ₆ H ₇ N	
KHO	100.3	99.9	100.6	100.0	99.9	
Na HO	100.7	100.6	100.2	100.0	100.2	
Ba (HO) ₂ . . .	100.5	99.6	—	99.9	100.3	

In alkoholischer Lösung ist wiederum die Verdrängung des Anilins durch eine äquivalente Menge Basis total.

Da Anilin ein Repräsentant zahlreicher Basen ist, die in Lösungen keine alkalische Reaktion zeigen, so ersieht man, dass es bei den Verdrängungen dieser Basen aus ihren Salzen, eine sehr grosse Anzahl Facta geben muss, die mit den Gesetzen von Berthollet nicht in Einklang zu bringen ist.

II.

In dem ersten Abschnitt haben wir gesehen, dass Anilin aus seinen Salzen durch alle Basen, deren Verbindungswärme mit den Säuren grösser ist, als die des Anilins, in äquivalenter Menge verdrängt wird.

Wir wollen einen Schritt weiter gehen und die Verdrängungen der Base, welche dem Anilin am nächsten steht, des Triäthylamins, studieren. Von Anilin wird es in keinem Falle, auch nicht in kleinster Menge, verdrängt. Von den anderen Basen, deren Verbindungswärme mit den Säuren grösser ist, kann das Triäthylamin total oder partiell verdrängt werden. Auf der totalen Verdrängung gründet sich die Methode zur quantitativen Bestimmung des Triäthylamins in dessen Salzen. Folgende Beobachtungen führten mich zur Ermittlung einer solchen Methode.

Versetzt man Wasser mit einigen Tropfen Phenolphthaleinlösung und giebt etwas Triäthylamin hinzu, so bekommt es eine schöne purpurviolette Färbung. Eine wässrige Triäthylaminlösung zeigt somit eine starke alkalische Reaktion. Giebt man zu einer alkalisch gefärbten, wässrigen Triäthylaminlösung Alkohol hinzu, so sieht man zunächst die Färbung bleicher werden, und nach Zusatz von etwa 2 Vol. Alkohol (95° Tr.) vollkommen verschwinden. Andererseits, giebt man Phenolphthalein zu Alkohol, so wird derselbe gar nicht durch eine Triäthylaminlösung alkalisch gefärbt. Die Alkalinität des Triäthylamins ist verschwunden. Alkohol zersetzt die Verbindung des Phenolphthaleins mit dem Triäthylamin, sogar bei starkem Ueberschusse des letzteren. Die durch Alkohol entfärbten Lösungen des Triäthylamins werden bei Gegenwart von Phenolphthalein durch den ersten Tropfen einer Alkali- oder Barytlösung alkalisch gefärbt, obgleich die Färbung nicht so intensiv ist, wie mit den wässrigen Lösungen.

Es ist somit möglich, Spuren freier Alkalien neben Triäthylamin aufzufinden. Jetzt ging ich über zur Untersuchung der Einwirkung der Alkalien auf eine alkoholische Lösung der Triäthylaminsalze bei Gegenwart von Phenolphthalein. Die ersten Cubikcentimeter einer titrirten Alkalilösung bewirken keine Färbung, ein Zeichen, dass Triäthylamin hierbei verdrängt wird. Die alkalische Färbung wird erst nach geraumer Zeit erscheinen. Den Bedingungen nach kann die Verdrängung des Triäthylamins eine totale oder partielle sein. Die Untersuchung der partiellen Verdrängung ist noch nicht abgeschlossen, so dass ich jetzt nur die totale Verdrängung des Triäthylamins durch äquivalente Mengen Alkali beschreiben kann.

Zwei Salze des Triäthylamins dienten zur Untersuchung: das Chlorhydrat und das Acetat. Beide Salze waren aus reinem, constant bei 88° siedendem Triäthylamin dargestellt. Das Chlorhydrat war gut krystallisirt, konnte somit gut abgewogen werden; für das Acetat ging ich bei Abwägungen von reiner Essigsäure aus (Schmp. 16.7°) und neutralisirte dieselbe durch eine alkoholische Lösung von Triäthylamin.

Die totale Verdrängung des Triäthylamins aus diesen Salzen kann theils durch titrirte wässrige Kalilösung (etwa $\frac{1}{10}$ normal), theils

durch eine alkoholische Natronlösung geschehen. Die letztere wurde in der Weise dargestellt, dass etwa 4 g Natronhydrat in einem Liter 95procentigen Alkohols gelöst wurden. Der Titer dieser Lösung wurde mittelst titrierter Chlorwasserstoffsäure ermittelt. Es bildet sich hierbei kein Niederschlag von Chlornatrium und das Ende der Reaktion kann scharf bei Gegenwart von Phenolptalein beobachtet werden.

Die quantitative Bestimmung der Triäthylaminsalze mit alkoholischer Natronlösung geschieht ohne Weiteres wie bei einer alkalimetrischen Analyse. Wendet man aber zur Triäthylaminbestimmung eine wässrige Kalilösung an, so muss man dem Triäthylaminsalze soviel Alkohol zugeben, dass zu Ende der Analyse 4 Vol. Alkohol auf 1 Vol. Kalilösung kommen. Die Systeme bleiben vollkommen homogen bei diesen Bestimmungen. Folgende Tabelle resümiert meine Versuche. Die Quantität Säure ist = 100 gesetzt.

Basen	$(C_2H_5)_3N \cdot HCl$	$(C_2H_5)_3N \cdot C_2H_4O_2$
KHO	100.4	100.1
Na HO	100.0	100.0

Diese Zahlen zeigen, dass die Verdrängung des Triäthylamins aus seinen Salzen durch eine äquivalente Menge Kali oder Natron in alkoholischer Lösung eine vollständige ist. Diese Methode der quantitativen Bestimmung des Triäthylamins in seinen Salzen ist eine sehr genaue.

Eine nähere Betrachtung obiger Resultate zeigt deutlich, dass die chemische Masse des Triäthylamins gar keinen Einfluss (bei diesen Bedingungen) auf dessen Verdrängung ausübt. Wäre dieses der Fall, so könnte die Verdrängung durch Alkalien keine totale sein, denn zu Ende der Bestimmung enthält die Flüssigkeit sehr viel freies Triäthylamin und demnach ist dessen Verdrängung eine totale. Bei diesen Bedingungen hat wiederum die Theorie von Berthollet keine Geltung, indessen ist es möglich, dass die chemische Masse des Triäthylamins einen Einfluss auf dessen Verdrängung ausübte. Durch die Gegenwart einer genügenden Quantität Wasser wird die Verdrängung des Triäthylamins durch die Alkalien partiell. Es kann somit in homogenen Systemen und bei gewöhnlicher Temperatur bei äusserst kleiner Veränderung der chemischen Bedingungen die Theorie von Berthollet anwendbar sein oder nicht. Ich werde diese Verdrängungen noch einmal besprechen, wenn ich die Untersuchung der partiellen Verdrängung des Triäthylamins durch Alkalien beendigt habe.

III.

Ammoniak zeigt eine noch grössere Verbindungswärme mit den Säuren als Triäthylamin, indessen kann es auch durch die Alkalien vollständig verdrängt werden. Die darauf beruhende quantitative Bestimmung des Ammoniaks in dessen Salzen ist auf die nämliche Reaktion gegründet, wie die des Triäthylamins.

Eine wässrige Lösung, durch Phenolphthaleïn und Ammoniak gefärbt, wird durch Zusatz von etwa 3 Vol. Alkohol von 95° Tr. vollkommen entfärbt; freies Ammoniak verhindert diese Zersetzung der Verbindung des Phenolphthaleïns mit Ammoniak durch Alkohol nicht. In solcher entfärbten Lösung geben die Alkalien sogleich eine Färbung.

Ammoniaksalze in alkoholischer Lösung verhalten sich den Alkalien gegenüber ganz ebenso wie die Triäthylaminsalze. Bei Gegenwart von Phenolphthaleïn entsteht zunächst keine Färbung, Ammoniak wird also durch die Alkalien verdrängt. Wie man weiter unten sehen wird, eine totale Verdrängung; somit kann die quantitative Ammoniakbestimmung sowohl mit alkoholischer Natronlösung als mit wässriger Kalilauge ausgeführt werden, unter den nämlichen Bedingungen, wie für Triäthylamin angegeben. Wie in den vorher erörterten Fällen, so lässt sich auch hier der Ueberschuss angewandter Alkalien leicht durch Salzsäure zurücktitriren; bei richtig ausgeführter Bestimmung muss der erste Tropfen Salzsäure vollkommen die Flüssigkeit entfärben. Die angewandten Ammoniaksalze, das Bromhydrat und das Nitrat waren aus Alkohol krystallisiert; das Acetat war durch Abwiegen von reiner Essigsäure und alkoholischem Ammoniak dargestellt. In der Tabelle ist die Säure des Ammoniaksalzes = 100 gesetzt.

Basen	NH ₃ .HBr	NH ₃ .HNO ₃	NH ₃ .C ₂ H ₄ O ₂
KHO	100.4	99.9	100.6
NaHO	99.9	100.0	100.1

Die Tabelle zeigt, dass die Verdrängung des Ammoniaks durch eine äquivalente Menge Alkali in homogenem System eine vollkommene ist. Die chemische Masse des Ammoniaks übt hierbei keinen Einfluss aus, denn gegen Ende der Analyse enthält ja die Flüssigkeit sehr viel freies Ammoniak und dennoch ist die Verdrängung eine totale. Auch auf indirektem Wege kann man das beweisen. Ich habe oben bemerkt, dass man bei diesen Bestimmungen mit Chlorwasserstoffsäure zurücktitriren kann und dass die alkalische Färbung durch den ersten Tropfen Chlorwasserstoffsäure verschwindet. Es folgt hieraus, dass ungeachtet

einer grossen Menge freien Ammoniaks die Chlorwasserstoffsäure sich ausschliesslich mit Alkali verbindet. Dieser Versuch giebt ein schönes Beispiel der Nichtanwendbarkeit der Theorie von Berthollet: die kleinste Menge Säure verbindet sich mit der kleinsten Menge Alkali ungeachtet der grossen Masse des Ammoniaks, einer schwächeren Base. Indessen, wie bei Triäthylamin angegeben, macht eine unbedeutende Aenderung der chemischen Versuchsbedingungen, nämlich die Gegenwart einer genügenden Quantität Wasser, auch hier die Verdrängung partiell und kommt eine Vertheilung der Basen zwischen der Säure zu Stande.

Die Einwirkung des Natronhydrats auf das Chlorhydrat des Ammoniaks hat Hr. Berthelot mittelst des Calorimeters studirt und ist durch die beobachtete Wärmetönung zum Schlusse gekommen, dass auch in diesem Falle eine totale Verdrängung des Ammoniaks statt hat. Auf diesen Versuch werde ich bei der Besprechung der Theilungscoefficienten des Ammoniaks und der Alkalien zurückkommen.

Der Vollständigkeit halber habe ich auch die Reaction des Baryumalkoholats auf die Ammoniaksalze studirt. Wasserfreier Alkohol mit Baryt behandelt löst sehr viel dieser Substanz auf, wie das auch Hr. Berthelot beschrieben hat. Zur Herstellung einer titrirten Lösung Baryumalkoholats (etwa $\frac{1}{10}$ normal) musste ich die direkt erhaltene Lösung mit 3 Volumen wasserfreien Alkohol verdünnen. Baryumalkoholat giebt eine schöne Färbung mit Phenolphthaleïn, was die Titerstellung dieser Lösung mit titrirter Salzsäure gestattete, obgleich die Lösung gelblich ist und einen Geruch nach Aldehydharz zeigt.

Es wurde die Einwirkung des Baryumalkoholats auf das Bromhydrat, sowie das Acetat des Ammoniaks in alkoholischer Lösung studirt. Mit dem Bromhydrat ist die Verdrängung durch eine äquivalente Menge total (Versuch: 100.3 statt 100 HBr), es fand keine Ausscheidung von Brombaryum während des Versuchs statt. Mit Ammoniumacetat sind die Resultate viel complicirter. Eine Lösung dieses Salzes in absolutem Alkohol wird durch den ersten Tropfen Baryumalkoholat gefärbt — es ist keine Verdrängung von Ammoniak. Indessen bildet sich fast momentan der Niederschlag von Baryumacetat, wobei die Lösung sich entfärbt. Bei weiterer Zugabe Baryumalkoholats wiederholen sich die beschriebenen Erscheinungen und die Verdrängung des Ammoniaks wird total durch eine äquivalente Menge Baryumalkoholats (Versuch: 99.5 NHO_3 statt 100). Bleibt die Ausfällung des Baryumacetats aus, so findet auch die Verdrängung nicht statt. Macht man nämlich die Lösung von Ammoniumnitrat nicht mit absolutem, sondern mit 95grädigem Alkohol und giebt einige Tropfen Baryumalkoholatlösung hinzu, so bleibt die alkalische Färbung, ein Zeichen, dass die Verdrängung des Ammoniaks nicht erfolgt, wenigstens eine halbe Stunde, da sich während dieser Zeit kein salpetersaures Ba-

ryum abscheidet. Bei Gegenwart von Wasser ist der Verlauf der Reaktion wiederum ein anderer. Als zu 20 ccm einer absolut alkoholischen Lösung von Ammoniumnitrat 5 ccm Wasser zugegeben wurden, so war beim Titrieren mit Baryumalkoholat die Verdrängung des Ammoniaks eine totale (Versuch: 99.9 NHO_3 statt 100); es bildete sich Baryumhydrat, welches das Ammoniak verdrängte. Als aber zu 20 ccm Ammoniumnitrat 10 ccm Wasser zugegeben wurden, erwies sich die Verdrängung partiell (Versuch: 96.8 NHO_3 statt 100).

Die Einwirkung des Baryumalkoholats auf Ammoniumnitrat giebt ein schönes Beispiel des Einflusses theils physikalischer, theils chemischer Bedingungen auf die totale Verdrängung des Ammoniaks. Es erwies sich als unmöglich, die Versuche mit Baryumalkoholat noch mehr zu vervielfältigen: beim Aufbewahren bräunt sich die Lösung, wird undurchsichtig, giebt einen Niederschlag und der Titer nimmt ab. Die oben beschriebenen Versuche waren an einem und demselben Tage ausgeführt.

IV.

Es war von Interesse zu erforschen, wie sich Methyl- und Aethylaminsalze zu den Alkalien verhalten, da ihre Verbindungswärmen mit Salzsäure (13.1 resp. 13.4 Kalium) sehr den Verbindungswärmen der Alkalien (13.7 Kalium) mit derselben Säure sich nähern. Die Verbindungen dieser Basen mit Phenolphthaleïn werden ebenfalls durch Alkohol zersetzt. Eine alkoholische (95 grädige) Natronlösung verdrängt diese Basen aus ihren Salzen, doch ist die Verdrängung keine vollständige: es werden 94.4 pCt. Methylamin und nur 90.4 pCt. Aethylamin verdrängt. Mit absolutem Alkohol habe ich den Versuch nicht ausgeführt. Tetramethylammoniumchlorid, $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$, in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Phenolphthaleïn wird schon von dem ersten Tropfen alkoholischer Natronlösung gefärbt; nach geraumer Zeit verschwindet jedoch die Färbung.

Die in dieser Abhandlung beschriebenen Methoden der quantitativen Bestimmungen des Ammoniaks und der verschiedenen Basen können mannichfach verwerthet werden zum Studium derjenigen Reaktionen, welche diese Basen eingehen oder bei welchen sie als Reaktionsprodukte auftreten. Eine der beschriebenen Methoden habe ich schon zur Untersuchung der Bildung und Zersetzung des Acetanilids angewandt. Diese Methode wird sich gewiss bewähren nicht nur zur Untersuchung anderer Anilide, sondern auch der substituirten Amide mit aromatischen Radikalen überhaupt, die aus Säuren und den Basen entstehen. Ich möchte mir zunächst das Studium der Bildung und Zer-

setzung der Amide vorbehalten und habe schon bereits das des Acetamids angefangen.

Die Theorie der beschriebenen Verdrängungen möchte ich besprechen nach Abschluss der Untersuchung über die partielle Verdrängung derselben Basen.

St. Petersburg, Ende Januar 1883.

64. W. Spring: Bildung von Arseniden durch Druck.

(Eingegangen am 10. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ich habe mir vorgenommen, meinen Untersuchungen über die Einwirkung des Druckes auf gepulverte Substanzen¹⁾ und die Bildung von Legirungen durch Druck²⁾ ein systematisches Studium der Reaktionen, die bei starkem Druck stattfinden können, folgen zu lassen. Diese Mittheilung enthält die Resultate, die ich durch Zusammendrücken verschiedener Metalle mit pulverförmigem Arsen bekommen habe³⁾.

Zinkarsenid.

Man unterwirft einem Drucke von 6500 Atmosphären ein Gemisch von Zinkfeilspänen und pulverförmigem Arsen in solchen Verhältnissen zusammengemischt, wie es die Formel Zn_3As_2 verlangt. Der durch Druck erhaltene Block wurde noch einmal durch Feilen gepulvert, dann das Pulver dem Drucke wieder unterworfen. Es wurde eine homogene, metallisch glänzende Masse erhalten, deren Bruch durch den Hammer unter dem Mikroskope eine blättrig krystallinische Struktur zeigte. Die Masse löst sich in verdünnter Schwefelsäure unter Entwicklung von Arsenwasserstoff und Zurücklassung eines kleinen schwarzen Rückstandes.

Zink und Arsen verbinden sich also mit einander einfach durch mechanische Energie. Dass die Wärmeentwicklung durch den Druck nicht gross genug ist, um eine direkte Rolle zu spielen, geht schon aus jedem Versuch hervor, denn selbst bei einem plötzlichen Druck beträgt die Temperaturerhöhung nicht einmal 10^0 .

Bleiarsenid.

Das Gemisch von Bleifeilspänen und Arsen wurde nach der Formel Pb_3As_2 hergestellt. Nach zwei Pressungen wurde ein homogener,

¹⁾ Bulletins de l'Académie de Belgique 2. Sér., t. XLV, No. 6.

²⁾ Diese Berichte XV, 595.

³⁾ Die Beschreibung der angewandten Mittel zur Erzeugung des nothwendigen Druckes befindet sich in meiner ersten Abhandlung über denselben Gegenstand. Bulletins de l'Académie de Belgique, loc. cit.

metallglänzender Block erhalten. Hammerschläge zerrissen denselben an den Rändern; der Bruch zeigt unter dem Mikroskope eine wohl ausgebildete blättrige Krystallisation. Der Block ist hart und spröde, giebt kurze Feilspäne, die die Feile nicht fetten.

Zinnarsenid.

Zinn und Arsen werden sehr leicht durch den Druck mit einander verbunden. Selbst wenn man verschiedene Gemische beider Körper anwendet, findet man nach der Zusammenpressung unter dem Mikroskope keinen von beiden mehr. Das nach der Formel Sn_3As_4 gebildete Arsenid ist eine weisse Masse von ganz metallischem Glanze, spröde von blättriger Struktur; es ist schwerer schmelzbar wie Zinn und verbreitet Arsendämpfe; durch Salzsäure wird es theilweise gelöst unter Bildung von Arsenwasserstoff. Der Rückstand, den man nach der Auflösung erhält, ist kein reines Arsen, sondern ein Zinnarsenid, denn es verflüchtigt sich nicht vollständig durch die Hitze.

Cadmiumarsenid.

Nach drei Pressungen war die Bindung von Arsen mit Cadmium eine vollständige. Man erhält eine spröde Masse von metallischem Glanze auf der Oberfläche, schwarz im Bruche, wenn ihre Zusammensetzung der Formel Cd_3As_2 entspricht; ist mehr Cadmium vorhanden, so wird der Bruch metallischer und ist alsdann blättrig; das Arsenid löst sich in Salzsäure langsam auf unter Entwicklung von AsH_3 .

Ich stellte mir Cadmiumarsenid durch Schmelzen dar, um diese Verbindung mit der durch Druck erhaltenen zu vergleichen. Schmilzt man in einem geschlossenen Tiegel ein Gemisch von Arsen und Cadmium, das der Formel Cd_3As_2 entspricht, so merkt man, dass ein Theil des Arsens sich nicht bindet; das Produkt ist brüchig, von metallischem Glanz und hat ungefähr folgende Zusammensetzung: Cd_6As (oder $\text{Cd}_{12}\text{As}_2$). Man sieht daraus, dass man in der Kälte durch Druck Cadmiumarsenide darstellen kann, die reicher an Arsen sind als diejenigen, die man durch Schmelzen bekommt. Dies hat wohl darin seinen Grund, dass bei der Temperatur, bei welcher sich die Verbindung durch Schmelzen bildet, die Dissociationsspannung der Arsenide eine so starke ist, dass sie die Bildung von Arseniden unmöglich macht. Wenn diese Thatsache sich für andere Verbindungen bestätigt, so könnte man dieselbe gewissermaassen benutzen, um die Bildung von Mineralien zu erklären, die der Einwirkung der Wärme nicht widerstehen.

Kupferarsenid.

Kupfer und Arsen verbinden sich nicht so leicht mit einander durch Druck wie die vorhergehenden Metalle. Nach der ersten Pressung eines Gemisches in dem Verhältniss von $\text{Cu}_3:\text{As}_2$ erhält

man nur eine zerreibliche Masse, in der man alle Körner des Kupfers und des Arsens wiederfindet. Die Masse ist schwer zu feilen ohne zu zerbrechen. Jedoch bekommt man schon nach acht Pressungen eine homogene Masse von metallischem Glanze, spröde und feinkörnig. Ich habe ebenfalls Gemische von Kupfer und Arsen dem Drucke unterworfen, die mehr Kupfer enthielten wie das vorhergehende und den Formeln Cu_6As_2 , $\text{Cu}_{12}\text{As}_2$ entsprachen. Das Resultat war dasselbe, d. h. die Farbe des Kupfers war verschwunden und die Masse besass einen weissgrauen, metallischen Glanz.

Silberarsenid.

Silber verbindet sich ebenso schwer wie Kupfer mit dem Arsen und man bekommt für Gemische von verschiedenen Verhältnissen (Ag_3As , Ag_6As) eine sehr spröde, homogene Masse von metallischem Glanz und grau bläulicher Farbe.

Zum Schluss habe ich amorphes, in einem Kohlensäurestrom verflüchtigtes Arsen dem Druck unterworfen, um zu erforschen, ob nicht das Arsen ebenso wie der amorphe Schwefel in einen anderen Zustand übergehen würde. Eine einzige Pressung von 6500 Atmosphären verwandelt das schwarze, amorphe Arsenpulver in eine Masse von metallischem Glanz auf der Oberfläche, jedoch matt im Centrum.

Ich fand das specifische Gewicht = 4.91. Da nun das amorphe Arsen ein specifisches Gewicht = 4.71 und das Krystall ein specifisches Gewicht = 5.71 haben, so kann man nach Berechnung annehmen, dass sich nur der vierte Theil des Pulvers in krystallinisches Arsen verwandelt hat.

Ich bin jetzt mit der Bildung von Sulfiden durch Druck beschäftigt und hoffe, bald über die gewonnenen Resultate berichten zu können.

65. W. Spring und C. Winssinger: Einwirkung von Chlor auf Sulfonverbindungen und organische Oxysulfide.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 10. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinuer.)

Wie in unserer ersten Mittheilung schon ausgesprochen¹⁾, beabsichtigen wir durch diese Untersuchungen nachzuforschen, ob es sich experimentell nachweisen lässt, wie weit eine Sulfongruppe ihren Einfluss in einem organischen Molekül ausbreitet. Bei den Aethylderivaten fanden wir, dass durch die Anwesenheit der Sulfongruppe

¹⁾ Diese Berichte XV, 445.

die Substitution der Wasserstoffatome durch Chlor in der C_3H_7 -Gruppe sehr schwer wird. Es entstehen bereits unbeständige Körper, wenn man durch Einwirkung von Trichlorjod zwei Atome Chlor in das Molekül einführt; versucht man noch mehr Chlor in das Molekül hineinzubringen, so entweicht die Sulfongruppe.

Wir haben unsere Versuche bei normalen Propylverbindungen angestellt, die den folgenden Formeln entsprechen:

- 1) $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_3H$
- 2) $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$
- 3) $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$

Es sei uns gestattet hier kurz zusammenzufassen, was wir in den *Bulletins de l'Académie royale de Belgique*¹⁾ ausführlich beschrieben haben.

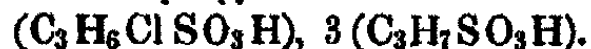
1. Reine Orthopropylsulfonsäure widersteht ganz und gar der Einwirkung des Chlors, ebenso wie die Aethylsulfonsäure: die SO_3H -Gruppe breitet also ihren Einfluss auf die ganze Kohlenstoffkette C_3H_7 aus.

2. Erwärmt man Orthopropylsulfonsäure mit Trichlorjod in zugeschmolzenen Röhren auf $150-160^\circ$ in solchen Verhältnissen, dass nur ein Wasserstoffatom der $C_3H_7SO_3H$ -Säure durch Chlor ersetzt werden kann, wie es die folgende Gleichung ausdrückt:



so verläuft die Reaktion anders wie man es vermuthen konnte. Ausser HCl und Jod erhielten wir noch:

a) eine aus grossen schönen Krystallen bestehende molekulare Verbindung von Monochlorpropylsulfonsäure und Propylsulfonsäure:



Das Baryumsalz wurde analysirt und gab folgende Zahlen:

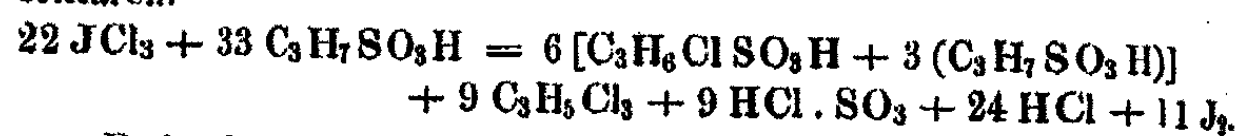
	Gefunden	Berechnet
C	17.77	17.98 pCt.
H	3.38	3.37 »
Ba	33.38	34.22 »
S	16.59	15.99 »
Cl	4.52	4.43 »
O	—	24.01 »
		100.00 pCt.

b) Trichlorpropan $C_3H_5Cl_3$, welches leicht durch feuchtes Silberoxyd in propionsaures Silber verwandelt wird; das würde dahin deuten, dass dieses Trichlorpropan nicht anders wäre als Aethylchloroform.

c) Chlorsulfonsäure.

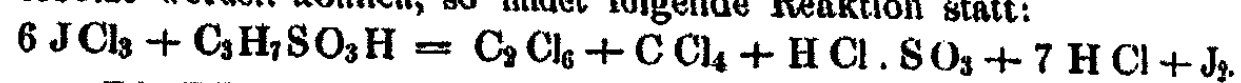
¹⁾ 3^{me} Série, t. IV, No. 8.

Berücksichtigt man nebenbei die quantitativen Zahlen, welche die Analyse giebt, so muss man die Reaktion durch folgende Gleichung erklären:



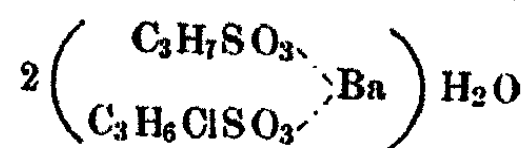
Dadurch wird die Existenz dieser Chlorpropylsulfonsäure als sicher festgestellt. Sobald dieser Körper sich gebildet hat, wird er durch Trichlorjod wahrscheinlich in ein Bichlorderivat umgewandelt: $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H}$; und eine weitere Einwirkung des Chlors vertreibt alsdann sehr leicht die Sulfongruppe. Diesen Schluss ziehen wir aus der Abwesenheit von Bichlorderivaten. Mit einem Worte, es können sich zwei oder mehr Chloratome nicht mit einer Sulfongruppe in der Orthopropylsulfonsäure bei Gegenwart von JCl_3 zusammenhalten.

3. Erwärmt man während drei Tagen auf $150-160^\circ$ in zugeschmolzenen Röhren die Orthopropylsulfonsäure mit einer solchen Quantität JCl_3 , dass alle Wasserstoffatome der Säure durch Chlor ersetzt werden können, so findet folgende Reaktion statt:



Die Bildung von CCl_4 neben C_2Cl_6 rührt wahrscheinlich daher, dass sich erst C_3Cl_8 bildet, welches sich bei Gegenwart von Chlor in C_2Cl_6 und CCl_4 zersetzt, wie es F. Krafft¹⁾ im Jahre 1875 schon nachgewiesen hat.

4. Durch eine halb so lang dauernde Einwirkung der Wärme auf dieselben Quantitäten JCl_3 und $\text{C}_3\text{H}_7\text{SO}_3\text{H}$ wie vorhin ist das Endresultat ein anderes. Man bekommt hauptsächlich eine gechlorte Säure, deren Baryumsalz der Analyse nach folgende Zahlen gab und deshalb der Formel:



entspricht.

	Gefunden	Berechnet
C	16.98	16.88 pCt.
H	2.82	3.27 »
S	15.08	15.00 »
Ba	32.30	32.03 »
Cl	8.06	8.32 »
O	—	24.50 »

100.00 pCt.

Dieses Salz bildet leicht molekulare Verbindungen mit Chlor- und Jodbaryum.

¹⁾ Staedel's Jahresbericht, Bd. III, S. 101.

5. Durch Einleiten eines Chlorstromes in eine wässrige Orthopropoxyoxysulfidflösung entsteht eine unlösliche, in Wasser untersinkende Flüssigkeit. Eine im Vacuum fraktionirte Destillation dieser Flüssigkeit gab:

a) Diorthopropylsulfon $(C_3H_7)_2SO_2$, welches als Rückstand im Kolben bleibt.

Aus Aether umkrystallisirt lieferte dieser Körper bei der Analyse folgende Zahlen:

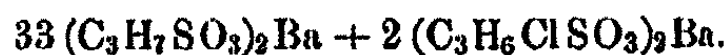
C	47.85	anstatt	48.00
H	9.33	»	9.33.

Sein Schmelzpunkt befindet sich bei $29-30^\circ$. Dieses Sulfon ist also isomer mit dem Beckmann'schen, das bei 36° schmilzt und als Isopropylsulfon bezeichnet ist.

b) Eine bei 40° im Vacuum siedende Flüssigkeit, die ausschliesslich aus C, H und Cl besteht. Die durch Analyse gefundenen Zahlen entsprachen der Formel $5 C_3H_5Cl_3 + 3 C_3H_4Cl_4$.

c) Eine im Vacuum bei $77-78^\circ$ siedende Flüssigkeit, welche den eigenthümlichen Geruch der Säurechloride besass; sie löst sich nur theilweise in Baryumhydrat; der Rückstand besass keinen stechenden Geruch und ist mit dem Körper, der im Vacuum bei 40° siedet, identisch.

Die Lösung, die das Baryumsalz enthält, giebt nach Beseitigung des Chlorbaryums einen in kleinen Schuppen krystallisirenden Körper, ein Gemisch bestehend aus Baryumpropylsulfonat und ein wenig monochlorirtes Propylsulfonat. Nach der Analyse ergab sich folgende Formel:



Um dieses Resultat zu bestätigen, wurde die im Vacuum bei 77° siedende Flüssigkeit analysirt. Wie man sieht, stimmen folgende Zahlen gut überein:

	Gefunden	Berechnet für $33 (C_3H_7SO_3H) + 2 (C_3H_5ClSO_3H)$ $+ 5 C_3H_5Cl_3 + 2 C_3H_4Cl_4$
C	24.53	24.55 pCt.
H	4.52	4.48 »
S	18.14	18.16 »
Cl	34.50	34.59 »
O	—	18.22 »
		100.00 pCt.

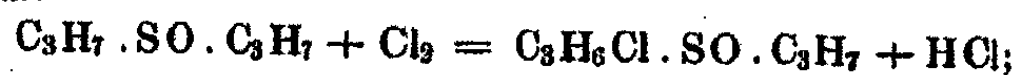
Das über der analysirten Flüssigkeit stehende Wasser wurde ebenfalls destillirt; es entwichen dabei Salzsäure und eine grosse Quantität Propionsäure. Der nach der Destillation verbliebene Rückstand ist eine organische Säure, deren analysirtes Natriumsalz auf eine com-

plicirte Molekularverbindung von einfach gechlortem und nicht gechlortem Sulfonat hindeutet.

Es geht hieraus hervor, dass Chlor bei Gegenwart von Wasser einen Theil des Orthopropylsulfoxyd zu Diorthopropylsulfon oxydirt, den grössten Theil dagegen in Chlororthopropylsulfonsäure verwandelt, welche einen Theil Chlor in der Kohlenstoffgruppe enthält. Die dem Oxyd sulfid entwichenen C_3H_7 -Gruppen gehen in Trichlor- und Tetrachlorpropan über.

Diese sämtlichen von uns beobachteten Thatsachen liefern, glauben wir, den Beweis, dass die gechlorte Chlorsulfonsäure, wovon eben die Rede war, sich schon bildet, bevor die Oxydation der SO-Gruppe zu SO_2 stattfindet, denn weder $C_3H_7SO_3H$, $(C_3H_7)_2SO_2$ oder $C_3H_7SO_2Cl$ werden direkt vom Chlor beeinflusst.

Man muss also annehmen, dass das Chlor direkt auf das Oxyd sulfid einwirkt:



und erst nachher geht dieses Monochloroxyd sulfid in monochlorirte Chlorsulfonsäure über,



Aehnliches haben wir bei der Einwirkung von Chlor auf wässrige Aethyloxysulfidlösung nicht bemerken können; es entstand keine chlorirte Verbindung der Chloräthylsulfonsäure.

Es ist also sehr wahrscheinlich, dass im Aethyloxysulfid die schützende Kraft der SO-Gruppe sich auf das ganze Molekül ausdehnt und die Ersetzung der Wasserstoffatome durch Chlor vollständig verhindert, diese Kraft ist dagegen bei dem Propyloxysulfid nicht so energisch.

Wir führen unsere Untersuchungen mit anderen Sulfonderivaten weiter aus.

66. B. Lachowicz: Ueber die Einwirkung von Phosphorchloriden auf Phenanthrenchinon.

(Eingegangen am 10. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In seiner, in den Liebig'schen Annalen veröffentlichten Arbeit über die Constitution des Phenanthrens, beschreibt G. Schultz¹⁾, dass er Phosphorpentachlorid auf Phenanthrenchinon einwirken liess, und bei dem Erwärmen beider Substanzen auf 150° eine anscheinend glatte Reaktion stattfand. Das von ihm erhaltene Reaktionsprodukt sei aber eine rothe, harzige Substanz gewesen, die sich aus Lösungs-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 196, 10.

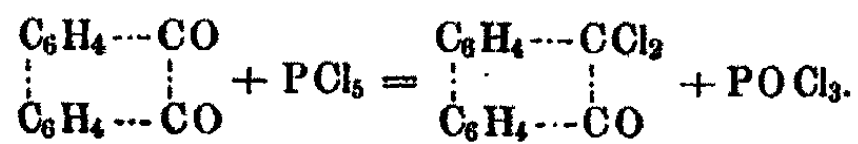
mitteln nicht umkrystallisiren und reinigen liess, so dass er von ihrer Untersuchung Abstand genommen habe.

Gelegentlich einer vor Kurzem unternommenen Untersuchung in der Phenanthrengruppe, habe auch ich die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Phenanthrenchinon studirt und gefunden, dass dabei ein schön krystallisirendes Produkt entsteht, das auf folgende Weise leicht isolirt werden kann.

Trocknes Phenanthrenchinon wird in mehreren Kölbchen, in Portionen zu etwa 5 gr mit der äquivalenten Menge Phosphorpentachlorid vermengt. Nach ruhigem Stehen in 5—10 Minuten, sofort aber beim gelinden Erwärmen auf dem Wasserbade, tritt heftige Reaction ein, die Masse schmilzt, und nach beendigter Einwirkung erstarrt sie krystallinisch. Die Krystallmasse wird nun in wenig heissem Chloroform gelöst und filtrirt. Aus dem Filtrate krystallisirt die neue Verbindung in den für sie charakteristischen hellgelben, rhombischen Prismen aus. Die abgeschiedenen Krystalle abfiltrirt, zwischen Fliesspapier abgepresst, liefern nach ein- bis zweimaligem Umkrystallisiren aus Chloroform chemisch reines Produkt. Die Elementaranalysen eines so erhaltenen, über Schwefelsäure getrockneten Präparates ergaben folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_8OCl_2$
C	63.81 pCt.	63.87 pCt.
H	3.32 »	3.04 »
Cl	26.88 »	26.98 »

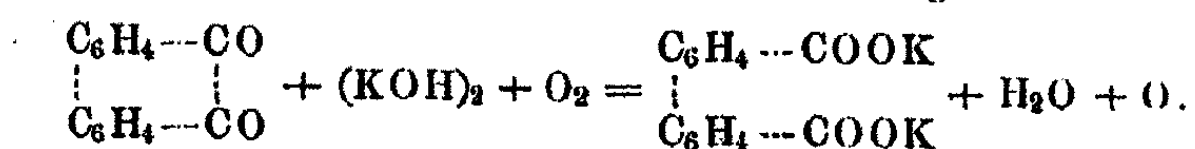
Die Einwirkung des Fünffachchlorphosphors auf Phenanthrenchinon geschieht nach folgender Gleichung:



Ausser der neuen Substanz, die ich als Phenanthrendichlorketon bezeichne, Phosphoroxychlorid und etwas harzigen Substanzen habe ich bei der Reaction keine anderen Produkte nachweisen können. Wendet man auf ein Aequivalent des Phenanthrenchinons 2 Aequivalente Phosphorpentachlorid, so erhält man ebenfalls nur das Dichlorprodukt, jedoch in bedeutend geringerer Menge, hauptsächlich aber rothes, nicht krystallisirendes Harz.

Das Phenanthrendichlorketon schmilzt im Capillarröhrchen bei etwa 165° , indem es sich schon bei $140\text{--}150^\circ$ bräunt. Es ist leicht löslich in Chloroform und Benzol, weniger in Aether und schwer in kaltem Alkohol, weshalb es auch vorthellhaft ist, das aus Chloroform auskrystallisirte und abgepresste Rohprodukt mit kaltem, absolutem Alkohol zu waschen, wodurch für viele Reactionen hinreichend reines Material erhalten wird. Beim Erhitzen mit Alkohol wird das Phenanthren-

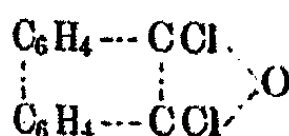
threndichlorketon zersetzt unter Bildung eines in orangeröthen, krystallinischen Krusten sich abscheidenden Körpers. Gegen Säuren und Alkalien verhält sich das Dichlorprodukt genau so, wie das Phenanthrenchinon, offenbar indem es unter Aufnahme von Wasser und Abspaltung von 2 Molekülen Salzsäure in das Letztere übergeht. Mit alkoholischer Kalilösung übergossen, wird es gelöst und die Flüssigkeit färbt sich dunkel. An der Luft geschüttelt hellt sich dann die Lösung auf, wobei sie im dunklen Zimmer betrachtet ziemlich intensiv mit rein weissem Lichte phosphorescirt. Die gleiche Erscheinung zeigt auch das Phenanthrenchinon in alkalischer Lösung: beim ruhigen Stehen an der Luft wird die Flüssigkeit dunkel, hellt sich beim Schütteln auf und leuchtet im Dunkeln. Lässt man sie dann ruhig stehen, so bräunt sie sich von Neuem und hört auf zu phosphoresciren. Die Phosphorescenz der alkalischen Lösung beruht auf der Oxydation des Phenanthrenchinons durch atmosphärischen Sauerstoff zu Diphensäure. Sie entsteht hierbei zu etwa 50 pCt. nach der Gleichung:



Ausser der Diphensäure, welche durch die Elementaranalyse und Schmelzpunktbestimmung identifizirt wurde, bilden sich noch harzige Produkte; offenbar durch Einwirkung des entstehenden atomistischen Sauerstoffs auf noch unverändertes Phenanthrenchinon.

Die Laubenheimer'sche Reaction, welche für das Phenanthrenchinon charakteristisch ist, zeigt auch das erhaltene Dichlorprodukt.

Die Substitution eines Sauerstoffatoms durch 2 Chloratome im Phenanthrenchinon findet ihre einfachste Erklärung in der ketonartigen Constitution dieses Körpers. Die Annahme, dass dem von mir erhaltenen Körper die Strukturformel:



zukommt, ist weniger wahrscheinlich.

Wird Phenanthrenchinon mit überschüssigem Phosphortrichlorid am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt, so löst sich nach kurzer Zeit das Phenanthrenchinon darin auf, wobei es in ein, in weissen Nadeln krystallisirendes Produkt verwandelt wird. Nach Entfernung des Phosphortrichlorids und des entstandenen Oxychlorids ist es mir gelungen, durch Umkrystallisiren aus Chloroform auch diese Substanz zu isoliren. Da jedoch die Reindarstellung grösserer Mengen

der schon an der Luft leicht veränderlichen und sehr reaktionsfähigen Substanz mit Schwierigkeiten verbunden ist, so beschränke ich mich für jetzt auf diese Notiz, die weitere Untersuchung der von mir erhaltenen Substanzen und ihrer Derivate mir vorbehaltend.

Bern, Nencki's Laboratorium.

67. Edv. Hjelt: Ueber Allylbernsteinsäure und eine Carbo-
caprolactonsäure.

(Eingegangen am 11. Februar; vorlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie früher von mir ausgeführte Untersuchungen¹⁾ zeigen, geben Allylmalonsäure und Diallylmalonsäure, mit Bromwasserstoff behandelt, Lactone. Es war zu vermuthen, dass die Allylbernsteinsäure sich ähnlich verhielte. Ich habe diese bis jetzt unbekannte Säure dargestellt und sie giebt in der That mit Bromwasserstoff eine Lactonsäure, welche mit der Terebinsäure isomer ist.

Die Allylbernsteinsäure wurde synthetisch aus Malonsäureester gewonnen. Durch Einwirkung von Natriumäthylat und Chloressigester auf Malonsäureester wurde der Aethenyltricarbonsäureester²⁾ dargestellt und in diesen die Allylgruppe eingeführt. Der Allyläthenyltricarbonsäureester siedete zwischen 280—290°. Das meiste ging bei 282—283° über. Die beim Verseifen erhaltene Masse wurde neutralisirt und die Säure mit Chlorcalcium in der Wärme ausgefällt. Das Calciumsalz wurde mit Salzsäure zerlegt und die freie Säure mit Aether extrahirt. Die feste, durch Umkrystallisiren gereinigte Säure gab bei den Verbrennungen mit den berechneten nicht ganz stimmende Zahlen. Es war wahrscheinlich eine geringe Menge zweibasischer Säure gebildet. Aber nach dem Ueberführen in das Baryumsalz, welches ganz unlöslich ist, und wieder Freimachen wurde die Säure rein erhalten.

	Ber. für $C_8H_{10}O_6$	Gefunden
C	47.54	47.18 pCt.
H	4.95	5.33 »

Die Allyläthenyltricarbonsäure schmilzt unter Zersetzung bei 151°. Sie ist leicht löslich in gewöhnlichen Lösungsmitteln. Die durch Versetzen einer Alkalisalzlösung der Säure mit den betreffenden Reagentien erhaltenen Calcium-, Baryum- und Silbersalze sind

¹⁾ Diese Berichte XV, 1, 621; Ann. Chem. Pharm. 216, 52.

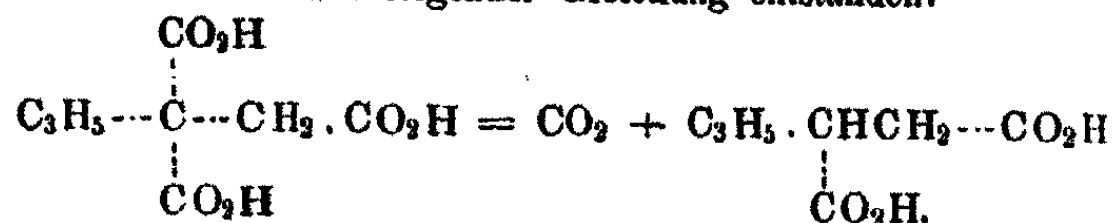
²⁾ Bischoff, Ann. Chem. Pharm. 214, 38.

ganz unlöslich. Mit Bromwasserstoff behandelt, giebt diese Säure eine krystallisirte, bei 159° schmelzende Säure, welche jedoch noch nicht näher untersucht wurde.

Bei ihrem Schmelzpunkt und noch leichter bei 160° verliert die dreibasische Säure Kohlensäure. Der Rückstand Allylbernsteinsäure erstarrt und bildet nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 93—94° schmelzende Blättchen.

	Ber. für C ₇ H ₁₀ O ₄		Gefunden
C	53.16	52.98	52.55 pCt.
H	6.33	—	6.47 »

Die Säure ist nach folgender Gleichung entstanden:



Sie ist isomer mit der Teraconsäure und zeigt in ihrem Verhalten grosse Uebereinstimmung mit dieser.

Bei der Bildung der Säure zeigte sich immer Wasserbeschlag. Dieses liess Anhydridbildung vermuthen. In der That fängt die Säure bei etwa 140° an Wasser abzugeben. Bei stärkerem Erhitzen nimmt die Wasserabspaltung zu und bei ungefähr 250° destillirt ein farbloses Oel über. Dieses erstarrt nicht und ist unlöslich in Wasser, aber geht in Berührung mit diesem nach und nach in Allylbernsteinsäure über.

Die Allylbernsteinsäure gleicht sehr der von Waltz ¹⁾ beschriebenen Propylbernsteinsäure. Die Reaktionen, welche für diese angeführt sind, zeigt auch die Allylbernsteinsäure, nur mit dem Unterschiede, dass das Eisensalz schon in der Kälte flockig ausfällt.

Das Calciumsalz scheidet sich beim Abdampfen seiner Lösung krystallinisch ab. Es löst sich wieder beim Erkalten. Die Krystalle sind wasserfrei.

	Berechnet		Gefunden
Ca	20.40	20.27	20.86 pCt.

Das Baryumsalz ist sehr leicht löslich und amorph.

Das Silbersalz ist schwer löslich und amorph.

	Berechnet		Gefunden
Ag	58.06		57.74 pCt.

In rauchender Bromwasserstoffsäure löst sich die Allylbernsteinsäure, wenn auch nicht sehr leicht. Aus der Lösung scheidet sich Nichts ab. Die Lösung wurde mit Wasser versetzt, schnell aufgeköcht und mit Aether wiederholt extrahirt. Es wurde ein saures, brom-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 214, 58.

freies Oel erhalten, das im Vacuum krystallisirte. Aus Alkohol umkrystallisirt, schmolzen die Krystalle bei 68--69°. Sie lösen sich sehr schwer in Aether. Die Säure erwies sich als die erwartete Lactonsäure.

	Ber. für $C_7H_{10}O_4$	Gefunden
C	53.16	53.03 pCt.
H	6.33	7.99 »

Dieselbe Säure wurde direkt aus der Bromwasserstofflösung erhalten, wenn diese über Kalihydrat und Schwefelsäure verdunstete. Das erst gebildete Bromid ist also auch bei dieser Säure nicht beständig.

Mit Barytwasser gekocht, giebt die Säure ein amorphes, in Alkohol unlösliches Baryumsalz der entsprechenden Oxysäure.

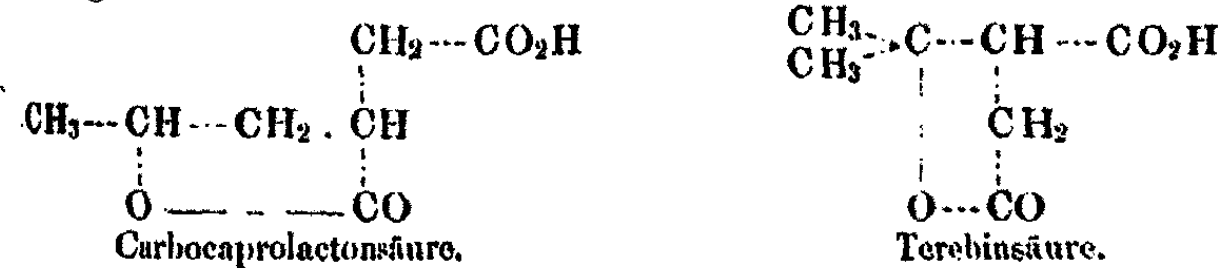
	Berechnet	Gefunden
Ba	43.05	42.3 42.46 pCt.

Beim Neutralisiren mit Baryumcarbonat wurde dagegen ein in Alkohol leichter lösliches Salz, mit nur 29.16 pCt. Baryum erhalten. Das Baryumsalz der einbasischen Lactonsäure verlangt 30.3 pCt. Baryum. Der ein wenig zu niedrig gefundene Baryumgehalt beruht wohl darauf, dass die Säure Spuren von Brom enthielt.

Auch das Dibromid der Allylbernsteinsäure ist nicht beständig, doch ist die spontane Bromwasserstoffabspaltung keine vollständige. Es wurde die Säure in Chloroform gelöst, und die berechnete Menge Brom eingeführt. Dieses wurde vollständig aufgenommen, wobei aber eine, wenn auch nicht starke Bromwasserstoffentwicklung stattfand. Nach Verdunsten der Lösung und längerem Stehen über Kalihydrat wurde das zurückgebliebene Oel analysirt.

	Berechnet		Gefunden	
	für $C_7H_{10}Br_2O_4$	$C_7H_9BrO_4$		
Br	50.31	33.75	39.77	39.40 pCt.

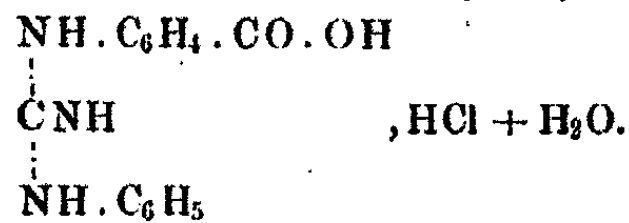
Beim Erhitzen der Lactonsäure zeigte sich, dass sie nur geringe Zersetzung erleidet. Sie destillirt bei ungefähr 260°. Kohlensäureabspaltung konnte nicht beobachtet werden und ein neutrales Lacton wurde nicht gebildet. Diese Beständigkeit der Säure ist auffallend, da sie der Terebinsäure in innerer Zusammensetzung sehr nahe steht, wenn die jetzt angenommene Constitution dieser letzteren Säure richtig ist.



Helsingfors, Universitätslaboratorium.

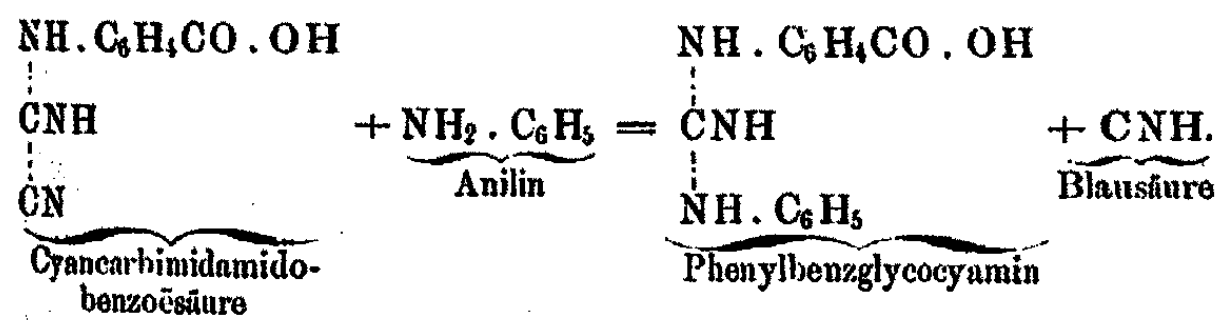
dann noch so lange fortgesetzt wird, bis die alsbald auftretende Blausäureentwicklung beendet ist. Vermischt man nun die entstandene Lösung mit viel Alkohol, so wird das Phenylbenzglycoeyamin sofort zum grössten Theile ausgefällt, während der Rest nach dem Eindampfen der Mutterlauge im Rückstande verbleibt. Um es vollkommen rein zu erhalten, wird es zunächst tüchtig mit Alkohol gewaschen und dann aus kochendem Wasser, von welchem es, obwohl nur schwierig, aufgelöst wird, umkrystallisirt, wobei man es in undeutlichen weissen Nadeln oder Blättchen erhält. Ebenso wie in Alkohol ist es auch in Aether so gut wie fast ganz unlöslich, wogegen es von verdünnten Mineralsäuren, und auch von Kalilauge, leicht aufgenommen wird. Durch Zusatz von Essigsäure wird es aus der alkalischen Lösung unverändert wieder abgeschieden. Sein Geschmack ist anfangs äusserst schwach bitter, hintennach aber süsslich.

Salzsaures Phenylbenzglycoeyamin,



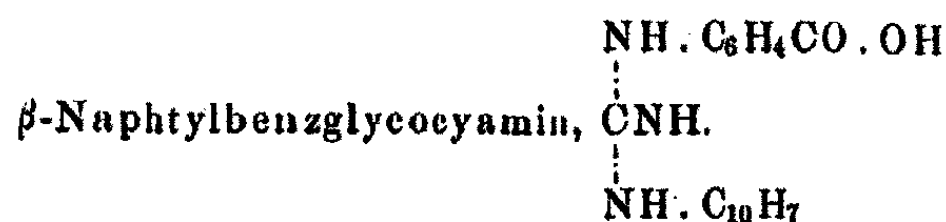
Dasselbe ist schon in kaltem Wasser sehr leicht löslich. Beim Eindampfen seiner wässrigen Lösung wird es zunächst als ein dicker Syrup erhalten, der erst nach und nach zu weissen, warzigen Krystallen erstarrt.

Die Bildung des Phenylbenzglycoeyamins kann durch die nachstehende Gleichung versinnlicht werden.

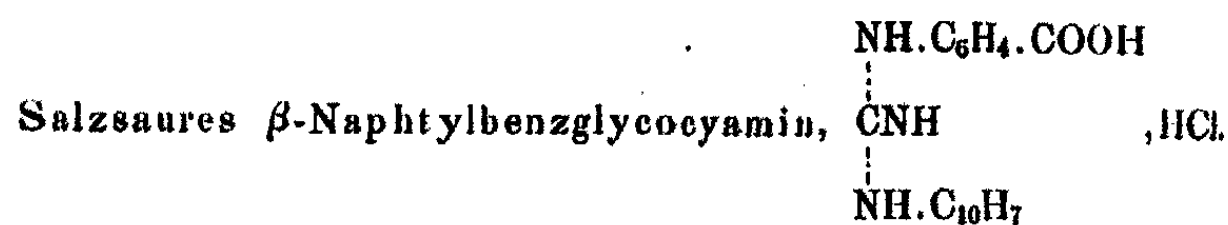


Ich bemerke noch, dass ich der Ansicht bin, dass dasselbe höchst wahrscheinlich identisch ist mit der von Traube ganz kürzlich als Phenylbenz kreatin beschriebenen¹⁾ Verbindung, welche er durch Einwirkung von Anilin auf seine Cyanamidobenzoësäure erhielt, jedoch nicht in einem ganz reinen Zustande gewinnen konnte.

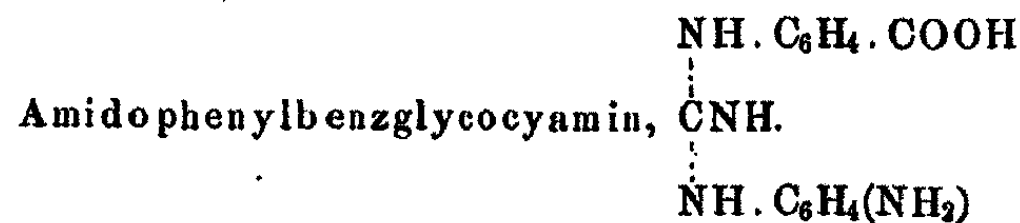
¹⁾ Diese Berichte XV, 2120.



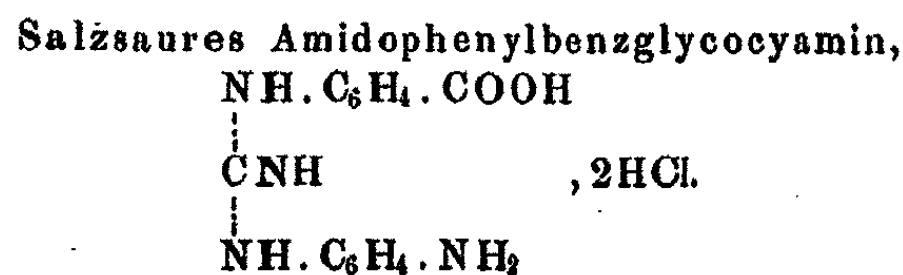
Die Base wird, ähnlich wie die zuvor beschriebene, beim Erhitzen von Cyancarbimidamidobenzoësäure mit viel überschüssigem β -Naphtylamin erhalten. In gehöriger Weise gereinigt, bildet das β -Naphtylbenzglycoeyamin kleine, weisse, krystallinische Kügelchen, die sowohl in heissem Wasser, als auch in heissem Alkohol nur sehr wenig löslich sind und von Aether und Chloroform gar nicht aufgenommen werden. Im trockenen Zustande ist es fast ganz geschmacklos, wogegen seine wässerige Lösung anfangs ebenfalls äusserst schwach bitter und hintenach schwach süsslich schmeckt. Beim Erhitzen für sich tritt Zersetzung ein unter Aufschäumen und Entwicklung stark riechender Dämpfe.



Es ist selbst in heissem Wasser nur sehr wenig löslich und scheidet sich daraus beim Erkalten nahezu vollständig wieder ab in stumpfwinkligen, regelmässig sechseckigen, dünnen Blättchen.

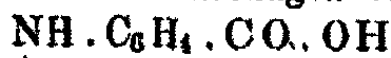


Mit diesem Namen möchte ich die zweisäurige Base belegen, welche entsteht, wenn man die Cyancarbimidamidobenzoësäure in der oben angegebenen Weise auf Para-Phenylendiamin einwirken lässt. Nach vollkommener Reinigung bildet sie etwas grau gefärbte, kleine Prismen, die an beiden Enden stark zugespitzt sind. Gegen neutrale Lösungsmittel sowohl als auch gegen Säuren und Basen verhält sich dieselbe ganz ähnlich wie das Phenylbenzglycoeyamin.

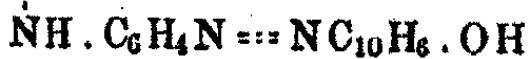


Bildet schon in kaltem Wasser sehr leicht lösliche, kleine, krystallinische Wäzchen.

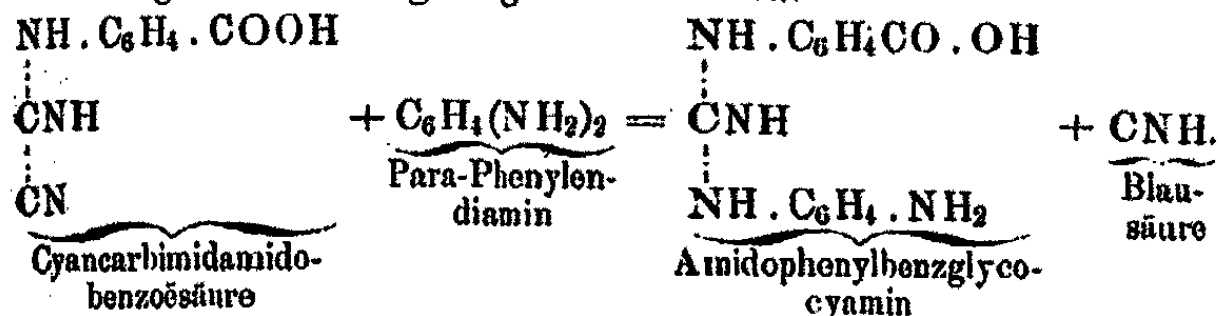
Durch salpetrige Säure verwandelt sich das Amidophenylbenzglycoeyamin in eine Diazoverbindung, die sich mit Amiden und Phenolen in bekannter Weise zu Azoverbindungen vereinigt, wie z. B. mit



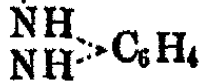
β -Naphtol zu dem Körper



Die Entstehungsweise des Amidophenylbenzglycoeyamins kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:



Ich hoffte ursprünglich, dass bei dieser Reaktion auch ein Phenylendibenzglycoeyamin von der Formel



entstehen würde, was aber nie der Fall war, obwohl ich ein entsprechendes Aethylendibenzglycoeyamin durch Einwirkung von Aethylendiamin auf Oxäthylcarbimidamidobenzoësäure mit Leichtigkeit darstellen konnte, worüber ich später etwas Genaueres mittheilen werde. Wahrscheinlich werden sich ähnliche Diglycoeyamine auch durch Zusammenbringen von Cyanamid mit Aethylendiamin erzeugen lassen, was ich durch den Versuch zu entscheiden gedenke.

69. W. H. Perkin: Ueber die Darstellung von Diphenylketonoxyd.

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

Als ich Versuche machte in der Hoffnung, das Anhydrid der Salicylsäure zu erhalten, wurde etwas Salicylsäure mit Essigsäureanhydrid erhitzt. Beim Kochen des Gemisches löste sich die Säure auf, während Essigsäure und überschüssiges Essigsäureanhydrid über-

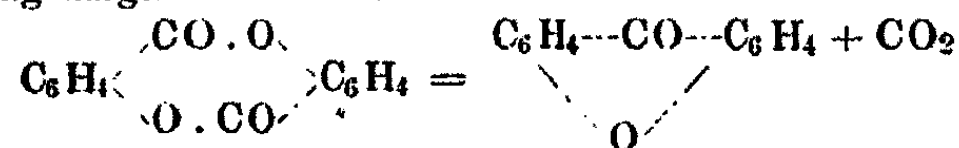
destillirten. In der Retorte blieb eine zähe Flüssigkeit, die beim Abkühlen zu einer glasähnlichen Masse erstarrte, ohne Zweifel hauptsächlich aus Salicylid bestehend. Der Destillation unterworfen ging eine ziemliche Menge eines öligen Produktes über, das im Retortenhals krystallinisch erstarrte. Mit Alkohol gewaschen und zwei oder drei Mal daraus umkrystallisirt, wurde diese Substanz in schönen, blassgelben Nadeln erhalten. Bei der Analyse lieferte sie folgende Zahlen, die zu der Formel $C_{13}H_8O_2$ passen:

I. 0.1450 g Substanz gaben 0.4222 g CO_2 und 0.0571 g H_2O
 II. 0.1488 » » » 0.4335 » » » 0.0559 » » »

	Gefunden		Berechnet
C	79.41	79.45	79.59
H	4.37	4.17	4.08.

Diese Substanz schmilzt bei 173.5° und ist offenbar identisch mit derjenigen, die Merz und Weith¹⁾ durch Oxydation des Methylendiphenyloxyds erhielten, sowie Richter²⁾ beim Destilliren von salicylsaurem Kalium mit Phosphoroxchlorid.

Diese Darstellungsmethoden geben aber sehr schlechte Ausbeuten, während bei der oben beschriebenen gegen 30 bis 40 pCt. der theoretischen Menge erhalten werden. Die Bildung kann durch folgende Gleichung dargestellt werden:



Da diese Substanz jetzt verhältnissmässig leicht zu bekommen ist, hat mein Sohn Hr. A. G. Perkin das Studium ihrer Derivate sowie der secundären Körper, die bei ihrer Darstellung aus Salicylsäure erhalten werden, übernommen.

70. W. H. Perkin: Diazoderivate des Nitrobenzoylcyanids.

[Vorläufige Mittheilung.]

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

Als ich vor kurzer Zeit mit der Untersuchung einiger Benzylverbindungen beschäftigt war, stellte ich das Nitrobenzoylcyanid dar, ohne zu wissen, dass dieser Körper schon von Radziszewski³⁾ untersucht worden war. Er wurde mit alkoholischem Kali behandelt, um zu sehen, ob er — ähnlich dem Benzonitril — Nitrophenyllessig-

¹⁾ Diese Berichte XIV, 187.

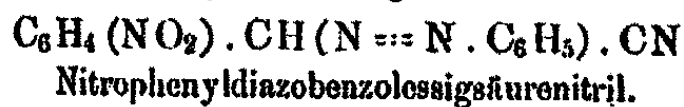
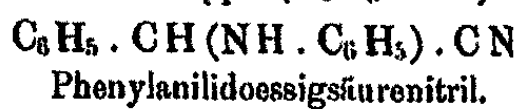
²⁾ Journal f. pr. Chem., N. F., XXIII, 349.

³⁾ Diese Berichte III, 198.

säure liefern würde. Dabei bemerkte ich die eigenthümliche Einwirkung dieses Reagens auf das Cyanid, indem eine intensive Karminfarbe erzeugt wurde. Diese Farbe geht bald in Bräunlichpurpur über und wird schliesslich schmutzig grünlichblau. Czumpelik¹⁾ hat diese merkwürdige Wirkung des Kalis schon früher bemerkt. Wegen der Intensität der Farbe schien mir hier eine definitive Verbindung vorzuliegen, und, da ich gern Aufschluss über ihre Natur bekommen wollte, versuchte ich ein Diazoderivat daraus darzustellen.

Eine alkoholische Lösung von Nitrobenzylcyanid wurde mit alkoholischem Kali gemischt und gleich darauf eine wässrige Lösung Diazobenzolchlorid zugegeben, bis die rothe Farbe ins Gelbliche überging. Das Gemisch, einen braunen Niederschlag enthaltend, wurde mit Wasser verdünnt und der feste Theil auf einem Filter gesammelt, gewaschen und durch Umkrystallisiren aus Alkohol und schliesslich aus Eisessig gereinigt. Das so erhaltene Produkt krystallisirt in schönen, orangegelben Nadeln, fällt aber unter gewissen Umständen aus seinen Lösungen als orangerotes Pulver nieder. Es schmilzt bei 201 bis 202° und liefert beim Analysiren Zahlen, die zu der Formel $C_{14}H_{10}N_4O_2$ stimmen. In alkoholischer Lösung giebt es mit Kalilauge eine schöne, violette Farbe, die beim Zusatz einer Säure wieder verschwindet.

Die Struktur dieser Verbindung ist noch nicht völlig aufgeklärt, doch scheint sie dem neulich von Tiemann²⁾ beschriebenen Phenylanilidoessigsäurenitril analog zu sein, mit dem Unterschied, dass die Diazogruppe an Stelle der Gruppe ($C_6H_5 \cdot NH$) tritt.



Die Bildung dieses Körpers ist scheinbar der des Azonitroäthylphenyls aus Natriumnitroäthan und einem Diazobenzolsalz ähnlich³⁾.

Andere Diazoverbindungen wirken auch auf das Nitrobenzylcyanid ein, und ich bin jetzt mit dem weiteren Studium dieser Körper, sowie mit dem Versuch, andere als die Diazoreste in das Nitrobenzylcyanid einzuschieben, beschäftigt.

Bei der Darstellung des gewöhnlichen Nitrobenzylcyanids — wahrscheinlich die Paraverbindung — erhielt ich kleine Mengen eines zweiten, bei circa 45° schmelzenden Körpers, der sich ohne Zweifel als Orthonitrobenzylcyanid herausstellen wird.

¹⁾ Diese Berichte III, 472.

²⁾ Diese Berichte XV, 2028.

³⁾ V. Mayer und G. Ambühl: Diese Berichte VIII, 751 und 1073.

71. F. P. Treadwell und Victor Meyer: Ueber die Molekulargrösse des Isoindols.

(Eingegangen am 14. Februar.)

Amidoacetone der Formel $\text{CH}_3\text{---CO---CH}_2(\text{NH}_2)$ oder $\text{C}_6\text{H}_5\text{---CO---CH}_2(\text{NH}_2)$ sind nicht bekannt, und man nimmt an, dass solche, falls sie überhaupt existiren, jedenfalls wenig beständig seien, da dieselben, wenn gebildet, sogleich Wasser abspalten und in innere Anhydride übergehen können. Die Untersuchungen über die Ketine haben indessen gelehrt, dass der Vorgang keineswegs allgemein in diesem Sinne statt hat. Durch Reduktion des Isonitrosoacetons entsteht weder Amidoaceton, $\text{CH}_3\text{---CO---CH}_2(\text{NH}_2)$, noch dessen Anhydrid, $\text{CH}_3\text{---C---CH}_2$, sondern, durch Zusammentritt zweier Moleküle,



eine Base mit 6 Atomen Kohlenstoff, das Ketin $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2$. Deutet nun diese Reaktion, die sich bei den homologen Isonitrosoketonen als eine ganz allgemeine erweist, darauf hin, dass derartige Moleküle als solche unbeständig sind¹⁾ und sich daher alsbald zu Doppelmolekülen condensiren, so erscheint es auffallend, dass das Einwirkungsprodukt des Ammoniaks auf gebromtes Acetophenon, $\text{C}_6\text{H}_5\text{---CO---CH}_2\text{Br}$ (nach Städel Phenacylbromid), das Isoindol, die einfache Formel $\text{C}_8\text{H}_7\text{---C---CH}_2$ haben solle. Zweifel an dieser müssen aber



ausserdem die Eigenschaften des Isoindols erregen. Bedenkt man, dass das demselben isomere Indol intensiv riecht, schon bei Zimmertemperatur äusserst leicht flüchtig und in Lösungsmitteln leicht löslich ist, so drängt sich die Vermuthung auf, dass das geruchlose, in den üblichen Lösungsmitteln so äusserst schwer lösliche und sehr hoch siedende Isoindol ein höheres Molekulargewicht habe. Nencki fand den Siedepunkt des Indols bei $245\text{--}246^\circ$ und er vermochte die Dampfdichte desselben im Naphtalindampfe zu bestimmen²⁾, Städel aber erhitzte das Isoindol bis auf 500° und doch erhielt er Zahlen, die für die von ihm angedeutete Formel $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}$ viel zu hoch sind (6.1 bis 6.5 statt 4.05).

Diese Erwägungen veranlassten uns zu dem Versuche, die Molekulargrösse des Isoindols neu zu ermitteln. Die Substanz, durch Um-

¹⁾ Diese Bemerkung bezieht sich selbstredend nur auf solche Körper, bei welchen der Stickstoff sich an einem, dem Ketoncarbonyl benachbarten Kohlenstoffatom befindet. Die Existenz der aromatischen Amidoketone, des Methylketols und analoger Verbindungen beweist, dass derartige Atombindungen zwischen nicht benachbarten Atomen sehr wohl möglich sind.

²⁾ Diese Berichte VIII, 1517.

krystallisiren aus Eisessig gereinigt, besass die von Städel angegebenen Eigenschaften. Bezüglich ihrer Flüchtigkeit bemerken wir, dass sie im Dampfe siedenden Quecksilbers noch nicht kocht, obwohl sie sich in demselben schon erheblich verflüchtigt, dass sie aber im Schwefeldampf lebhaft siedet. Erhitzt man sie in diesem längere Zeit, so destillirt sie rasch, aber zugleich unter einer ganz geringen Zersetzung, wenn das Gefäss mit Luft gefüllt ist. In einer Stickstoffatmosphäre aber bleibt jede Zersetzung aus. Diese Beobachtungen geben den Schlüssel zum Verständniss der eigenthümlichen, auf keine Formel stimmenden Zahlen, die Städel bei seinen Dampfdichtebestimmungen erhielt. Er wandte Luftverdrängung an¹⁾; Stickstoff, an Stelle der Luft benutzt, liess normale Resultate erwarten²⁾.

Bei der Wahl der Dichtebestimmungsmethode entschieden wir uns ohne Weiteres für das Gasverdrängungsverfahren, da bei der Neigung des Isoindoldampfes, sich zu zersetzen, jenes gegenüber dem Legirungsverfahren naturgemäss den Vorzug verdiente. Wir operirten im Schwefeldampfe und in einer Stickgasatmosphäre und fanden, dass die Substanz sehr rasch und vollständig verdampfte und dass die Bestimmungen überhaupt in durchaus normaler Weise verliefen.

	Berechnet für		Gefunden	
	C_8H_7N	$C_{16}H_{14}N_2$	I.	II.
Dampfdichte	4.045	8.09	7.99	7.91 pCt.

Wir haben zum Ueberfluss noch Bestimmungen im luftgefüllten Apparate, ebenfalls im Schwefeldampf, ausgeführt, und dabei, ganz in Uebereinstimmung mit den Beobachtungen Städel's, zu niedrige, auf keine Formel stimmende Zahlen erhalten.

Versuche, die Dampfdichte bei noch höherer Temperatur zu bestimmen, unterliessen wir, da wir fanden, dass das Isoindol beim Erhitzen im Dampfe von Schwefelphosphor (518°) auch in einer Stickstoffatmosphäre geringe Zersetzung erleidet.

Bei den mitgetheilten Dampfdichtebestimmungen haben wir eine Modifikation angewandt, welche mit Nutzen bei allen Körpern gebraucht werden kann, deren Dämpfe Neigung haben, sich in der Hitze zu zersetzen. Wir lassen in solchen Fällen das Eimerchen ganz weg und wenden die Substanz in kompakten, gegossenen Stäbchen an. Leicht veränderliche, hoch siedende Körper erleiden nämlich oft gerade dann, wenn sie gezwungen sind, durch Verdampfung aus dem engen Eimerchen hinaus zu treten — zuweilen eine lang andauernde Proceedur — partielle Zersetzung; fallen sie aber direkt auf den heissen

¹⁾ Diese Berichte XIII, 837.

²⁾ Es kann nicht genug empfohlen werden, bei hochsiedenden Substanzen immer Stickgas an Stelle der Luft zu verwenden.

Boden des Apparates, so breiten sie sich dort momentan zu einem flachen Tropfen aus, der seinen Dampf rasch in die Stickstoffatmosphäre des Apparates haucht. Solche Stäbchen, die allerdings nur bei schmelzbaren Körpern herstellbar sind, bereitet man sich, indem man die Substanz schmilzt und in ein dünnes, conisches Glasröhrchen saugt. Nach dem Erstarren lässt sich das Stäbchen leicht aus der Glashülle hinausstoßen. Die Kanten des Stäbchens müssen dann noch an einer warmen Glasplatte rund geschmolzen werden. Vor dem Abwiegen überzeugt man sich, dass von dem Stäbchen, wenn man es aus einiger Höhe auf eine Glasplatte fallen lässt, keine Theilchen abspringen, was auf das leichteste erreicht wird.

Wir haben zur Prüfung dieser kleinen Modifikation die Dampfdichte des Naphtalins im Diphenylamindampfe ohne Anwendung von Eimerchen bestimmt, indem wir das Naphtalin in Form solcher Stäbchen anwandten. Um bei der Ablesung des Gasvolumens jeden Meniscusfehler zu vermeiden, wird stets unmittelbar vor dem Versuch ein kleines Quantum Luft in's Messrohr gebracht und der untere, scharfe Grenzstrich desselben in einem geräumigen, mit Wasser gefüllten Cylinder bei aussen und innen gleichem Niveau abgelesen. Das bei der Dichtebestimmung entwickelte Gasvolumen lässt man dann in das gleiche Rohr treten und bestimmt die Volumzunahme wiederum durch Ablesen des unteren scharfen Grenzstriches.

Die Bestimmungen der Naphtalindichte ergaben:

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
Dampfdichte	4.48	4.42	4.54	4.51

Das in dieser Notiz mitgetheilte beweist, dass das Isoindol nicht 8, sondern 16 Atome Kohlenstoff enthält. Der Körper steht also mit dem Indol und Methylketol in keiner Beziehung, sondern erscheint eher den Ketinen analog. Seine Constitution bleibt vorläufig noch unentschieden; sicher aber ist R. Möhlan's »Diphenyldiisoindol«, das Phenylsubstitutionsprodukt desselben.

Mit Bezug auf die jetzt so lebhaft discutirte Frage¹⁾, wem die moralische Urheberschaft der Entdeckung, resp. Prognose des Isoindols $C_8H_7-C \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} CH_2$ zukomme, ist es vielleicht von Interesse,



dass ein Körper von dieser Formel, falls er überhaupt existenzfähig sein sollte, jedenfalls noch zu entdecken bleibt.

Zürich, Februar 1883.

¹⁾ Diese Berichte XV, 2864.

72. J. Tscherniac und C. H. Norton: Ueber Rhodanpropimin.

(Eingegangen am 12. Februar; vorgelesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

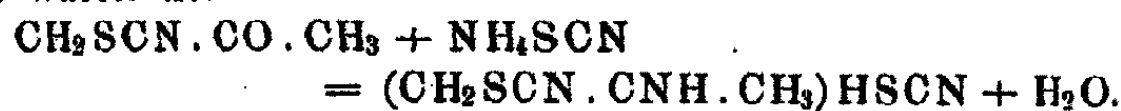
Wenn man Monochloraceton auf Ammoniumsulfocyanat in alkoholischer Lösung einwirken lässt, so beobachtet man, selbst in Gegenwart eines Ueberschusses von Chloraceton, die Bildung des Sulfocyanats einer neuen Base gemäss der Gleichung:



Die weitere Untersuchung hat uns belehrt, dass die Reaktion in zwei Phasen verläuft und zwar bildet sich in erster Linie Sulfocyanaceton:



aber dieses letztere giebt in Gegenwart des sulfocyan-sauren Ammoniaks zu einer neuen Zersetzung Veranlassung, deren Resultat die Bildung des Sulfocyanats $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{S} \cdot \text{HSCN}$ und die Abscheidung eines Moleküls Wasser ist:



Wir schlagen für die Base $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{S}$ den Namen »Sulfocyanpropimin« vor, um ihre Zusammensetzung getreu zu interpretiren.

Darstellung des Sulfocyanats. Man löst zwei Theile sulfocyan-saures Ammoniak in 6 Theilen warmen, 90procentigen Ammoniaks auf, fügt einen Theil Monochloraceton hinzu und überlässt das Ganze 24 Stunden sich selbst. Nach Verlauf dieser Zeit filtrirt man, um das ausgeschiedene Ammoniumchlorid zu entfernen, wäscht mit absolutem Alkohol und destillirt das Filtrat auf dem Wasserbade ab. Der Rückstand wird in viermal seinem Gewicht kalten Wassers gelöst und mehrere Tage der Ruhe überlassen. Die tiefrothe Flüssigkeit setzt dann einen dicken, klebrigen Niederschlag ab, von welchem man sie durch Dekantation befreit. Entfärbt wird dieselbe durch wiederholtes Aufkochen mit Thierkohle und darauf concentrirt man sie bei 110° . Das Sulfocyanat der Base krystallisirt beim Erkalten, während das Ammoniaksalz in den Mutterlaugen bleibt. Man reinigt das erstere durch erneute Behandlung mit Thierkohle und durch Umkrystallisiren. An reinem Produkt erhält man so ein Drittel der theoretischen Menge.

Die Analysen haben uns folgende Resultate ergeben:

0.3955 g lieferten bei der Verbrennung 0.149 g Wasser und 0.510 g Kohlensäure.

0.2365 g gaben 0.0571 Stickstoff nach der Methode von Will und Warrentrapp.

0.2305 g gaben 0.0552 Stickstoff nach der Methode von Dumas.

0.202 g gaben 0.5393 g Baryumsulfat, nach Carius bestimmt.

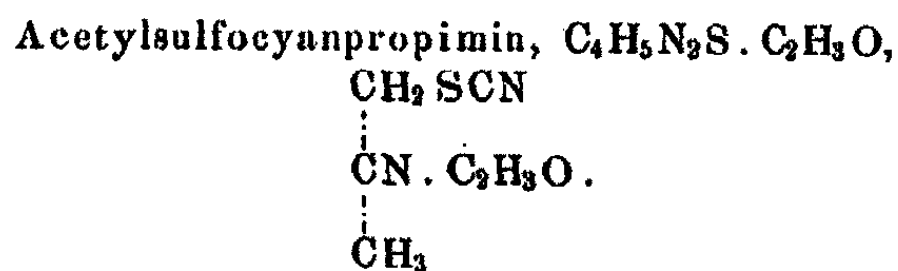
	Berechnet	Gefunden
Pt	30.80	30.66 pCt.

Darstellung der freien Base. Das Sulfoeyanat wird hierzu in reinen Krystallen mit einer concentrirten Lösung von kaustischem Kali in geringem Ueberschuss behandelt; darauf zieht man mit Aether aus, trocknet die ätherische Lösung durch Kali, verjagt den Aether auf dem Wasserbade und destillirt schliesslich im luftleeren Raume auf dem Oelbade.

Das Sulfoeyanpropimin stellt eine ungefärbte, krystallinische, bei 42° schmelzende Verbindung vor; es zeigt in frappanter Weise das Phänomen der Ueberschmelzung, denn einmal geschmolzen, erstarrt es erst bei 28° wieder, aber die Temperatur steigt alsbald bis auf 42° und bleibt constant bis zur Beendigung der Krystallisation darauf stehen. Ohne Zersetzung siedet es bei 136° unter einem Druck von 3—4 cm Quecksilberdruck; bei gewöhnlichem Luftdruck destillirt es unter geringer Zersetzung bei 231—232°. Es ist sehr hygroskopisch, sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Wird es längere Zeit in einer schlecht verschlossenen Flasche aufbewahrt, so bräunt es sich und verharzt schliesslich; ihre wässrige Lösung besitzt eine stark alkalische Reaction.

Die Prüfung auf Schwefel ergab folgendes Resultat:
0.374 g lieferten 0.753 g Baryumsulfat.

	Berechnet	Gefunden
S	28.07	27.64 pCt.



Zu seiner Gewinnung behandelt man die freie Base mit ihrem gleichen Gewicht Essigsäureanhydrid, welches dasselbe unter beträchtlicher Wärmeentwicklung auflöst, und erhitzt dann einige Zeit auf dem Wasserbade, um die Reaction zu vervollständigen. Nach dem Hinzufügen von Wasser und Neutralisiren mit Kaliumcarbonat scheidet sich in harten Krusten von vollkommener Weisse die Acetylverbindung aus, worauf man sie mit Wasser verreibt und mit Hilfe der Wasserstrahlpumpe auswäscht. In ihrem zehnfachen Gewicht siedenden Wassers gelöst, krystallisirt sie beim Erkalten; man filtrirt ab, trocknet zuerst an gewöhnlicher Luft und schliesslich über Schwefelsäure. Die Ausbeute ist fast gleich der theoretischen.

Auf diese Weise wird das Acetylsulfoeyanpropimin in feinen, seidenartigen Krystallen erhalten, welche ausgezeichneten Diamantglanz

besitzen. Es schmilzt bei 134° , doch hält es sich lange im über-
schmolzenen Zustande und erstarrt erst bei 91° wieder. Sehr wenig
ist es in kaltem Wasser löslich, indessen wächst die Löslichkeit be-
trächtlich beim Hinzufügen von Säuren oder kaustischen Alkalien.

0.274 g gaben bei der Verbrennung 0.462 g Kohlensäure und
0.135 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	46.15	45.98 pCt.
H	5.13	5.47 »

Jodhydrat des Methylsulfoeyanpropimins, $C_4H_5N_3S \cdot CH_3HJ$,
 CH_2SCN

⋮
CN $CH_3 \cdot HJ$.

⋮
 CH_3

Jodmethyl reagirt heftig auf die freie Base. Um die Reaktion
zu vollenden, erhitzt man die Mischung gleicher Moleküle von beiden
mehrere Stunden auf dem Wasserbade. Die Vereinigung findet quan-
titativ statt; man reinigt die Substanz durch Umkrystallisiren.

Das Jodhydrat bildet braune, durchsichtige Flitter mit dem
Schmelzpunkt 159.5° ; es löst sich in zwei Theilen heissen und zehn
Theilen kalten Wassers.

0.3835 g ergaben bei der Verbrennung 0.323 g Kohlensäure und
0.1475 g Wasser.

0.242 g lieferten 0.215 g Jodsilber.

	Berechnet	Gefunden
C	23.44	22.97 pCt.
H	3.52	4.25 »
J	49.60	49.42 »

Das freie Methylsulfoeyanpropimin ist nicht ohne Zersetzung
destillirbar.

73. J. Tscherniac und R. Hellon: Ueber Rhodanaceton.
(Eingegangen am 12. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im vorhergehenden Aufsatz ist gezeigt, dass das Sulfoeyanaceton
nicht mit Hilfe von Sulfoeyanammonium erhalten werden kann; wir
vermochten es erst dann und zwar in beträchtlichen Mengen zu gewin-
nen, als wir das Baryumsalz anwendeten.

Das sulfoeyansaure Baryum, seit einiger Zeit im grossen Maass-
stabe von der »Compagnie générale des Cyanures« für Alizarin-
rothdruck fabrizirt, ist bestimmt, das Agens par excellence zu werden,

um organische Chloride in alkoholischer Lösung in die ihnen entsprechenden Sulfoeyanate überzuführen. Während das Chlorbaryum so zu sagen unlöslich in Alkohol ist, besitzt das sulfoeyansaure Baryum sowohl im wasserfreien als auch krystallisirten Zustande darin eine grosse Löslichkeit. Im Folgenden geben wir die von uns ermittelten Zahlen:

Die siedende alkoholische Lösung enthält 32.8 pCt. $\text{Ba}(\text{SCN})_2$
 Bei 20° gesättigte alkoholische Lösung » 30.0 pCt. $\text{Ba}(\text{SCN})_2$
 Bei 20° gesättigte alkoholische Lösung » 45.1 pCt. $\text{Ba}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Darstellung des Sulfoeyanacetons. Man löst 175 g krystallisirten Sulfoeyanbaryums in 525 g Alkohol auf und fügt hierzu 100 g Monochloraceton. Wird das Gemenge sich selbst überlassen, so trübt es sich unverzüglich unter Abscheidung von Chlorbaryum. Nach Verlauf mehrerer Tage filtrirt man ab, wenn man sieht, dass der Niederschlag sich nicht mehr vermehrt, und wäscht ihn mit Alkohol. Die alkoholische Lösung, auf dem Wasserbade eingedampft, hinterlässt das rohe Sulfoeyanaceton in Form eines syrupösen Rückstandes; letzteren kocht man mit seiner zehnfachen Menge Wassers und überlässt die wässrige Lösung 24 Stunden sich selbst; nach Verlauf dieser Zeit hat sich eine ziemlich dicke Schicht theeriger Produkte abgesetzt, von welcher man die klare Lösung durch Decantation befreit; man filtrirt und verjagt das Wasser auf dem Wasserbade; mit zunehmender Concentration sieht man dann auf der Oberfläche sich ölige Tröpfchen bilden und auf den Boden des Gefässes fallen, indem sie sich vereinigen; die Verdampfung wird unterbrochen, sobald das Volumen des niedergesunkenen Oeles ungefähr ebensogross wie der Rest der wässrigen Lösung ist. Die ausgeschiedene ölige Materie stellt nun nach dem Waschen mit einer kleinen Menge destillirten Wassers und Trocknen im luftleeren Raum über Schwefelsäure das völlig reine Sulfoeyanaceton vor.

0.2023 g lieferten bei der Verbrennung 0.3148 g Kohlensäure und 0.081 g Wasser.

0.1750 g lieferten 19.6 cem Stickstoff bei 18° und 760 mm Baryum.

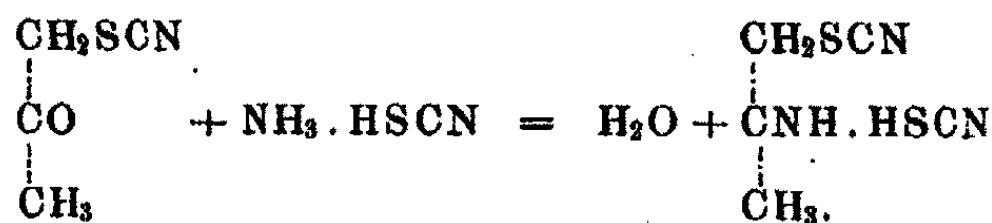
0.373 g lieferten 0.747 g Baryumsulfat.

	Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_5\text{SNO}$	Gefunden			pCt.
		I	II	III	
C ₄	41.70	42.4	—	—	
H ₅	4.35	4.4	—	—	»
N	12.20	—	12.9	—	»
S	27.85	—	—	27.5	»
O	13.90	—	—	—	»

Das Sulfocyanacetone, $\text{CH}_2\text{SCN} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, repräsentirt ein geruchloses, im Zustande der Reinheit sehr wenig gefärbtes Oel, welches aber, längere Zeit der Luft ausgesetzt, tief roth wird. Seine Dichtigkeit beträgt bei 0° — 1.209, bei 20° — 1.195. Es ist wenig löslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w. Ohne Zersetzung ist es nicht destillirbar, selbst nicht im luftleeren Raum, und verflüchtigt sich nur spurenhaf in einem Strom von Wasserdampf; im luftleeren Raume über Schwefelsäure verändert es kaum sein Gewicht, sobald es das etwa eingeschlossene Wasser abgegeben hat. Diese besondere Widerstandsfähigkeit lässt auf ein Polymeres schliessen.

Bringt man das Sulfocyanacetone mit einer concentrirten Lösung von doppelt schwefligsaurem Alkali zusammen, so löst sich dasselbe schnell und unter bedeutender Wärmeentwicklung auf und kann aus dieser Lösung durch die gewöhnlichen Mittel wieder abgeschieden werden; indessen erhält man es so niemals rein.

Die am meisten charakteristische Reaction des Sulfocyanacetons, welche auch zu gleicher Zeit eine Bestätigung für die dem Sulfocyanpropimin zuertheilte Constitutionsformel liefert, geht das erstere mit Sulfocyanammonium ein. Es genügt, auf dem Wasserbade einige Stunden hindurch ein Gemisch gleicher Aequivalente der beiden Stoffe zu belassen, um die Bildung einer grossen Menge des Sulfocyanats vom Sulfocyanpropimin zu erhalten, welches sich nach folgender Gleichung bildet:



Das durch vorstehende Reaction entstehende Salz ist in allen Punkten identisch mit dem Produkt, welches man durch die Einwirkung des Sulfocyanammoniums auf das Monochloracetone erhält.

74. G. Archbold: Ueber eine neue industrielle Methode zur Fabrikation von Ganzzeug.

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

Vor einiger Zeit schlug Hr. R. Mitscherlich in Darmstadt vor, reducirende Agentien, gelöst in Wasser und Säure, vorzugsweise schwefligsaures Calcium, einige Zeit mit Holz zu erhitzen und zwar unter starkem Druck, um letzteres in eine faserige, zur Papierfabrikation geeignete Masse zu verwandeln.

Der Autor hatte indessen Gelegenheit, diesen Prozess auf seinen praktischen Werth im grossen Maassstabe zu prüfen und findet, dass die zur Erreichung des Zwecks aufzuwendende Zeit und der erforderliche grosse Druck, also der hierdurch veranlasste starke Verbrauch an Kohle, ein Hinderniss abgiebt, den Prozess allgemein anwendbar zu machen.

Nun habe ich gefunden, dass, wenn man Holz oder Stroh, in geeignete Stücke zerschnitten, mit verdünnter Kalkmilch macerirt, nach Verlauf von 12 Stunden in einen passenden Digestor bringt und nun mit schwefliger Säure sättigt, während der angewendete Druck vier bis fünf Atmosphären beträgt, das Holz oder das Stroh innerhalb einer bis zwei Stunden so vollständig gelockert ist, dass nach dem Auswaschen mit Wasser und weiteren Behandeln unter Druck mit 3 pCt. Chlorcalcium und $\frac{1}{2}$ pCt. Aluminiumsulfat, in etwas Wasser gelöst (die letzteren beiden Substanzen werden ausgewaschen), der erhaltene Stoff ohne weitere Operationen in seiner äusseren Erscheinung fast der Baumwolle gleicht und zur Herstellung feiner Papiersorten dienen kann. Alles in Allem erfordert der Prozess ungefähr drei Stunden nach der ersten Behandlung mit Kalkmilch.

Stroh, Lumpen, Indische Getreidehalme können nun zur Gewinnung von Ganzzzeug auf diese Weise verwerthet werden, von welchen das letztere ein Papier liefert, welchem kein anderes gleichkommt.

Vorstehender Prozess ist mir in den Vereinigten Staaten und Canada patentirt worden.

Oswego, New-York.

75. Werner Kelbe und J. Lwoff: Ueber das Vorkommen von Methylalkohol in den Produkten der trockenen Destillation des Colophoniums.

[Aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Karlsruhe.]

(Eingegangen am 4. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Unter den zahlreichen Produkten, welche bei der trockenen Destillation des Colophoniums entstehen, befindet sich auch verhältnissmässig wenig einer wässrigen Flüssigkeit, die wesentliche Mengen von Essigsäure, und in sehr geringem Maasse höhere Homologen dieser Säure enthält. Da bei der trockenen Destillation sehr vieler organischer Körper Methylalkohol entsteht, so lag die Vermuthung nahe, dass auch die erwähnte Flüssigkeit solchen enthalte.

Wir haben sie daraufhin untersucht, und gefunden, dass sie in der That kleine Mengen von Methylalkohol enthält. Unser Verfahren war im Allgemeinen folgendes:

Die saure Flüssigkeit wurde zunächst mit Kalk neutralisirt, und zu einem Drittel destillirt. Von dem abdestillirten Drittel wurde nochmals etwa der dritte Theil abdestillirt, und diese Destillationen so oft wiederholt, bis wir eine brennbare Flüssigkeit erhielten.

Diese wurde nun mit Dephlegmator und Thermometer fraktionirt destillirt.

Alles unter 90° übergehende wurde für sich aufgefangen, und mittelst getrocknetem Kupfervitriol entwässert. Die so erhaltene stark alkoholisch riechende Flüssigkeit wurde endlich wiederholt über Natrium rektificirt, bis sie schliesslich zwischen 61 und 69° C. siedete. Sie war vollkommen farblos, und besass den Geruch des reinen Methylalkohols, dessen sonstige Eigenschaften ihr ebenfalls eigen waren.

0.297 g mit Kupferoxyd verbrannt lieferten:

0.338 g H_2O und 0.4088 g CO_2 .

Ber. für CH_3OH	Gefunden
C 37.5	37.429 pCt.
H 12.5	12.60 »

Für technische Zwecke den Methylalkohol aus dem erwähnten Rohprodukt zu gewinnen, wird sich indessen kaum verlohnen. Wir erhielten aus 150 Kilo desselben, selbst wenn die unvermeidlichen Verluste mit gerechnet werden, nur etwa 50 g.

Karlsruhe, im Januar 1883.

76. A. Pinner: Ueber die Umwandlung der Nitrile in Imide. Verhalten der Blausäure und des Aethylencyanids gegen Salzsäure und Alkohol.

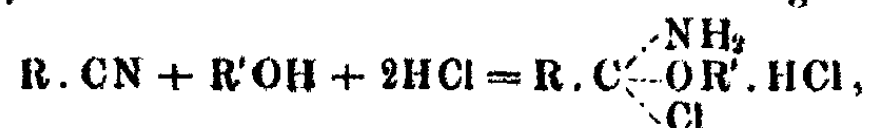
[Eingegangen am 25. März.]

(Vorgetragen vom Verfasser.)

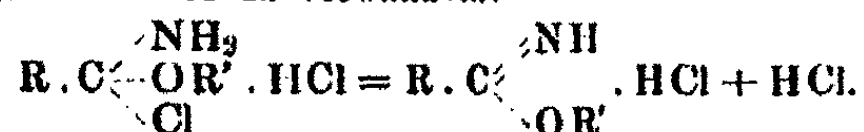
Die in diesem Hefte abgedruckte Mittheilung der HHrn. L. Claisen und F. Matthews veranlasst mich, schon jetzt über die ersten Resultate zu berichten, welche ich bei Wiederaufnahme der vor mehreren Jahren von mir in Gemeinschaft mit Hrn. Klein studirten Reaktion zwischen Nitrilen, Alkoholen und Salzsäure bei Abwesenheit von Wasser erhalten habe. Wie früher beschrieben worden ist¹⁾, entsteht beim Ein-

¹⁾ Diese Berichte X, 1890: XI, 4, 764, 1475, 1825.

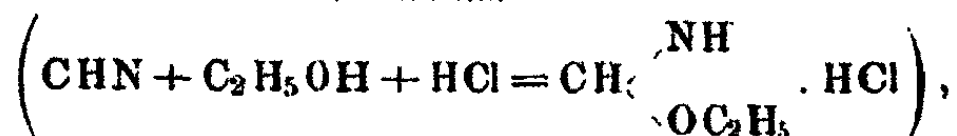
leiten von Salzsäuregas in ein Gemisch äquivalenter Mengen eines Nitrils und eines Alkohols in glatter Reaktion zunächst ein Amidochloräther, indem je ein Molekül Nitril mit einem Molekül Alkohol (oder Mercaptan) und zwei Molekülen Salzsäure sich vereinigen:



allein der so entstandene Chloramidoäther ist äusserst unbeständig, raucht sehr stark an der Luft und verliert, im Trockenraum aufbewahrt, in kurzer Zeit ein Molekül Salzsäure, um sich in das salzsaure Salz des Imidoäthers zu verwandeln:



Aus den Imidoäthern konnten mit Leichtigkeit die Amidine, Acetate u. s. w. dargestellt werden. Damals wurde auch unter anderem das Nitril der Ameisensäure, die Blausäure, in den Kreis der Untersuchung gezogen. Hierbei verlief jedoch die Reaktion in ganz unerwarteter Weise. Beim Einleiten von Salzsäuregas in eine absolut alkoholische Lösung wasserfreier Blausäure traten heftige Detonationen ein, unter energischer Wärmeentbindung und unter theilweisem Herausschleudern der Masse entstand Salmiak in grossen Mengen, und es konnte durchaus kein Formimidoäther



sondern nur Chloräthyl, Ameisensäureäther, und eigenthümlicher Weise der Aethyläther und das Amid der Diäthylglyoxylsäure,



als in der heftigen Reaktion entstanden, constatirt werden.

Um diesen überraschenden Verlauf der Reaktion aufzuklären, habe ich die Untersuchung wieder aufgenommen, gleichzeitig habe ich Di- und Tricyanide auf ihr Verhalten gegen Alkohole und Salzsäure zu studiren begonnen, und nur die ersten Resultate der ausgedehnten Untersuchung sind es, die ich heute mitzutheilen habe. Bei dieser Arbeit werde ich in dankenswerther Weise von den HHrn. Albrecht und Bissinger unterstützt.

Zunächst sei erwähnt, dass es gelungen ist, die Bedingungen zur Gewinnung des Formimidoäthers ausfindig zu machen, ebenso die Ursachen zu erkennen, welche die Isolirung des Formimidoäthers bei den früheren Versuchen verhinderte. Es wird nämlich der Formimidoäther

$CH \begin{array}{l} \nearrow NH \\ \searrow OC_2H_5 \end{array}$, welcher sich durch ganz ausserordentliche Reaktionsfähigkeit auszeichnet, durch Alkohole in kürzester Zeit zersetzt. Um

den Formimidoäther darzustellen, ist es notwendig, jeden Ueberschuss an Alkohol zu vermeiden, ferner jede Erwärmung der Reaktionsmasse zu verhindern. Vollkommen absolute Blausäure wird mit der vierfachen Menge wasser- und alkoholfreien Aethers verdünnt, die berechnete Menge absoluten Alkohols (es ist diesmal vorläufig nur Aethylalkohol verwendet worden) hinzugesetzt, das Gefäss durch eine Kältemischung abgekühlt und unter fortwährendem Umschütteln, um auch jede lokale Erwärmung im Innern der Flüssigkeit zu verhindern, trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Das Gas wird vollkommen absorbiert, und sobald etwas Salzsäuregas zu entweichen beginnt, unterbricht man die Operation. Dabei hat die Flüssigkeit nahezu 2 Moleküle Salzsäure aufgenommen, es ist der Formochloramidoäther als Chlorhydrat,



entstanden. Nun aber erfordert die Reaktionsmasse vermehrte Aufmerksamkeit. In wenigen Minuten nämlich beginnt eine Krystallabscheidung, die mit Wärmeentwicklung verknüpft ist, und wenn auch der Kolben in der Kältemischung stehen bleibt, so erwärmt sich die Masse im Innern der Flüssigkeit bald stark genug, um eine Detonation, Salmiakbildung und ein Herausschleudern der Masse aus dem Gefäss zu verursachen. Es ist daher notwendig, nach Unterbrechung des Salzsäurezuflusses das Gefäss in der flüssigen Kältemischung noch etwa eine halbe Stunde zu schütteln. Es scheiden sich während dieser Zeit prachtvolle, stark glänzende, anscheinend orthorhombische Prismen aus, die schliesslich die Reaktionsmasse zu einem Krystallbrei verwandeln. Bei Anwendung von 50 g Blausäure dauert die ganze Operation des Salzsäureeinleitens und der Krystallabscheidung etwa 2 bis 2½ Stunden. Berücksichtigt man, dass die wasserfreie Blausäure so sehr leicht herzustellen ist, dass die Materialien äusserst leicht zu beschaffen sind, dass ferner die Ausbeute an Formimidoäther quantitativ ist, so kann die Bereitung des Aethers und der zahlreichen Derivate, die er in einfachster und glattester Reaktion und ebenfalls in quantitativer Ausbeute liefert, als zu den leichtesten und billigsten Aufgaben der Herstellung von Präparaten gezählt werden. Es versteht sich von selbst, dass sämtliche Ingredienzien völlig wasserfrei zu verwenden sind.

Formimidoäther.

Das Chlorhydrat des Formimidoäthers bildet, wie bemerkt, stark glänzende, durchsichtige Prismen, die in Alkohol im ersten Augenblick sich klar lösen, bald aber unter Abscheidung von Salmiak sich in dieser Lösung zersetzen. Schon beim Aufbewahren in trockener Luft

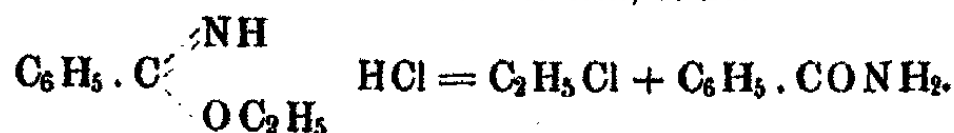
zersetzt sich das Salz allmählich, indem schliesslich fast nur Salmiak zurückbleibt. Daher besitzt das Salz auch schwachen Geruch nach Ameisensäureäther. Da das Salz nicht umkrystallisirt werden konnte und beim Aufbewahren sich zersetzt, sind selbstverständlich die in der Analyse gefundenen Zahlen nicht gut stimmend mit den berechneten.

0.2560 g Substanz gaben mit AgNO_3 gefällt 0.3493 g AgCl gleich 0.0864 g Cl .

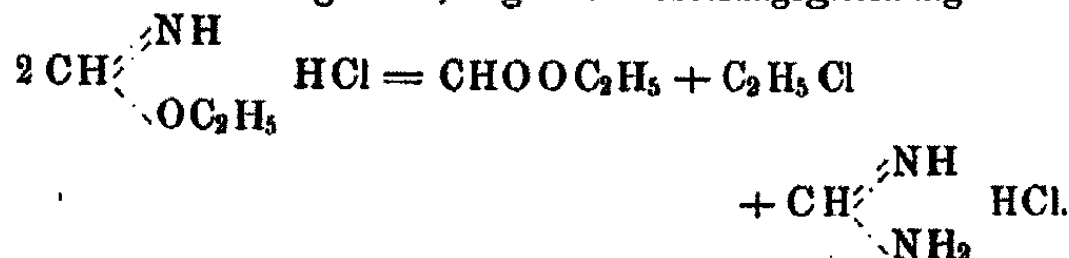
0.2412 g Substanz gaben 0.1577 g H_2O und 0.2721 g CO_2 .

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_3\text{H}_5\text{NOCl}$
C	30.76	32.87 pCt.
H	7.26	7.31 »
Cl	33.75	32.4 »

Nach längerem Stehen über Schwefelsäure beginnt das Salz feucht zu werden. Eine während 4 Wochen im Exsiccator verbliebene Probe, welche wieder trocken geworden war, enthielt 54.59 pCt. Chlor, war also fast vollständig in Salmiak, welcher 66.35 pCt. Chlor enthält (und in Formamidin?), verwandelt. Durch concentrirteste Kalilauge lässt sich aus dem Salz, freilich nur unter grossen Verlusten, der freie Imidoäther gewinnen. Setzt man das Chlorhydrat zu Kalilauge, so scheidet sich ein Oel ab, welches einen eigenthümlichen Geruch besitzt und bei 80° siedet, der grössere Theil des Salzes jedoch zersetzt sich unter Entwicklung von Ammoniak vollständig. — Beim Erwärmen zersetzt sich das Chlorhydrat des Formimidoäthers anders als die Salze der anderen früher untersuchten Imidoäther, welche glatt in Alkylchlorid und das Säureamid zerfallen, z. B.:



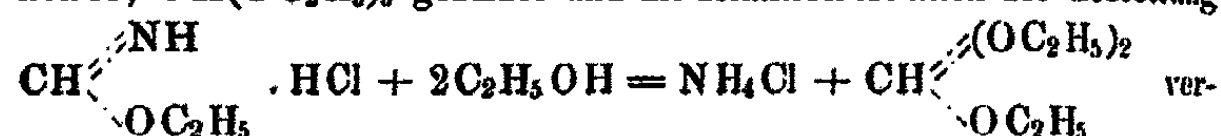
Der salzsaure Formimidoäther zerlegt sich bei allmählichem Erhitzen in Chloräthyl, Ameisensäureäther, salzsaures Formamidin und etwas Salmiak, und man könnte, wenn man die Entstehung der kleinen Mengen Salmiak, welche Spuren von Feuchtigkeit ihre Bildung verdanken, unberücksichtigt lässt, folgende Zersetzungsgleichung aufstellen:



Das Auftreten von Formamid wurde nicht beobachtet, doch möchte ich vorläufig noch nicht dessen Entstehung in untergeordneter Quantität in Abrede stellen.

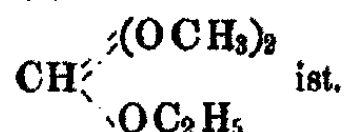
Interessant sind die Veränderungen, welche der Imidoäther durch Alkohole erleidet. Wie bereits erwähnt, löst sich das Chlorhydrat

zunächst in Aethylalkohol auf, bald aber beginnt die Masse unter einiger Erwärmung Salmiak auszuscheiden und nach wenigen Stunden ist die Reaktion beendet. Hat man nicht zu viel Alkohol angewendet, so findet keine völlige Lösung statt, es ist aber alsdann leichter, das Reaktionsprodukt zu isoliren. Man thut gut, die Masse 24 Stunden stehen zu lassen und dann erst den Salmiak von der Flüssigkeit durch Absaugen zu trennen. Unterwirft man die Flüssigkeit der Destillation, so steigt, nachdem der überschüssige Alkohol abdestillirt ist, das Thermometer rasch bis 144° und nun destillirt die ganze Masse innerhalb eines Grades über. Es hat sich demnach Orthoameisensäureäther, $\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ gebildet und die Reaktion ist nach der Gleichung



laufen. Die Verbrennung der Substanz hat noch nicht ganz scharfe Resultate ergeben (gefunden 55.66 pCt. C und 11.12 pCt. H, berechnet 56.75 pCt. C und 10.81 pCt. H), allein der Aether stimmt so vollkommen in allen seinen Eigenschaften mit dem bekannten Orthoameisensäureäther überein, dass an der Natur der Substanz nicht im mindesten zu zweifeln ist.

Diese in quantitativer Weise sich vollziehende Reaktion gestattet nicht nur auf bequemem Wege die verschiedensten Orthoameisensäureäther darzustellen, wahrscheinlich werden, wenn auch nicht so rasch, sämtliche Imidoäther ähnliche Reaktionen mit Alkoholen eingehen, so dass es, wie weitere Versuche lehren sollen, gelingen wird, auf leichtem Wege zu den Orthosäureäthern zu gelangen. Vorläufig wurde nur noch Methylalkohol und Amylalkohol auf den Formimidoäthyläther einwirken gelassen, um so gemischte Orthoameisensäureäther zu gewinnen. Mit Methylalkohol erwärmt sich der Imidoäther ziemlich stark nach kurzer Zeit, so dass es gerathen ist, das Gefäss in kaltes Wasser zu stellen. Nach Entfernung des abgeschiedenen Salmiaks resultirt eine Flüssigkeit, welche nicht ganz constant zwischen 115 bis 120° siedet und Orthoameisensäuredimethyläthyläther,

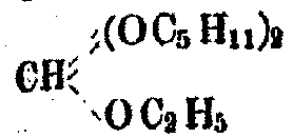


0.3382 g Substanz gaben 0.3067 g H_2O und 0.6138 g CO_2 .

	Gefunden	Berechnet
C	49.49	50.00 pCt.
H	10.07	10.00 >

Mit Amylalkohol erwärmt sich der salzsaure Imidoäther nicht mehr, doch ist nach 24—48 Stunden die Reaktion beendet und die

vom Salmiak abgesaugte Flüssigkeit siedete zum bei weitem grössten Theil bei 255°. Sie ist Orthoameisensäurediamyläthyläther,



0.2409 g Substanz gaben 0.2806 g H_2O und 0.5887 g CO_2 .

	Gefunden	Berechnet
C	66.64	67.24 pCt.
H	12.94	12.06 »

Untersuchungen, ob die Phenole, wie es den Anschein hat, ebenfalls zur Entstehung von Orthoameisensäureäthern Veranlassung geben, sind im Gange.

Der salzsaure Formimidoäther reagirt anscheinend auch auf Aldehyde und auf Säureanhydride. Lässt man ihn mit Essigsäureanhydrid zusammenstehen, so verändern sich allmählich die prismatischen Krystalle, doch geht die Reaktion sehr langsam vor sich. Setzt man aber frisch geschmolzenes und gepulvertes Natriumacetat hinzu, um das Chlorhydrat zunächst in das Acetat umzuwandeln, so erwärmt sich auf Hinzufügen des Essigsäureanhydrids die Masse und muss, um spontane Zersetzungen zu vermeiden, gekühlt werden. Ueber die hierbei entstehenden Stoffe soll demnächst berichtet werden.

Durch Ammoniak werden alle Imidoäther nach mehr oder minder kurzer Zeit in die entsprechenden Amidine übergeführt. Es war demnach selbstverständlich, dass der Formimidoäther mit Ammoniak das Formamidin liefern würde.

Uebergiesst man den salzsauren Formimidoäther mit absolut alkoholischem Ammoniak, so erhält man unter Erwärmung zunächst grosse Mengen von Salmiak und freiem Formimidoäther. Nach und nach verschwindet jedoch der Bodensatz von Salmiak, und nach 24—48 Stunden ist je nach der Reinheit des Formimidoäthers der Salmiak mehr oder minder völlig verschwunden. Es bildet sich nämlich zuerst aus dem freien Imidoäther und dem überschüssigen Ammoniak freies Form-

amidin, $\text{CH} \begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$, welches als stärkere Base aus dem Chlorammo-

nium die Salzsäure aufnimmt und Ammoniak frei macht. Man braucht nur, wenn nöthig, die Flüssigkeit zu filtriren und einzudampfen, um reines, salzsaures Formamidin zu erhalten. In der Analyse sind folgende Zahlen erhalten worden:

0.2536 g Substanz gaben 0.1503 g H_2O und 0.1382 g CO_2 .

0.191 g Substanz erforderten bei der Titrirung 23.4 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Silberlösung, enthielten also 0.08307 g Cl.

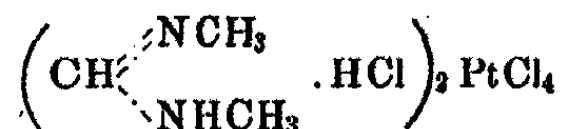
	Gefunden	Berechnet
C	14.86	14.90 pCt.
H	6.49	6.21 »
Cl	43.49	44.09 »

Das sehr zerfliessliche salzsaure Formamidin besitzt die von seinen früheren Beobachtern angegebenen Eigenschaften. Es dürfte die Methode, das Formamidin aus dem Formimidoäther darzustellen, unzweifelhaft die bequemste und rationellste sein, da die Ausbeuten vollständig quantitativ sind. Man braucht jedoch gar nicht reinen salzsauren Formimidoäther zur Bereitung von Formamidin zu verwenden. Der stark salmiakhaltige Aether giebt mit alkoholischem Ammoniak innerhalb 24 Stunden das Formamidinsalz, das seiner Leichtlöslichkeit in Alkohol und seiner Zerfliesslichkeit wegen vom vorhandenen Salmiak bequem befreit werden kann.

Wie Ammoniak wirken auch andere Basen auf den salzsauren Imidoäther. Bis jetzt ist die Einwirkung von Methylamin und Anilin untersucht worden, aber auch secundäre und sogar tertiäre Basen scheinen, soweit sich bis jetzt übersehen lässt, den Imidoäther zu verändern. Alle erwähnten Reaktionen müssen in der Kälte erfolgen, weil beim Erwärmen der Aether sich zersetzt. Das Methylamin liefert

hierbei anscheinend Dimethylformamidin, $\text{CH} \begin{matrix} \nearrow \text{NCH}_3 \\ \searrow \text{NHCH}_3 \end{matrix}$, dessen

salzsaures Salz etwas zerfliessliche grosse Blätter bildet und sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, kaum löslich in Aether ist. Da deshalb das Salz von zugleich vorhandenem Methylaminchlorhydrat nicht getrennt werden konnte, wurde das Platindoppelsalz dargestellt. Dasselbe ist leichter löslich als das Methylaminplatin Salz und bildet aus Wasser umkrystallisirt rothe, dicke, lanzettförmige Blätter, die von den kleinen gelben Blättchen des Methylamindoppelsalzes leicht unterschieden werden können. Der bis jetzt nur bestimmte Platingehalt wurde zu 34.6 pCt. gefunden, während der Formel



ein Gehalt von 35.1 pCt. Platin entspricht.

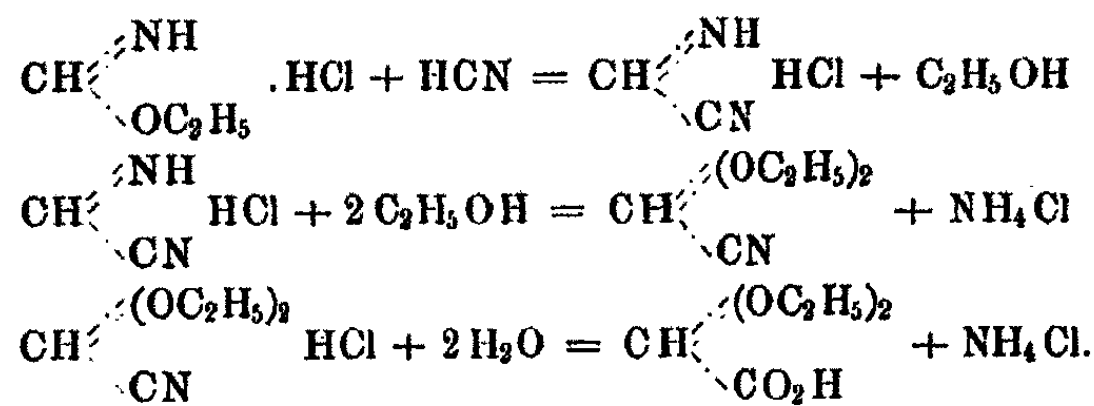
Das Anilin in ätherischer Lösung liefert mit salzsaurem Formimidoäther Salmiak und das bekannte Diphenylformamidin (Methenyl-

diphenyldiamin von Hofmann), $\text{CH} \begin{matrix} \nearrow \text{NC}_6\text{H}_5 \\ \searrow \text{NHC}_6\text{H}_5 \end{matrix}$, dessen Schmelzpunkt

von mir zu 140° gefunden worden ist (die verschiedenen Angaben lauten 136 — 139°). (Gefunden wurden 78.7 pCt. Kohlenstoff und

6.47 pCt. Wasserstoff, berechnet 79.6 pCt. Kohlenstoff und 6.1 pCt. Wasserstoff).

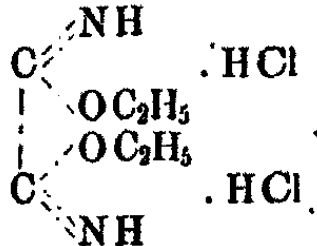
Aus dem Vorhergehenden erhellt, warum bei den Versuchen, die früher von mir und Hrn. Klein angestellt worden waren, kein Formimidoäther gewonnen werden konnte. Wir hatten damals, um die heftige Reaktion zu mässigen, wenn auch ohne Erfolg, einen grossen Ueberschuss von Alkohol angewendet. Dadurch wurde der Formimidoäther zum Theil in Orthoameisensäureäther verwandelt, welcher jedoch durch die Salzsäure wahrscheinlich weiter zersetzt wurde in Ameisensäureäther, Chloräthyl und Wasser. Die Entstehung des Diäthylglyoxylsäureäthers ist vielleicht veranlasst durch Ersetzung der Oxäthylgruppe durch Cyan, das seinerseits in Kohlensäure und Ammoniak übergeführt wurde, so dass eine grössere Zahl von Reaktionen auf einander folgten:



Dass unter den gegebenen Bedingungen sowohl der Aethyläther wie das Amid der Diäthylglyoxylsäure entstehen mussten, ist selbstverständlich. Ich hoffe, demnächst die Einwirkung von Blausäure in ätherischer Lösung auf den salzsauren Imidoäther studiren zu können.

Succinimidoäther.

Die Reaktion zwischen Nitrilen, Alkoholen und Salzsäure ist bereits früher auf ein zweiverthiges Nitril, auf das Cyan selbst, angewendet worden. Es wurde damals jedoch nur die Bildung des salzsauren Oximidoäthers,



constatirt und daraus der schön krystallisirende freie Oximidoäther, wenn auch unter grossem Aufwand an Material, dargestellt. Allein gerade die Einwirkung von Ammoniak und Aminbasen verspricht hier interessante Resultate zu geben, und es sind daher die Versuche mit Cyan wieder aufgenommen worden. Ueber die Oxamide und deren

Derivate kann ich jedoch erst später berichten, weil hier die Reaktionen weniger glatt verlaufen, viel amorphe, dunkelgefärbte Produkte entstehen und die entstehenden Substanzen schwer löslich sind und aus ihrer Lösung nicht durch Verdampfen, sondern durch Verdunstenlassen gewonnen werden müssen, da sie höhere Temperatur nicht vertragen.

Dagegen sind die Versuche mit Aethylencyanid schon etwas weiter vorgeschritten und sollen hier besprochen werden.

Das Aethylencyanid wurde in der Weise dargestellt, dass Aethylenbromid mit dem gleichen Gewicht gepulverten Cyankaliums (98 pCt.) und der vierfachen Menge 80procentigen Alkohols mehrere Stunden am Rückflusskühler erhitzt wurde, bis eine Probe mit Wasser versetzt keine Trübung von sich abscheidendem Aethylenbromid mehr gab. Dann wurde die von Bromkalium abgegossene Lösung mit $\frac{1}{5}$ Theil Cyankalium noch eine Stunde erhitzt, nach dem Erkalten filtrirt, das Filtrat durch Destillation im Wasserbad von der Hauptmenge Alkohol befreit, wieder erkalten gelassen, von dem ausgeschiedenen Niederschlag, der zum grossen Theil aus der gleich zu beschreibenden Verbindung bestand, filtrirt und nun das Filtrat im Vacuum fraktionirt destillirt. Zuerst geht hierbei Alkohol und Wasser, dann das Cyanid über, während ein Theil der Substanz augenscheinlich die im erwähnten Niederschlag befindliche Verbindung, sich zersetzt. Das Aethylencyanid siedet bei 20 mm Druck bei $158-160^{\circ}$, erstarrt schnell zu einer amorphen, durchsichtigen Masse und besitzt im Uebrigen die Eigenschaften, welche Nevole und Tscherniak angegeben haben.

Die Ausbeute an Aethylencyanid bleibt beträchtlich hinter der berechneten zurück. Ich habe einmal 20 pCt., ein anderes Mal, wo das Kochen des Aethylenbromids mit Cyankalium und Alkohol länger fortgesetzt wurde, kaum 10 pCt. Cyanid erhalten, während die Theorie 42.5 pCt. verspricht.

Der nach dem Concentriren der alkoholischen Lösung des Aethylencyanids erhaltene dunkelgefärbte Niederschlag wird durch Waschen mit etwas Wasser von Bromkalium und Cyankalium und färbenden Substanzen befreit und aus heissem Wasser umkrystallisirt. Er bildet alsdann grosse, glänzende, gelbe Prismen, die sich schon durch Kochen mit Wasser etwas zersetzen, ziemlich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich sind und beim Erhitzen ohne zu schmelzen sich braunschwarz färben. Nach der Analyse besitzt er die Zusammensetzung $C_4H_6N_2O$ und ist demnach wahrscheinlich Cyanpropion-

amid, $\begin{array}{l} CH_2 \cdot CN \\ | \\ CH_2 \cdot CONH_2 \end{array}$

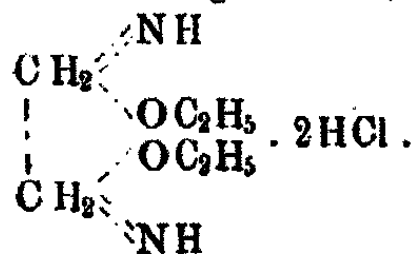
0.1394 g Substanz gaben 0.0794 g H_2O und 0.2484 g CO_2 .

0.2022 g » » 47.4 ccm N (Bar. = 754 mm, t = 8°).

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_6N_2O$
C	48.60	49.08 pCt.
H	6.33	6.12 »
N	28.09	28.57 »

Die Verbindung ist vorläufig nicht weiter untersucht worden.

Leitet man in Aethyleneyanid, zu welchem die berechnete Menge Alkohol hinzugefügt worden ist (wobei das Cyanid sich verflüssigt, aber nur zum kleineren Theil sich löst), unter starker Abkühlung Salzsäuregas, so tritt bald vollkommen klare Lösung ein, sobald aber die Flüssigkeit nahezu die theoretische Menge Salzsäuregas (4 Moleküle) aufgenommen hat, findet die Ausscheidung von salzsaurem Succinimidoäther trotz der äusseren Kühlung unter so starker Erhitzung statt, dass die Menge zum Theil verkohlt. Wenn man jedoch etwa die dreifache Menge absoluten Aethers zum Gemisch von Cyanid und Alkohol zusetzt, wobei das Cyanid fast vollständig in Form amorpher Kugeln sich abscheidet, so verläuft die Reaktion ganz glatt; zunächst löst sich beim Einleiten von Salzsäuregas das Cyanid allmählich völlig auf, man erhält eine farblose, klare Flüssigkeit, beim weiteren Einleiten scheidet sich jedoch am Boden des Gefässes ein Oel ab, das nach beendeter Einleiten in kurzer Zeit zu einer aus seidenglänzenden Nadeln bestehenden Krystallmasse erstarrt. Während der Krystallbildung kühlt man zweckmässig das Gefäss durch Eiswasser. Man trennt nach mehrstündigem Stehenlassen die Krystallmasse schnell vom Aether durch Filtration und bewahrt sie unter einer Glocke neben Paraffin, Schwefelsäure und Natriumhydrat auf. Wie die Analyse der Rohsubstanz ergeben hat, besitzen die Krystalle die Zusammensetzung



0.2038 g Substanz gaben 0.1364 g H_2O und 0.2885 g CO_2 .

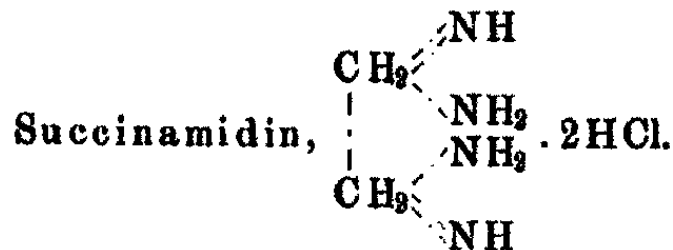
0.5833 g verbrauchten bei der Titration mit $\frac{1}{10}$ Normal-Silberlösung 48.2 ccm AgNO_3 .

	Gefunden	Berechnet
C	38.60	39.18 pCt.
H	7.43	7.35 »
Cl	29.3	29.0 »

Das Salz ist in Alkohol und Aether kaum löslich, wird durch Wasser sofort in Salmiak und Bernsteinsäureäther zersetzt, wird auch durch Hitze, wahrscheinlich in Succinamid und Chloräthyl (analog den anderen Imidoäthern) zerlegt und giebt mit starker Kalilauge zunächst den freien Imidoäther. Letzteren habe ich jedoch bis jetzt nicht zu

isoliren vermocht, da er in Wasser löslich ist, durch Aether nicht ausgeschüttelt werden kann und durch die alkalische Flüssigkeit schnell unter Ammoniakentwicklung zerstört wird.

Lässt man den salzsauren Succinimidäther mit wässrigem Ammoniak, worin er sich leicht löst, zusammen stehen, so scheiden sich innerhalb einiger Tage schöne Krystalle aus, die jedoch lediglich Succinamid sind. Es wurde von der Substanz nur der Stickstoff bestimmt, da es sich hierbei lediglich um das Amidin oder das Amid handelte. (Gefunden 24.34 pCt. N, berechnet für $C_2H_4 \cdot (CONH_2)_2$ 24.14 pCt.). Die Abwesenheit von Salzsäure wurde besonders constatirt. Wenn man dagegen den fein zerriebenen salzsauren Imidoäther mit absolut alkoholischem Ammoniak übergießt, so bleibt er ungelöst, nach mehrtägigem Stehen beobachtet man aber, dass der Bodensatz schwerer und besser krystallinisch geworden ist. Es wurde deshalb nach achttägigem Stehen die Krystallmasse von dem inzwischen ziemlich dunkel gefärbten ammoniakalischen Alkohol getrennt, gewaschen und analysirt. Die gefundenen Zahlen charakterisiren die Verbindung als salzsaures

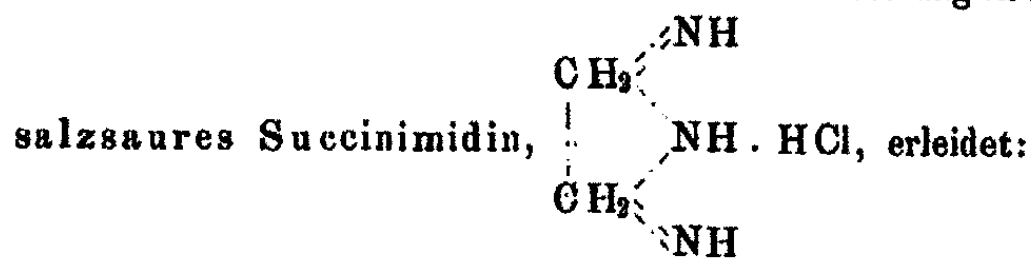


- 1) 0.3155 g Substanz gaben 0.2015 g H_2O und 0.2954 g CO_2 .
- 2) 0.1720 g Substanz gaben 44.7 ccm N (Barom. = 765 mm., $t = 10^0$).
- 3) 0.1628 g Substanz gaben 0.2367 g AgCl.
- 4) 0.3984 g Substanz gaben 0.5771 g AgCl.

	Gefunden		Berechnet
C	25.54	—	25.67 pCt.
H	7.06	—	6.42 »
N	30.5	—	29.95 »
Cl	35.93	35.81	37.66 »

Die Analysen 3 und 4 wurden aus anderem, nicht reinem Material ausgeführt, da die reine Substanz inzwischen aus Wasser umkrystallisirt und dadurch völlig verändert worden war.

Unter dem Mikroskop erscheint die Verbindung als aus kurzen, dicken Nadeln bestehend. Da sie sich leicht in Wasser löst, wurde sie, daraus umzukrystallisiren gesucht, es stellte sich jedoch sehr bald heraus, dass sie dadurch eine vollkommene Zersetzung in Salmiak und



Das salzsaure Succinimidin krystallisirt aus Wasser in langen farblosen, glänzenden Blättern, ist sehr leicht in Wasser, sehr wenig in Alkohol löslich und zersetzt sich ebenso wie das Amidin beim Erhitzen. Das lufttrockene hält hartnäckig Wasser zurück und muss anhaltend bei 80—100° getrocknet werden, um in der Analyse stimmende Zahlen zu liefern.

0.4591 g Substanz gaben 0.2604 g H₂O und 0.6001 g CO₂.

0.0912 g Substanz gaben 24 ccm N (Bar. = 667 mm, t = 11°).

0.1304 g Substanz gaben 0.1381 g AgCl.

	Gefunden	Berechnet
C	35.65	35.95 pCt.
H	6.30	5.99 »
N	31.67	31.45 »
Cl	26.19	26.59 »

Der leichte Uebergang des Succinamidins in das Imidin ist bemerkenswerth. Ich hoffe demnächst über die Fortsetzung dieser Untersuchung berichten zu können.

77. H. Roemer: Ueber 1, IV. Diorthonitroanthrachinon, 1, IV. Diorthoamidoanthrachinon und über eine neue Darstellungsweise des Anthrarufins.

[Vorgetragen in der Sitzung vom 12. Februar vom Verfasser.]

(Eingegangen am 17. Februar.)

1, IV. Diorthonitroanthrachinon.

Wenn man Anthrachinon in concentrirter Schwefelsäure löst und die zur Bildung einer Mononitroverbindung nöthige Menge Salpetersäure hinzufügt, so bilden sich, wie ich kürzlich gezeigt habe¹⁾, drei von einander verschiedene Verbindungen; die eine derselben habe ich als ein neues Mononitroanthrachinon erkannt und dasselbe unter dem Namen Orthonitroanthrachinon²⁾ beschrieben, da es durch Reduktion in eine Amidoverbindung übergeht, welche schliesslich Erythroxyanthrachinon liefert, wenn man die Amidogruppe durch die Hydroxylgruppe ersetzt. Das *o*-Nitroanthrachinon steht, seiner Löslichkeit in Alkohol nach, in der Mitte der drei eben erwähnten Verbindungen, und ich habe mich nun zuerst der Untersuchung der am schwersten löslichen zugewendet, in der Hoffnung, in ihr vielleicht das dem Amidoanthrachinon von v. Perger³⁾ entsprechende noch unbekannt Nitro-

¹⁾ Diese Berichte XV, 1786.

²⁾ Diese Berichte XV, 1786.

³⁾ Diese Berichte XV, 1566.

anthrachinon zu finden; in diesem müsste die Hydroxylgruppe in der Metastellung stehen und es müsste schliesslich in Oxyanthrachinon überzuführen sein. Böttger und Petersen¹⁾ behaupten zwar, dass das von ihnen entdeckte Nitroanthrachinon Monooxyanthrachinon liefert; allein diese Angabe ist anzuzweifeln, erstens weil der von ihnen als Monooxyanthrachinon hingestellte Körper um 100° tiefer als dieses schmilzt (nach ihren eigenen Angaben), und zweitens besonders deswegen, weil ihr Nitroanthrachinon bei der Reduktion nicht in das Amidoanthrachinon von v. Perger überzuführen ist und dieses, wie von mehreren Seiten bestätigt wurde, das Monooxyanthrachinon liefert, resp. diesem entspricht.

Die Darstellung der schwer löslichen Nitroverbindung geschah zunächst nach dem früher angegebenen Verfahren; das Einwirkungsprodukt der Salpetersäure auf in Schwefelsäure gelöstes Anthrachinon wurde so lange mit Alkohol ausgekocht, bis derselbe fast nichts mehr aufnahm, wozu eine sehr häufige Wiederholung dieser Operation nöthig ist. Es bleibt eine schwach gelb gefärbte Masse zurück, die nun mit Eisessig extrahirt wird. Die ersten Auskochungen geben noch un deutlich ausgebildete Krystalle, die folgenden jedoch schön gelbe Nadeln, deren Schmelzpunkt weit über 300° liegt. Zuweilen erhält man derbe, prismatische Krystalle, allein dieselben lassen sich in die Nadeln überführen und zeigen ganz dasselbe Verhalten wie die Ersteren. Auch in Eisessig ist die Verbindung sehr schwer löslich, aber man erhält sie durch Umkrystallisiren daraus ganz frei von *o*-Nitroanthrachinon. Ein besseres Lösungsmittel ist nur noch das Nitrobenzol, worin die Substanz beim Kochen leicht, in der Kälte schwer löslich ist, während das Orthonitroanthrachinon sich darin äusserst leicht auch bei gewöhnlicher Temperatur löst; man erhält sie je nach der Concentration in Nadeln oder derben, gelben Krystallen. Schliesslich wurde noch Xylol zum Umkrystallisiren angewendet; auch hierdurch änderten sich die Eigenschaften der Verbindung nicht im Geringsten, so dass sie als eine einheitliche Substanz angesehen werden musste.

Bei der Verbrennung wurden folgende Zahlen erhalten:

	Gefunden			Ber. für $C_{14}H_6(NO_2)_2O_2$
	I.	II.	III.	
C	56.88	56.04	—	56.37 pCt.
H	2.88	2.62	—	2.02 »
N	—	—	9.15	9.39 »

Es lag also eine Dinitroverbindung vor. Dass sie frei ist von Anthrachinon zeigte ausserdem noch ihr weiter unten zu besprechendes Verhalten gegen Reduktionsmittel.

¹⁾ Diese Berichte VI, 16. — Ann. Chem. Pharm. 166, 147.

Ihre Eigenschaften sind folgende:

Der Schmelzpunkt liegt oberhalb 300°. Es tritt beim Schmelzen keine Zersetzung ein, vielmehr erstarrt die Verbindung beim Erkalten zu Krystallen.

Sublimirt in federförmigen, hellgelben Krystallen.

In Wasser unlöslich.

In Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform fast unlöslich.

In Xylol schwer löslich. Krystallisirt daraus in gelben Nadeln.

In Eisessig sehr schwer löslich.

In kochendem Nitrobenzol leicht löslich.

In concentrirter Schwefelsäure sehr schwer löslich, mit gelber Farbe. Wird die Lösung bei mässiger Temperatur (ca. 100°) gesättigt, so krystallisiren beim Erkalten lange, gelbe Nadeln der unveränderten Substanz. Wird höher erhitzt, bis eine Gasentwicklung eintritt und dann die Lösung in Wasser gegossen, so entsteht ein tief purpurrother Niederschlag. Derselbe stellt einen hübschen Farbstoff dar, der sich in Alkalien mit violetter, dem Alizarin ähnlicher Farbe löst. Von Aether wird er mit Purpurfarbe gelöst; die Lösung fluorescirt.¹⁾

Mit Anilin gekocht entsteht eine purpurfarbene Lösung; wird das überschüssige Anilin durch Salzsäure fortgenommen, so bleibt ein in Alkohol mit Purpurfarbe löslicher Rückstand. Aus Alkohol krystallisiren tief-rothe, fast schwarze Nadelchen.

Wird von kochender Kalilauge nicht angegriffen.

Verhalten gegen Reduktionsmittel siehe unten.

Bis jetzt sind zwei Dinitroanthrachinone bekannt. Das eine wurde von Fritzsche durch Kochen von Anthracen mit Salpetersäure erhalten und Reaktiv²⁾ genannt; es ist dann später von Anderson³⁾ und besonders E. Schmidt⁴⁾ eingehender untersucht worden, und wird als β -Binitroanthrachinon bezeichnet. Es schmilzt schon bei 280°, ist weit leichter löslicher, als das oben beschriebene, und zeigt auch sonst ein ganz abweichendes Verhalten, was noch besonders in der entsprechenden Amidoverbindung hervortritt. — Das andere, α -Dinitroanthrachinon genannt, wurde zuerst von Böttger und Petersen⁵⁾ dargestellt, indem sie Anthrachinon mit rauchender Salpetersäure mit oder ohne Zusatz von Schwefelsäure längere Zeit kochten. Der Schmelz-

¹⁾ Ich werde denselben nicht näher untersuchen.

²⁾ Zeitschr. f. Chem. 1869, 114.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 122, 302.

⁴⁾ Journ. pr. Chem. 9, 266.

⁵⁾ Ann. Chem. Pharm. 160, 147.

punkt liegt noch tiefer, als derjenige der β -Verbindung, nämlich 256—260°, während meine Nitroverbindung noch nicht bei 300° schmilzt; auch soll es sich — wenn auch schwer — in Chloroform lösen. Schon diese beiden Angaben genügen, um zu zeigen, dass die beiden Körper total von einander verschieden sind und gar nicht mit einander verwechselt werden können. Dies zeigt sich ebenfalls noch bei den entsprechenden Diamidoverbindungen. Es ist daher das oben beschriebene Dinitroderivat des Anthrachinons ein neues, und ich bezeichne dasselbe als 1, IV. Diorthonitroanthrachinon aus weiter unten zu entwickelnden Gründen.

Bei der Darstellung der Dinitroverbindung war anfänglich immer nur die zur Bildung einer Mononitroverbindung nöthige Menge Salpetersäure angewendet worden, es musste sich also in dem Rohprodukt noch unverändertes Anthrachinon finden. Dies ist in der That der Fall, es findet sich in dem am leichtesten löslichen Theil, da es noch leichter löslich ist, als das Orthonitroanthrachinon. Damit war dem auch die Methode gegeben, die Verbindung in grösseren Mengen darzustellen. Wendet man auf 10 g in Schwefelsäure gelöstes Anthrachinon statt wie früher 4.5 g jetzt 10 g Salpetersäure, vom specifischen Gewichte 1.48 an, und verfährt sonst wie früher, so bildet sich die neue Verbindung fast ausschliesslich; 5—6 Ausköchungen mit grösseren Mengen Alkohol genügen, um die Beimengungen nahezu vollständig zu entfernen. Man erkennt den Punkt, wann dies der Fall ist, am Besten, indem man eine Probe des Rückstandes mit einer Lösung von Zinnoxidkalki übergiesst; tritt nach einigem Stehen eine rein blaue Lösung auf, so ist kein Orthonitroanthrachinon mehr vorhanden, denn dieses giebt unter gleichen Umständen eine grüne Lösung. Hat man also ein Gemenge von Monoortho- und Diorthonitroanthrachinon, so entsteht beim Uebergiessen mit Zinnoxidkalki zunächst eine grüne Lösung, aus der sich bald rothe Krystalle von Monoorthoamidoanthrachinon abscheiden; nachher wird die Lösung blau und es wird demnach die Dinitroverbindung schwieriger reducirt, als die Mononitroverbindung.

1, IV. Diorthoamidoanthrachinon.

Um zu erfahren, ob die eben beschriebene Dinitroverbindung eine einheitliche Diamidoverbindung liefert, ob dieselbe Eigenschaften besitzt, die so vollständig verschieden sind von dem α -Diamidoanthrachinon von Böttger und Petersen und von dem β -Diamidoanthrachinon von Fritzsche und Schmidt, wie dies bei den entsprechenden Nitroverbindungen der Fall ist, und schliesslich, um zu einem reaktionsfähigeren Disubstitutionsprodukt des Anthrachinons zu gelangen, wurde die Dinitroverbindung der Reduktion unterworfen. Wie für die Dar-

stellung des Orthoamidoanthrachinons erwies sich auch hier die Anwendung des Zinnoxidkalis am vortheilhaftesten. Wird es der fein zertheilten in Wasser suspendirten Dinitroverbindung zugesetzt, so entsteht zunächst eine rein tiefblaue Lösung, die an der Luft viel beständiger ist, als dies sonst bei ähnlichen Lösungen von Derivaten des Anthrachinons der Fall ist. Salzsäure fällt aus ihr einen purpurrothen Niederschlag, der sich in Alkalien wieder mit blauer Farbe vollständig löst, von den verschiedenen Lösungsmitteln aber sehr schwer aufgenommen wird; ich habe diese Verbindung noch nicht näher untersucht. Wird aber die blaue Lösung besonders unter Zusatz von mehr Zinnoxidkali länger erwärmt, so geseht sie plötzlich zu einem Brei tief purpurrother Nadeln und die Flüssigkeit ist nur sehr schwach purpurroth gefärbt. Die Nadeln lösen sich vollständig auch in kalter Salzsäure und damit ist erwiesen, dass die angewandte Dinitroverbindung frei von Anthrachinon war. Setzt man zu der heissen Lösung in Salzsäure-Wasser bis zur beginnenden Trübung, so scheiden sich beim Erkalten lebhaft glänzende tief rothe Nadeln aus. Sie verändern ihre Eigenschaften nicht, wenn sie aus Alkohol und Eisessig wiederholt umkrystallisirt werden, stellen mithin eine einheitliche Substanz dar und gaben bei der Analyse Werthe, die ein Diamidoanthrachinon verlangt:

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_8(NH_2)_2O_2$
C	69.88	70.59 pCt.
H	4.23	4.20 »

Die Eigenschaften sind folgende:

Schmelzpunkt über 300° .

Sublimirt in prachtvollen metallglänzenden tief rothen Nadeln. In Wasser sehr wenig löslich mit gelbrother Farbe.

In Alkohol ziemlich schwer löslich mit gelbrother Farbe. Es krystallisiren daraus tiefrothe glänzende Nadeln.

In Aether, Aceton, Benzol, Chloroform ziemlich schwer löslich mit rothgelber Farbe.

In concentrirter Salzsäure fast farblos löslich. Beim Erkalten fällt ein weisses krystallisirtes Salz. In verdünnterer Salzsäure mit rother Farbe löslich. Es krystallisirt die freie Amidoverbindung. In concentrirter Schwefelsäure ebenso: Die Lösung verändert sich auch nicht bei mässigem Erhitzen.

Wird auch von concentrirter kochender Kalilauge nicht angegriffen. Die Kalischmelze giebt einen Farbstoff, der vom Alizarin verschieden ist.

Vergleicht man diese Eigenschaften mit denen der drei bis jetzt bekannten Diamidoanthrachinone, so finden sich folgende besonders scharfe Unterschiede.

1. Das Diamidoanthrachinon von Böttger und Petersen¹⁾ schmilzt schon bei 236°. Ferner soll es sich nicht mit Säuren verbinden, und durch die Kalischmelze Alizarin liefern.

2. Das β -Diamidoanthrachinon von E. Schmidt²⁾ dargestellt, löst sich reichlich in Alkohol und Aether; sonst sind die Eigenschaften ähnlich, aber schon seine Abstammung von dem Reaktiv Fritzsche's spricht gegen die Identität mit obiger Amidoverbindung.

3. Das Orthodiamidoanthrachinon von v. Perger³⁾, erhalten durch Einwirkung von Ammoniak auf Alizarin, löst sich in Alkohol mit blauer Farbe, und spaltet beim Kochen mit Alkalien Ammoniak ab.

Diese Angaben genügen schon, um zu zeigen, dass das Reduktionsprodukt des Diorthonitroanthrachinons mit keinem der drei bekannten Diamidoanthrachinone identisch ist, sondern ein neues darstellt, welches ich Diorthoamidoanthrachinon nenne.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Diorthoamidoanthrachinon.

Dieselbe wurde untersucht, um festzustellen, ob sich dabei eine wirkliche Acetylverbindung oder eine Anhydrobase bildet; im letzteren Falle wäre dann die Orthostellung der beiden Amidogruppen erwiesen. Die Verbindung wurde dargestellt durch Kochen eines Gemisches der Amidoverbindung und Natriumacetat mit Essigsäureanhydrid. Es entsteht zunächst eine rothe Lösung, die aber bald in eine gelbe übergeht, wobei sich rothgelbe glänzende prismatische Krystalle abscheiden. Dieselben sind sehr leicht löslich in Alkohol und Aether mit gelber Farbe, leicht löslich in Eisessig und krystallisiren daraus in rothgelben Nadeln.

Die Verbindung, auch die frisch gefällte ist vollständig unlöslich in kalter Salzsäure und dadurch ist bewiesen, dass sie keine unveränderte Amidoverbindung mehr enthält. Beim Kochen mit Salzsäure jedoch findet Spaltung statt, es tritt vollständige Lösung ein, aus welcher Ammoniak die freie Base herausfällt. Gegen kochendes Alkali ist das Acetylderivat sehr beständig. Die Analyse gab folgende Zahlen, welche die Bildung einer Diacetylverbindung bewiesen, die eine Anhydrobase ausschlossen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_6O_2 \cdot \begin{matrix} NHC_2H_5O \\ NHC_2H_5O \end{matrix}$
C	67.07	67.08 pCt.
H	4.47	4.35 »

¹⁾ Annalen 160, 150.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 9, 266.

³⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 18, 133.

Versuche zur Aufklärung der Constitution des neuen
Dinitro- resp. Diamidoanthrachinons.

Gelang es, das Dinitroanthrachinon mit dem Orthomononitroanthrachinon in Beziehung zu setzen, d. h. Eines aus dem Anderen darzustellen, so war damit die Stellung wenigstens einer der beiden Nitrogruppen gegeben; diese Ueberführung lässt sich in der That ausführen. Löst man Orthonitroanthrachinon in concentrirter Schwefelsäure, worin es gerade nicht schwer löslich ist, und fügt die zur Bildung einer Dinitroverbindung nöthige Menge Salpetersäure (specifisches Gewicht 1.48) hinzu, so scheiden sich alsbald gelbe, derbe prismatische Krystalle aus. Dieselben geben mit Zinnoxidkalilösung übergossen keine grün gefärbte Lösung mehr, sondern eine blaue, sie lösen sich schwer in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, kurzum ihre Eigenschaften sind völlig identisch mit denen der neuen Dinitroverbindung. In dieser nimmt also eine Nitrogruppe die Orthostellung ein. Da nun wie oben gezeigt, die entsprechende Diamidoverbindung ein Diacetylderivat liefert, so ist der Fall ausgeschlossen, dass die beiden Amido- resp. Nitrogruppen die Stellung 1.2 einnehmen, was übrigens schon daraus hervorgeht, dass diese Diamidoverbindung nicht identisch ist mit der von v. Perger unter dem Namen Orthodiamidoanthrachinon beschriebenen. Allein es sind der Theorie nach 10 Dinitro- resp. Diamidoanthrachinone möglich, von keinem der Ersteren, und nur von einem der Letzteren ist die Constitution bekannt; der einfachste, ja vielleicht einzige Weg hier die Stellung der Nitro- resp. Amidogruppen aufzuklären, schien nun der zu sein, die Amidoverbindung in eine Dioxyverbindung überzuführen. Von diesen sind 9 der 10 theoretisch möglichen bekannt, die Constitution von 5 derselben ist noch unbekannt, von 4 derselben kennt man sie. Das Experiment hat nun gezeigt, dass das neue Diamidoanthrachinon in ein Dioxyanthrachinon überzuführen ist, welches zu der letzten Klasse gehört.

Ueberführung des Diorthoamidoanthrachinons
in Anthrarufin.

Bei den ersten Versuchen, zu einem Dioxyanthrachinon zu gelangen war die Ausbeute an in Kalilauge löslicher Verbindung eine sehr geringe, es überwog die darin unlösliche ganz bedeutend. Erst nach vielen Versuchen hat sich folgendes Verfahren als dasjenige erwiesen, welches eine glatte Reaktion liefert. Die Diamidoverbindung wird in überschüssiger, concentrirter Schwefelsäure gelöst (bei Anwendung von wenig Schwefelsäure oder Salzsäure gelingt die Reaktion nicht), dann wird Wasser hinzugefügt, bis ein rother Brei der wieder ausgeschiedenen, freien Amidoverbindung entsteht; dazu ist circa das zwei- bis

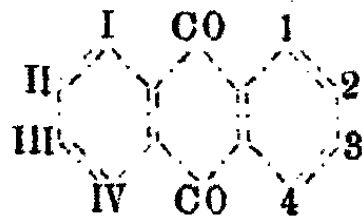
dreifache Volumen der Schwefelsäure an Wasser nöthig. Nach dem Abkühlen wird Kaliumnitrit hinzugegeben bis eine klare, gelbe Lösung entsteht und der Geruch der salpetrigen Säure auftritt. Man lässt kurze Zeit stehen, verdünnt mit Wasser und kocht, wobei bald unter Gasentwicklung die Abscheidung dunkelgelber Flocken beginnt. Wenn sich dieselben nicht mehr vermehren, ist die Umsetzung beendet, allein dazu ist ein stundenlanges Kochen nöthig. Die gelbe Verbindung löst sich fast vollständig in Kalilauge mit rothgelber Farbe, nur Spuren eines braunen Körpers bleiben zurück. Zur weiteren Reinigung wurde die aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure gefällte Verbindung mit Barytwasser gekocht; es bildet sich ein carmoisinrother, unlöslicher Lack, das Filtrat ist nur ganz schwach purpurroth gefärbt. Der Barytlack, durch Salzsäure zersetzt, liefert jetzt ein rein orange-gelbes, krystallinisches Produkt, welches in Alkohol sehr schwer löslich ist, aus Eisessig aber in glänzenden, rothgelben Krystallen erhalten wird, die eine eigenthümlich sägeförmige Gestalt besitzen. Aus concentrirter Lösung werden beim schnellen Abkühlen zuweilen lange, tiefgelbe Nadeln erhalten, die jedoch in die andere Form leicht überzuführen sind. Schloss die Farbe der Lösung in Alkali das Vorliegen von Alizarin und Chinizarin, die Bildung eines carmoisinrothen, unlöslichen Lackes, die des Purpuroxanthins, des Metabenzbioxyanthrachinons, der Anthra- und Isoanthraflavinsäure, sowie der Frangulinsäure aus, so genügte indessen schon eine Reaction, um von der Verbindung vermuthen zu lassen, dass sie Anthrarufin sei. Sie giebt nämlich wie dieses mit concentrirter Schwefelsäure eine prachtvolle, in verdünnten Lösungen carmoisinrothe, in concentrirten kirschrothe Färbung mit kermesfarbener Fluorescenz. Die Lösung zeigt zwei äusserst charakteristische Absorptionsbänder, die in einer Verdünnung von 1:10000000 noch sichtbar sind. Ferner stimmen auch alle übrigen bekannten Reactionen des Anthrarufins, Schmelzpunkt u. s. w., mit denen des aus dem Diorthoamidoanthrachinon erhaltenen Körpers so scharf überein, dass hier eine Analyse nicht nöthig erschien.

Das Anthrarufin wurde von Schunck und mir¹⁾ durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Methoxybenzoesäure zuerst dargestellt und es müssen demnach in ihm die beiden Hydroxylgruppen auf die beiden Benzolkerne vertheilt sein. Es konnten ferner danach die beiden Hydroxylgruppen nur die Stellungen 1, III, 2, III oder 1, IV einnehmen. Liebermann und Dehnst²⁾ haben dann nachgewiesen, dass sich Salicylsäure und Methoxybenzoesäure bilden, wenn Anthrarufin mit Kali bei nicht zu hoher Temperatur geschmolzen wird, und

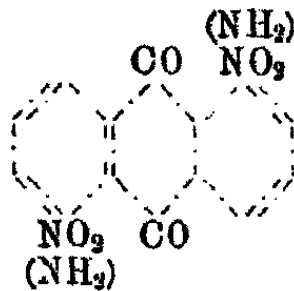
¹⁾ Diese Berichte XI, 1176.

²⁾ Diese Berichte XII, 1289.

haben dadurch die Constitution zu I, IV festgesetzt, wenn man folgende Bezeichnungsweise anwendet:



Aus der glatten Ueberführung des neuen Dinitro- resp. Diamido-anthrachinons in Anthrarufin folgt also, dass die Constitution der Ersteren die folgende ist:



Es tritt also bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Anthrachinon unter den eingangs angegebenen Bedingungen je eine Nitrogruppe in jeden Benzolkern; dasselbe ist bei der Einwirkung der Schwefelsäure der Fall, jedoch mit dem Unterschiede, dass die Stellung, welche die beiden Nitrogruppen einnehmen, eine andere ist als die, welche die Sulfogruppen besetzen, denn aus den beiden Bisulfosäuren des Anthrachinons bilden sich bei Einwirkung von Kali Anthraflavinsäure und Isoanthraflavinsäure, zwei Bioxyanthrachinone, deren Constitution man noch nicht kennt.

Das Anthrarufin ist bis jetzt immer nur in nicht sehr grossen Mengen erhalten worden. Die Methode von Schunck und mir ist einfach, liefert aber nur 2 pCt. der angewandten Methoxybenzoesäure, die von Liebermann und Boeck¹⁾ angegebene Methode ist nicht so einfach und giebt ebenfalls keine zufriedenstellende, wenn auch bessere Ausbeute. Das eben angegebene Verfahren dürfte das einfachste und ergiebigste sein und sich zur Darstellung grösserer Mengen allein eignen. Man braucht nämlich nicht von absolut reinem Diorthonitroanthrachinon auszugehen, was ja immerhin schwer in grösseren Quantitäten zu erhalten ist, sondern man geht von einem Produkt aus, dem noch kleine Mengen Orthonitroanthrachinon beigemischt sind, wie man es erhält, wenn man die rohe Dinitroverbindung einige Male mit Alkohol ausgekocht hat. Es bildet sich dann bei der Diazotirung und darauf folgendem Kochen mit Wasser neben

¹⁾ Diese Berichte XI, 1616.

dem Anthrarufin das Erythrooxychinon, welches aber von ersterem leicht durch Auskochen mit Barytwasser getrennt werden kann.

Es wird mir dadurch Gelegenheit geboten, das Anthrarufin einmal eingehender zu untersuchen, ebenso wie das Oxyanthrarufin, diesen schönen, dem Alizarin ähnlichen Farbstoff.

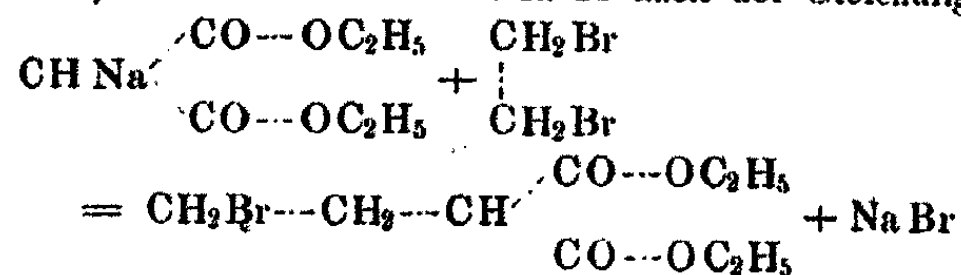
Berlin, Organisches Laboratorium der technischen Hochschule.

78. Rud. Fittig u. Friedr. Roeder: Ueber eine neue mit der Itaconsäure isomere ungesättigte Säure.

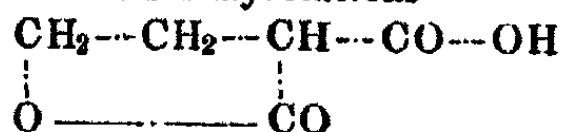
(Eingegangen am 16. Februar.)

In dem soeben ausgegebenen 2. Heft dieser Berichte kündigt Hr. W. H. Perkin jr. unter anderen auch Versuche über die Einwirkung von Aethylenbromid auf Malonsäureäther an. Mit dieser Reaktion haben wir uns seit einiger Zeit beschäftigt und obwohl der von uns verfolgte Gedankengang ein ganz anderer zu sein scheint als der von Perkin, und unsere Versuche deshalb auch vielleicht gar nicht mit den seinigen collidiren werden, wollen wir doch kurz die von uns erhaltenen Resultate mittheilen.

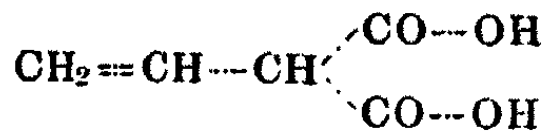
Um eine allgemein anwendbare Methode zur Gewinnung von Lactonsäuren und Lactonen von gegebener Constitution zu erlangen, liessen wir zunächst Aethylenbromid (1 Mol.) auf Natriummalonsäureäther (1 Mol.) einwirken. Wir hofften so nach der Gleichung



einen gebromten Aethylmalonsäureäther und aus diesem bei der Verseifung die Carbonsäure des Butyrolactons



zu erhalten. Die Reaktion verläuft leicht und ziemlich glatt und es entsteht in der That eine sehr schön krystallisirende, bei 139° schmelzende Säure von der Zusammensetzung $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4$, aber diese ist, wie die genaue Untersuchung ihrer Salze etc. erwies, nicht die obige Lactonsäure, sondern die damit isomerische ungesättigte zweibasische Säure



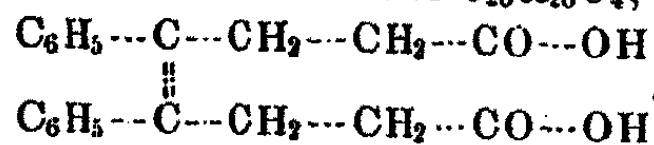
Sie vereinigt sich leicht mit Bromwasserstoff zu einer bei 116° schmelzenden Bromäthylmalonsäure und zersetzt sich, wenn sie etwas über ihren Schmelzpunkt erhitzt wird, in Kohlensäure, eine leicht flüchtige Säure (Isocrotonsäure?) und eine neutrale Verbindung, die mit Barytwasser ein sehr leicht lösliches Barymsalz giebt und sehr wahrscheinlich Butyrolacton ist.

Wir werden über diese und andere Derivate der Säure demnächst ausführliche Mittheilungen in Liebig's Annalen machen.

79. Rud. Fittig: Notiz über die Umwandlung ungesättigter Säuren in die isomeren Lactone.

(Eingegangen am 16. Februar.)

Nach Versuchen, welche in der letzten Zeit von mehreren meiner Schüler und mir ausgeführt sind, erfolgt diese Umwandlung in den meisten Fällen ganz glatt, wenn man die ungesättigte Säure ganz kurze Zeit mit verdünnter Schwefelsäure (gleiche Vol. conc. Schwefelsäure und Wasser) erwärmt. Die Isophenylcrotonsäure ist so glatt in das Phenylbutyrolacton, die Hydrosorbinsäure in das Caprolacton, die Teraconsäure in Terebinsäure umgewandelt worden. Bei längerem Kochen mit der verdünnten Säure aber erleiden die Lactone eine weitere Veränderung und gehen in Säuren von gleicher Zusammensetzung aber höherem Molekulargewicht über. So liefert z. B. nach den Versuchen von H. Erdmann das Phenylbutyrolacton eine sehr schön krystallisirende zweibasische Säure $C_{20}H_{20}O_4$, vielleicht



Das Isocaprolacton geht unter den gleichen Verhältnissen in eine in Wasser sehr leicht lösliche Säure über.

80. Rud. Fittig: Notiz über das Verhalten der Lactone gegen Wasser.

(Eingegangen am 16. Februar.)

Wie mir neuere Versuche gezeigt haben, ist der Unterschied zwischen den von mir als Delta-Lactone bezeichneten Verbindungen und den eigentlichen Lactonen nicht ganz so gross, wie ich früher glaubte. Auch die eigentlichen Lactone geben, wenn sie in sehr verdünnter Lösung stundenlang am Rückflusskühler gekocht werden, eine

sauer reagirende Flüssigkeit, indem, wie die genaue Untersuchung gezeigt hat, ein Theil des Lactons in die entsprechende γ -Oxysäure übergeht. Da aber andererseits diese Oxysäuren beim Kochen mit Wasser in die Lactone übergehen, so tritt sehr bald ein Gleichgewichtszustand ein, die Säurebildung hört auf und beginnt erst wieder, wenn die bereits gebildete freie Säure durch Neutralisation von dem Zerfall geschützt wird.

Nach unseren bisherigen Versuchen ist die Menge von Säure, welche sich nach mehrstündigem Kochen bildet, immer eine sehr kleine, sie scheint unter sonst gleichen Verhältnissen wesentlich abzuhängen von der Zusammensetzung des Lactons, so zwar, dass bis zum Eintritt des Gleichgewichtszustandes sich um so mehr Säure bildet, je weniger Kohlenstoffatome das Molekül des Lactons enthält und je einfacher diese mit einander verbunden sind. So giebt z. B. das Butyrolacton unter den gleichen Versuchsbedingungen eine erheblich grössere Menge von Oxysäure als das Isocapro lacton.

Die Gegenwart einer kleinen Menge Salzsäure scheint die Umwandlung der Lactone in die Oxysäuren beim Kochen mit Wasser ganz zu verhindern.

Strassburg, den 15. Februar 1883.

81. F. Kalckhoff: Zur Kenntniss der Amidophenole.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DXIII.]

(Eingegangen am 14. Februar.)

Von hydroxylirten Harnstoffen der aromatischen Reihe ist bis jetzt nur der δ -Oxyphenylthioharnstoff (Schmp. 164°) bekannt. Bendix¹⁾ stellte denselben durch Erhitzen gleicher Theile *o*-Amidophenolchlorhydrat und Kaliumthiocyanat dar. Bei dem Versuche, diesen Thioharnstoff durch Entschwefeln in den entsprechenden Oxyharnstoff überzuführen, erhielt er jedoch einen Körper von der Zusammensetzung $C_7H_6N_2O$, den er als einen Phenylharnstoff ansprach, indem er aus der Unlöslichkeit desselben in Alkalien auf die Abwesenheit der Hydroxylgruppe schloss.

Ich versuchte nun, zu dem *o*-Oxyphenylcarbamid durch Einwirkung von Kaliumcyanat auf salzsaures *o*-Amidophenol zu gelangen. Zu dem Ende wurden 3 Theile *o*-Amidophenolchlorhydrat und 2 Theile Kaliumcyanat mit wenig Wasser übergossen, der entstandene Niederschlag abfiltrirt und nach Zusatz von einigen Tropfen Wasser über

¹⁾ Diese Berichte XI, 2262.

einer ganz kleinen Flamme kurze Zeit erhitzt, bis eine Probe der Masse beim Erkalten erstarrte. Das Reaktionsprodukt wurde mit möglichst wenig Wasser ausgekocht, und der beim Erkalten auskrystallisirende Harnstoff mehrmals unter Zuhilfenahme von Thierkohle umkrystallisirt. Da es aber auf diese Weise nicht gelang, den Körper farblos zu erhalten, wurde seine Lösung in warmem Wasser mit ein paar Tropfen Zinnchlorür versetzt, mit Schwefelwasserstoff gefällt und das farblose Filtrat unter der Luftpumpe verdunstet, wobei eine fast farblose Krystallisation resultirte, welche mit etwas alkalihaltigem Wasser-gewaschen und bei 100° getrocknet wurde. Die Analyse zeigte, dass der erwartete Körper $\text{CO} \begin{matrix} \text{NH} \\ \text{NH}_2 \end{matrix} \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})$ vorlag:

	Berechnet	Gefunden
C	55.26	55.06 pCt.
H	5.26	5.37 »

Der *o*-Oxyphenylharnstoff bildet weisse, zugespitzte, kurze Prismen, welche bei 154° unter Zersetzung schmelzen. In feuchtem Zustande und in wässriger Lösung zersetzt er sich bald unter Verharzung. Er löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Aether, Alkalien und Säuren; ein Platindoppelsalz, entsprechend dem von Bendix¹⁾ aus dem Thioharnstoff erhaltenen, konnte ich nicht darstellen, da durch die oxydirende Wirkung des Platinchlorids alsbald Zersetzung eintritt.

Demnächst stellte ich den *p*-Oxyphenylthioharnstoff dar, indem ich eine Lösung von gleichen Theilen *p*-Amidophenolchlorhydrat und Kaliumthiocyanat auf dem Wasserbade bis zur Trockne eindampfte. Der Harnstoff bleibt beim Auswaschen der unorganischen Salze mit wenig Wasser zurück und wird aus Wasser oder Alkohol umkrystallisirt. Aus siedendem absolutem Alkohol krystallisirt er in prachtvollen, glasglänzenden, röthlichen Tafeln. Er verbrennt ziemlich schwierig; es wurde jedesmal Ausscheidung von Kohle beobachtet, und demgemäss der Kohlenstoffgehalt etwas zu niedrig gefunden:

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	49.95	48.95	49.09	— pCt.
H	4.77	4.75	4.95	— »
S	19.06	—	—	18.95 »

Der *p*-Oxyphenylthioharnstoff schmilzt unter lebhafter Zersetzung und Gasentwicklung bei 214°. Kaltes Wasser löst ihn so gut wie gar nicht, kalter Alkohol wenig, dagegen nehmen beide Lösungsmittel beim Sieden ziemliche Mengen auf; auch in Alkalien und concentrirten Säuren ist er leicht löslich. Wie der Thioharnstoff der Orthoreihe giebt er ein Platindoppelsalz in gelben, mikroskopischen Krystallen.

¹⁾ a. a. O.

Auch dieser Thioharnstoff lässt sich durch Entschwefeln nicht in den entsprechenden Oxyharnstoff überführen: beim Behandeln der alkoholischen Lösung mit Quecksilberoxyd entstehen dunkle, amorphe Produkte, welche sich in Alkalien und Säuren lösen. Auf die Untersuchung derselben wurde einstweilen verzichtet.

Beim Erhitzen des *o*- oder *p*-Oxyphenylthiocarbamids mit Anilin tritt Zersetzung ein. Es wurde das Auftreten von Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Amidophenol und Thiocarbanilid beobachtet. Längeres Erhitzen bewirkt Verharzung der Masse.

Zur Darstellung des *p*-Oxyphenylcarbamins mischte ich concentrirte Lösungen von farblosem *p*-Amidophenolchlorhydrat und Kaliumcyanat im berechneten Verhältniss. Nach kurzer Zeit geseht die Lösung zu einem Krystallbrei von sternförmig vereinigten Nadeln. Diese wurden abfiltrirt und einmal aus wenig siedendem Wasser umkrystallisirt, wobei der Schmelzpunkt sich nicht mehr änderte. Bei raschem Erkalten erhielt ich statt der Nadeln kleine Tafeln. Die Analyse bestätigte die Bildung des erwarteten Harnstoffs:

	Berechnet	Gefunden
C	55.26	55.85 pCt.
H	5.26	5.33 »

Der *p*-Oxyphenylharnstoff schmilzt bei 168° unter Zersetzung. Er löst sich in Wasser, Alkohol, Alkalien, Säuren und verhält sich gegen Platinchlorid wie der entsprechende Harnstoff der Orthoreihe.

Um zu disubstituirten Harnstoffen zu gelangen, liess ich Phenylsenföhl auf Amidophenol einwirken. Zur Darstellung des Mono-*p*-oxythiocarbamilids $\text{CS} \begin{matrix} \text{NHC}_6\text{H}_4(\text{OH}) \\ \text{NHC}_6\text{H}_5 \end{matrix}$ wurden molekulare Mengen von salzsaurem *p*-Amidophenol, Natriumhydrat und Phenylsenföhl in alkoholischer Lösung kurze Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, vom gebildeten Natriumchlorid abfiltrirt, der Harnstoff durch Wasserzusatz gefällt und durch Umkrystallisiren gereinigt:

	Berechnet	Gefunden
C	63.89	63.49 pCt.
H	4.93	5.11 »
S	13.13	13.44 »

Das *p*-Oxythiocarbamilid schmilzt bei 162°, ist leicht löslich in Alkohol, Alkalien, concentrirter Schwefelsäure, schwerer in Aether, Benzol, kaum in Wasser und verdünnten Säuren. Der Versuch, die Hydroxylgruppe zu alkyliren, führte bisher nicht zu individualisirten Produkten.

Demnächst gedenke ich die entsprechenden Verbindungen der Meta-reihe, sowie die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf die freien Amidophenole zu studiren.

Referate.

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Studien zur chemischen Dynamik; I. Einwirkung der Säuren auf Acetamid von W. Ostwald (*Journ. pr. Chem. N. F.* 27, 1; vgl. die vorläufige Mitteilung über denselben Gegenstand; diese Berichte XVI, 77). Verfasser hat die Geschwindigkeit untersucht, mit welcher sich die Umwandlung des Acetamids in Ammoniumsalz bei Gegenwart verschiedener Säuren vollzieht. Die Beobachtungen wurden bei 65° und bei 100° angestellt. Die Umwandlung fand in wässriger Lösung statt, deren Gehalt so gewählt wurde, dass dasselbe Volum der Lösung bei allen Versuchen die gleiche Menge Acetamid und eine äquivalente Menge der betreffenden Säure enthielt. Verschiedene Proben derselben Mischung wurden während angemessener Zeiten auf die Versuchstemperatur erhitzt, darnach rasch abgekühlt und auf die Menge des gebildeten Ammoniaks untersucht. Näheres bezüglich der analytischen Methode muss im Original nachgesehen werden (vergl. diese Berichte XVI, 77). Die Umsetzung beginnt in allen Fällen mit relativ grosser Geschwindigkeit, die sich während des Fortschreitens der Reaktion stetig vermindert. Für gleiche Zeiten ist jedoch der Betrag der Umsetzung sehr verschieden, je nach der Natur der angewendeten Säure. Die Umsetzung erfolgt um so rascher, je stärker die Säure ist. Ein Bild der beobachteten Unterschiede giebt in der unten folgenden Tabelle die mit T überschriebene zweite Spalte, welche die Zeiten enthält, die verfließen müssen, bis die Hälfte des Acetamids umgewandelt ist, bei Gegenwart der in der ersten Spalte genannten Säuren. — Das Acetamid verwandelt sich in Ammoniumsalz einfach durch Aufnahme von Wasser. Aber durch Wasser allein erfolgt dieselbe ausserordentlich langsam. Die Säuren beschleunigen die Wirkung offenbar durch eine Art prädisponirender Verwandtschaft, welche von dem Neutralitätsbestreben der Säuren herrührt. Die Reaktion verläuft bei Gegenwart stärkerer Säuren schneller, weil das entstehende Ammoniumsalz beständiger ist. Hr. Ostwald glaubt daher die Affinitäts-

grösse der Säuren durch die Geschwindigkeit der betrachteten Reaktionen messen zu können. Zu diesem Zweck stellt er zunächst den zeitlichen Verlauf der Umwandlung durch eine Gleichung dar, in dem er annimmt, nach dem Vorgang von Guldberg, dass die Geschwindigkeit den Mengen der einwirkende Stoffe proportional sei. Setzt man die anfänglich vorhandenen (äquivalenten) Mengen von Acetamid und Säure = 1 und die zur Zeit t umgewandelte Menge = x , so wird zu derselben Zeit die Geschwindigkeit sein $\frac{dx}{dt} = k(1-x)(1-x)$;

daraus folgt $\frac{dx}{(1-x)^2} = k dt$, und durch Integration $\frac{1-x}{x} = kt$, wenn die Integrationsconstante so bestimmt wird, dass für $t = 0$ auch $x = 0$ ist. Bei dieser Entwicklung ist angenommen, dass das gebildete Ammoniak die zugesetzte Säure neutralisire, dass die freiwerdende Essigsäure keine Wirkung ausübe und dass überhaupt keine sonstigen Nebenreaktionen stattfinden. Da diese Voraussetzungen keinesfalls vollständig zutreffen, so kann die erhaltene Gleichung nur als eine erste Annäherung betrachtet werden. Als solche hat sie sich aber dem Verfasser bewährt, bei einer graphischen Vergleichung der gewonnenen Resultate mit der Curve, welche die Gleichung darstellt. — In der Gleichung bedeutet k eine Constante, welche von der Stärke der betreffenden Säure abhängt. Man erhält den Werth dieser Constanten am einfachsten, wenn man in die Gleichung die Zeit T einsetzt, für welche $x = 1/2$. Dann ist $\frac{x}{1-x} = 1$ und folglich $k = \frac{1}{T}$.

Die Zeiten der halbvollendeten Umwandlung sind deshalb vom Verfasser aus mehreren naheliegenden Beobachtungen durch Interpolation berechnet worden. Dividirt man die Werthe von k durch den grössten für Chlorwasserstoffsäure gefundenen Werth, so erhält man $\frac{k}{k_{HCl}}$ = $\frac{T_{HCl}}{T}$, welcher Ausdruck ein Maass für die relative Stärke der untersuchten Säuren im Vergleich zur Chlorwasserstoffsäure dem Ammoniak gegenüber abgibt. Die unten folgende Tabelle enthält das Verhältniss $\frac{T_{HCl}}{T} = \frac{k}{k_{HCl}}$ in der dritten Spalte. — Man hat bisher die relative Affinität der Säuren mehrfach dadurch zu bestimmen versucht, dass man das Verhältniss aufsuchte, nach welchem sich zwei Säuren in eine unzureichende Menge einer Basis bei chemischem Gleichgewicht theilen. Dieses Theilungsverhältniss steht aber, nach der Guldberg'schen Theorie, zu den oben ermittelten Grössen k in naher Beziehung. Wenn zwei Säuren sich in eine Base theilen müssen, so wird die eine so lange die andere verdrängen, als ihre Neutralisationsgeschwindigkeit grösser ist. Gleichgewicht tritt ein, wenn die Geschwindigkeiten der beiden entgegengesetzten möglichen Vorgänge

gleich gross ist. Seien nun von jeder Säure und von der Base je ein Aequivalent vorhanden und sei die Menge der Base, welche mit der ersten Säure gesättigt ist = y , und folglich die Menge des Salzes der zweiten Säure = $1 - y$, der freien ersten Säure = $1 - y$, der freien zweiten Säure = y , so ist die Neutralisationsgeschwindigkeit der ersten Säure $k_1(1 - y)(1 - y)$ und die der zweiten Säure gleich $k_2 \cdot y \cdot y$. Wenn Gleichgewicht herrscht, muss daher $k_1(1 - y)^2 = k_2 y^2$ sein, oder $\frac{k_1}{k_2} = \left(\frac{y}{1 - y}\right)^2$. Das Theilungsverhältniss (Avidität nach

J. Thomsen) ist also $\frac{y}{1 - y} = \sqrt{\frac{k_1}{k_2}}$. Die Grössen k würden hier dieselbe Bedeutung haben, wie oben, wenn die Säuren sich mit derselben Base sättigten. Nimmt man mit dem Verfasser an, dass das Verhältniss $\frac{k_1}{k_2}$ von der Natur der Basen und von der Art der betrachteten Vorgänge nicht mehr abhängt, sondern nur noch von der relativen Affinität der Säuren, so kann man die Resultate der vorliegenden Arbeit mit den Affinitätsmessungen, die sich auf chem. Gleichgewicht beziehen, unmittelbar vergleichen. Die beiden letzten Spalten der Tabelle enthalten eine Zusammenstellung der Werthe des Theilungsverhältnisses berechnet nach den vorliegenden Geschwindigkeitsbeobachtungen $\sqrt{\frac{k}{k_{\text{HCl}}}} = \sqrt{\frac{T_{\text{HCl}}}{T}}$, und nach des Verfassers volumchemischen Beobachtungen (*Journ. pr. Chem.* [2] 18, 362) über das chemische Gleichgewicht. (Vergl. folgende Tabelle auf S. 380.)

Wenn man bedenkt, dass die Zahlen der letzten Spalten nach gänzlich verschiedenen Methoden erhalten sind, und dass bei beiden Methoden nicht alle störenden Umstände berücksichtigt sind, so muss man anerkennen, dass die Voraussetzungen und Schlussfolgerungen des Verfassers durch die Erfahrung befriedigend unterstützt werden.

Horstmann.

Umwandlung des Acetamids bei Gegenwart von Säuren.

Name der Säuren	Zeit der halbvollendeten Umsetzung = T		$\frac{T_{1000}}{T} = \frac{k}{k_{1000}}$		$\sqrt{\frac{k}{k_{1000}}} = \sqrt{\frac{T_{1000}}{T}}$		$\frac{V}{k_{1000}}$ nach Gleichgewichts- beobachtungen
	bei 65°	bei 100°	bei 65°	bei 100°	bei 65°	bei 100°	
Chlorwasserstoff	72.1	4.98	1.000	1.000	1.00	1.00	0.98
Salpetersäure	75.2	5.35	0.959	0.933	0.98	0.97	1.00
Bronwasserstoff	74.0	5.14	0.974	0.969	0.98	0.98	0.95
Trichloressigsäure	112.8	—	0.639	—	0.80	—	0.80
Dichloressigsäure	433.7	—	0.166	—	0.41	—	0.33
Monochloressigsäure	4370	—	0.017	—	0.13	—	0.07
Amisensäure	28950	2138	0.0027	0.0023	0.05	0.05	0.04
Milchsäure	29340	2128	0.0027	0.0023	0.05	0.05	0.03
Schwefelsäure	180	14.1	0.428	0.353	0.65	0.59	0.67
Oxalsäure	1516	118.6	0.051	0.042	0.23	0.20	—
Weinsäure	13660	929	0.0056	0.0054	0.08	0.07	0.05
Äpfelsäure	35310	—	0.0022	—	0.05	—	0.03
Bernsteinsäure	—	7976	—	0.0006	0.03	0.02	0.01
Citronensäure	44810	3088	0.0016	0.0016	0.04	0.04	—
Phosphorsäure	—	3880	—	0.0013	—	0.04	—
Arsensäure	—	4005	—	0.0013	—	0.04	—

Ueber die wechselseitige Verdrängung der Halogene und die secundären Verbindungen, welche dabei betheilt sind von Berthelot (*Bull. soc. chim.* XXXIX, 58). Vergl. diese Berichte XV, 2207.

Horstmann.

Ueber die durch Schmelzung dargestellten Doppelsalze von Berthelot und Hovsøy (*Bull. soc. chim.* XXXIX, 52). Vergl. diese Berichte XV, 1555.

Horstmann.

Ueber die Metasulfite von Berthelot (*Compt. rend.* 96, 208). Als Kaliummetasulfit bezeichnet Verfasser das Salz $K_2S_2O_5$, welches man erhält, wenn man eine concentrirte Lösung von Kaliumcarbonat mit Schwefeldioxyd sättigt und die sich ausscheidenden Krystalle bei 120° trocknet. Das Salz wurde von Muspratt und von Marignac als wasserfreies Bisulfit beschrieben. In verdünnten Lösungen entsteht durch Neutralisiren von Kalihydrat mit überschüssiger schwefeliger Säure zunächst das saure Salz $KHSO_3$, welches sich aber in der Lösung, nach des Verfassers Beobachtungen, in das Metasulfit umzuwandeln scheint. Man findet nämlich $(SO_2aq, KOH_{aq}) = +16.6$ Cal., und weiter, wenn man zu der entstandenen Lösung des sauren Sulfates sogleich noch ein weiteres Aequivalent KOH hinzubringt:



Wenn man aber vorher die Lösung auf 100° unter Luftabschluss erhitzt, so wird durch dieselbe Menge KOH weniger Wärme (+12.9 Cal.) entwickelt. Wenn man dagegen Auflösungen des Metasulfites durch KOH in neutrales Sulfit verwandelt, so findet man stets dieselbe Wärmemenge, wie auch die Lösung dargestellt und behandelt worden sein möge, und zwar beträgt diese Wärmemenge weniger, als die Neutralisationswärme des frisch bereiteten sauren Sulfites, nämlich:



Die Umwandlung des sauren Sulfites in Metasulfit erfolgt darnach unter Wärmeentwicklung. Die Vorgänge sind gerade umgekehrt, wie bei den entsprechenden Sulfaten. Das Kaliummetasulfat, $K_2S_2O_7$, wird durch Wasser in saures Sulfat zerlegt, ebenfalls unter Wärmeentwicklung. — Die wasserhaltigen Krystalle, welche man beim Sättigen concentrirter kalter Lösungen von Kaliumcarbonat mit Schwefeldioxyd erhält, bestehen nach des Verfassers Ansicht auch in der Hauptsache aus Metasulfit, dem das Wasser nur mechanisch anhängt. — Die Zersetzung des Metasulfites durch Hitze ist charakteristisch. Dieselbe erfolgt nach der Gleichung:



wie Verfasser durch Messung des Schwefeldioxydes und Untersuchung

des Rückstandes constatirt hat. Wäre die Zersetzung etwa nach der Gleichung:



verlaufen und das normale Sulfit hätte sich nachträglich in Sulfat und Schwefel zerlegt, so hätte die Menge des Schwefeldioxydes gerade doppelt so gross sein müssen, als sie gefunden wurde. Ausserdem enthielt der Rückstand nur reines Sulfat. — Die Bildungswärme des Metasulfites, von den Elementen ausgehend, beträgt nach den angeführten Messungen

$$(\text{S}_2, \text{O}_5, \text{K}_2) = + 369.2 \text{ Cal.}$$

Diese Zahl vergleicht der Verfasser mit den Bildungswärmen anderer Schwefelverbindungen.

Horstmann.

Ueber den Selenstickstoff von Berthelot und Vieille (*Compt. rend.* 96, 213). Der Selenstickstoff zersetzt sich explosiv in seine Elemente, wobei 42.6 Cal. frei werden. Die Bildungswärme der Verbindung ist also negativ:

$$(\text{N}, \text{Se}) = - 42.6 \text{ Cal.}$$

Horstmann.

Untersuchungen über die Sulfitte der Alkalimetalle von Berthelot (*Compt. rend.* 96, 142). Verfasser hat folgende Wärmemengen gemessen:

$$\begin{array}{l} (\text{SO}_2, \text{aq}) \quad \text{bei ca. } 12^\circ = + 8.34 \text{ Cal.} \\ (\text{SO}_2\text{aq}, \text{K}_2\text{Oaq}) \quad \text{bei ca. } 13^\circ = + 31.8 \text{ Cal.} \\ (\text{SO}_2\text{aq}, \frac{1}{2}\text{K}_2\text{Oaq}) \quad \text{bei ca. } 13^\circ = + 16.6 \text{ Cal.} \end{array} \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{(1 Molekulargewicht} \\ \text{SO}_2 \text{ in 5 L Wasser)} \end{array}$$

Die wässerige, schwefelige Säure war theils frisch hergestellt, theils längere Zeit aufbewahrt, was aber keinen merklichen Unterschied bedingte. Ein Ueberschuss von der Base zu dem neutralen Salze gesetzt, bringt nur noch eine unbedeutende Wärmeentwicklung hervor.

$$\begin{array}{l} (\text{K}_2\text{SO}_3, \text{aq}) \quad \text{bei } 12^\circ = + 1.46 \text{ Cal.} \\ (\text{K}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}, \text{aq}) \quad \text{» } \text{»} = + 1.10 \text{ »} \\ (\text{K}_2\text{SO}_3\text{aq}, 2\text{HClaq}) \quad \text{» } \text{»} = - 1.8 \text{ »} \\ (\text{K}_2\text{SO}_3\text{aq}, 9\text{HClaq}) \quad \text{» } \text{»} = - 2.4 \text{ »} \\ (\text{SO}_2\text{aq}, 2\text{KClaq}) \quad \text{» } \text{»} = + 0.96 \text{ »} \end{array}$$

Wegen einiger Differenzen dieser Zahlen gegen entsprechende Werthe von J. Thomsen hält Verfasser das von letzterem angewandte Titrirverfahren für weniger zuverlässig als seine analytischen Methoden, ohne aber diese Vermuthung zu begründen. — Das normale Kaliumsulfit wird durch Erhitzen in einer Stickstoffatmosphäre genau nach der Gleichung:



zersetzt, wie sich Verfasser durch Analysen überzeugt hat. Horstmann.

Ueber die natürliche Bildung des Mangandioxydes und über einige Reaktionen der Peroxyde von Berthelot (*Compt. rend.* 96, 88). Geologische Thatsachen machen wahrscheinlich, dass

der Braunstein in der Natur entstanden ist durch Oxydation von Mangancarbonat, welches in kohlenstoffhaltigem Wasser gelöst war. Aus CO_3Mn wird CO_2 durch O (aus der Luft) verdrängt, in dem Moment, wo sich das Salz aus der Lösung ausscheidet. (Vgl. Dieulafait, *Compt. rend.* 26, 125 und das Referat darüber in diesem Hefte der Berichte.) Verfasser zeigt, dass diese Umwandlung exothermisch ist, ebenso wie die analoge Reaktion, welche vermuthlich die natürlich vorkommenden Oxyde des Eisens erzeugt. Umgekehrt wird aus Baryum-superoxyd der Sauerstoff durch CO_2 verdrängt und zwar ebenfalls exothermisch. Die entwickelte Wärmemenge ist sogar gross genug, um die negative Bildungswärme des Wasserstoffhyperoxydes, welches sich unter Umständen bei der Reaktion bildet, zu decken. Die fraglichen Erscheinungen werden von Berthelot hervorgehoben, weil sie zu Gunsten seiner thermischen Theorie sprechen. Horstmann.

Ueber die Beziehung zwischen der Spannung und Temperatur gesättigter Wasserdämpfe und gesättigter Kohlensäuredämpfe von A. Jarolimek (*Monatsh. für Chem.* 8, 835—837). Verfasser stellt für die Beziehung zwischen Temperatur und Tension des Wasserdampfes die Formel auf: $T = 326.7 p^{0.04233} + 46.3 p^{0.3039}$, welche für die Spannungen (p) zwischen 0.0004 und 28 Atmosphären genaue Zahlen liefert. Auch für die Kohlensäure lassen sich ähnliche Beziehungen aufstellen. Pinner.

Ueber die Gesetze, welche die durch Säuren beeinflusste Schwankung des Drehungsvermögens der Alkaloide beherrschen von A. C. Oudemans (*Rec. trav. chim.* 1, 18—40). Die benutzten Basen waren theils einsäurige: Chinamin, Conchinamin, theils zweisäurige: Chinin, Chinidin, Cinchonin, Cinchonidin, die Säuren, theils organisch, theils anorganisch, kamen in verschiedenen Beträgen auf gleiche Mengen Basis zur Verwendung. Aus den in zahlreichen Tabellen niedergelegten Beobachtungen leitet der Verfasser unter Vorbehalt die folgenden Regeln ab: 1) Das spezifische Drehungsvermögen der einsäurigen Basen in wässriger Lösung ihrer Neutralsalze ist für alle Salze gleich und unabhängig von dem chemischen Charakter der Säure; kleine Abweichungen rühren von einer durch das Wasser bedingten Dissociation her. 2) So lange das Salz durch Wasser nicht zersetzt ist, coincidirt dies spezifische Drehungsvermögen mit dem Maximum des spezifischen Drehungsvermögens. 3) Die zweisäurigen Basen zeigen in den basischen Salzen ein anderes spezifisches Drehungsvermögen als in den neutralen Salzen und ist ersteres niedriger als letzteres. 4) u. 5) Das wahre spezifische Drehungsvermögen der zweisäurigen Basen in neutralen und dasjenige in basischen Salzen ist wahrscheinlich unabhängig von der Natur der Säure, aber in Folge störender Einflüsse (Zersetzung, verschiedene Concentration) nicht erkennbar. Gabriel.

Ueber das spezifische Drehungsvermögen einiger Alkalolde unter dem Einfluss der Säuren von A. Tykoeiner durch (*Rec. trav. chim.* 1, 144—149; aus Inaug.-Diss., Freiburg 1882). Die in der vorangehenden Arbeit aufgestellte Regel bezüglich einsäuriger Basen (1) wird auch für Brucin, Strychnin, Morphin und Codein bestätigt gefunden. Gabriel.

Ueber das spezifische Drehungsvermögen des Apocinchonins und Hydrochlorapocinchonins unter dem Einfluss der Säuren von A. C. Oudemans (*Rec. trav. chim.* 1, 173—185). Verfasser zeigt, dass das spezifische Drehungsvermögen (α_D) des Apocinchonins in den Lösungen von verschiedenen Neutralsalzen zwischen $180.3-215.4^\circ$, in den Lösungen von verschiedenen basischen Salzen zwischen $164-175.5^\circ$, dass ferner die Maxima zwischen 207.5° bis 218° liegen, und dass die entsprechenden Werthe für Hydrochlorapocinchonin sich auf $215.4-228.5^\circ$ resp. $192.5-194.9$ resp. $223.4-234.5^\circ$ stellen; die beiden Basen folgen also den in dem zweitvorangehenden Referat angegebenen Regeln (vergl. dagegen O. Hesse, *Ann. Chem. Pharm.* 209, 68). Die Zusammensetzung einiger basischer Salze des Apocinchonins — sie sind mit Ausnahme des Nitrats schwer löslich und bilden feine Nadeln — wird durch folgende Formeln gegeben, in welchen $\cdot Ap = 1$ Molekül Apocinchonin zu setzen ist: $ApClH + 2H_2O$; $ApBrH + H_2O$; $ApJH + H_2O$; $Ap_2 \cdot H_2SO_4 + 3H_2O$; $ApHClO_3$; $ApHClO_4 + H_2O$; $Ap_2C_2H_2O_4 + 2H_2O$. Von den Salzen des Hydrochlorapocinchonins sind als nicht sehr wasserlösliche, meist feinnadlige Körper erwähnt ($Apc = 1$ Mol. Base), a) basische: $ApcClH + H_2O$; $Apc_2H_2SO_4 + 3H_2O$; $ApcHNO_3$; $ApcHClO_3$; $ApcHClO_4 + xH_2O$. b) neutrale: $Apc2HBr$; $ApcC_2H_2O_4 + xH_2O$. Das optische Drehungsvermögen der letztgenannten Base in alkoholischer Lösung ergab sich zu 210 resp. 211° ; (vergl. dagegen O. Hesse, *diese Berichte* XV, 270). Gabriel.

Die Osmose der Salze im Zusammenhang mit der Constitution der Lösung von J. E. Enklaar durch (*Rec. trav. chim.* 1, 253—270; aus *Arch. Néerl.* 17, 232 ff.). Der im Holzschnitt wiedergegebene, mit Thermoregulator versehene Diffusionsapparat enthält eine Membran aus Hasen- oder Kaninchenblase, welche sich nach mannigfaltigen Versuchen als am zweckmässigsten erwies. Diffusionsversuche mit den Chloriden des Kaliums, Natriums, Ammoniums, Magnesiums und Calciums zeigten, dass die durch eine Membran unter sonst gleichen Bedingungen diffundirte Salzmenge in der That der aufgelösten Salzmenge proportional ist, wie bereits frühere Experimente andeuteten (vergl. Wüllner, 2. Aufl. I, 238. Gesetz der Proportionalität). Unterwirft man eine Mischung von KCl , $NaCl$ und NH_4Cl der Osmose, so bewahrt jedes der Salze seine eigene osmotische

Geschwindigkeit, während in Gemischen von Chlorealcium mit Salmiak und den Chloriden der alkalischen Erden sich nicht ganz scharf die ursprünglichen osmotischen Geschwindigkeiten der Componenten erkennen lassen, was vielleicht auf Bildung von Doppelsalzen aus den Componenten zurückzuführen ist. Mit denselben Salzen wurde das Axiom, dass die molekularen osmotischen Geschwindigkeiten der Salze, wenn sie aus ihrer Lösung reines Wasser diffundiren, den Molekulargewichten umgekehrt proportional seien, geprüft und annähernd bestätigt gefunden. d. h. die diffundirten, auf die gleiche Menge gelösten Salzes bezogenen Quantitäten weichen bei verschiedenen Salzen nicht erheblich von einander ab. Lässt man Mischungen von Kalisalpeter mit je einem der genannten Chloride diffundiren, so zeigt die diffundirte Chlormenge, dass sich der Salpeter mit NaCl oder CaCl_2 anscheinend völlig, mit MgCl_2 partiell umgesetzt hat. Bei der Osmose einer Mischung von Salzsäure mit Kochsalz in reines Wasser ergab sich, dass beide Substanzen viel langsamer als jede für sich diffundiren, dass die Salzsäure schon in sehr kleinen Quantitäten angewandt die osmotische Strömung des Kochsalzes beeinflusst, dass dieser Einfluss mit den Mengen der Säure nur wenig schwankt, und dass endlich die aus den Salzsäure-Kochsalzlösungen diffundirenden Salzsäuremengen dem ursprünglichen Säuregehalt proportional sind. Gabriel.

Ueber die Aufbewahrung von Sauerstoffgas im Zinkgasometer von Julius Löwe (*Wiedem. Ann.* 18, 176). Um das Sauerstoffgas für die Elementaranalyse vor einer Verunreinigung mit sauren Substanzen (Kohlensäure u. s. w.) zu schützen, hängt der Verfasser einen starken, mit 20–30 g frisch gelöschten Kalk (als Pulver) gefüllten und dann zugeschnürten Leinwandbeutel in die Nähe der Ausflussröhre des Wassergefäßes des Gasometers. Gabriel.

Beschleunigung des Abdampfens von Flüssigkeiten von H. Vogel (*Repert. analyt. Chem.* 1883, No. 1, p. 9). Verfasser bewirkt dieselbe, indem er über die Schale einen Trichter mit abgesprengtem Trichterrohre, durch welches ein engeres mit einem Pfropfen befestigtes Rohr hindurchgeht, anbringt und die Dämpfe absaugt. Proskauer.

Eine Quecksilberzelle als Ersatz für Gummischlauchverbindung von A. Michaelis (*Dingl. polyt. Journ.* 247, 35–36). Arbeitet man mit Extraktionsmitteln, welche, wie z. B. der Schwefelkohlenstoff, die Anwendung von Gummischlauchverbindungen verbieten, so kann man eine handliche, bewegliche und schnell zu lösende Verbindung zweier Glasröhren in der Weise bewerkstelligen, dass man das eine von unten her über das Niveau eines mit Quecksilber gefüllten Gefäßes ragen lässt und das zweite, etwas weitere Rohr über das erstere bis unter das Niveau stülpt. Gabriel.

Ozon bei Gegenwart von Platinschwarz von E. Mulder und H. G. L. van der Meulen (*Rec. trav. chim.* 1, 167 bis 172). Das Ozon verwandelt sich durch Ueberleiten über Platin in Sauerstoff, ohne dass das Metall an Gewicht zunimmt; man kann annehmen, dass der gewöhnlich vom Platinschwarz gebundene Sauerstoff unter dem Einfluss des Platins dislocirt (disloqué) ist, das heisst, dass die Atome des Sauerstoffmoleküls sich ein wenig von einander getrennt haben (Platinschwarz ruft auf Jodkaliumstärkepapier Bläuung hervor) und das Ozon in gewöhnlichen Sauerstoff verwandelt; letzteres kann auch geschehen sein durch Wasserstoffsperoxyd, welches sich aus Wasser- und Sauerstoff bei Gegenwart von Platinschwarz gebildet haben könnte.

Gabriel.

Bildung von Schwefelsäureanhydrid bei der Verbrennung von Schwefel und Schwefelkies von G. Lunge (*Chem. Ztg.* 1883, 29—30). Verfasser zeigte in Gemeinschaft mit Salathé (*diese Berichte* X, 1824), dass beim einfachen Rösten von spanischen, kupferhaltigen Kiesen 5.8—6.4 pCt. Schwefel, und wenn das Röstgas über vorgelegtes, glühendes Eisenoxyd strich, 16.8—18 pCt. des Schwefels direkt in Schwefelsäure übergehen. Dasselbe Resultat erhielt Verfasser mit einem Schwelmer Kiese. Verbrennungsversuche mit Schwefel (im Luftstrom) ergaben, dass 91.1—95.5 pCt. in schweflige, 2.48 bis 2.80 pCt. in Schwefelsäure überging (der Rest im Schiffchen konnte nicht ganz verbrannt werden); wurde Eisenoxyd vorgelegt, so stieg letztere auf 11.3 pCt. Um eine Sublimation von Schwefel während der Verbrennung zu verhindern, wurden die Gase über eine 60 cm lange Schicht von glühenden Glasstücken geleitet.

Gabriel.

Ueber die Oxydation des auf Weinberge ausgestreuten Schwefels von A. Bazarow (*J. d. russ. phys.-chem. Ges.* 1882 (1) 396). Da im Allgemeinen angenommen wird, dass der Schwefel an der Luft unveränderlich sei, er aber trotzdem seit 20 Jahren fast überall mit Erfolg gegen die durch die Entwicklung des *Oidium Tuckeri* bedingte Traubenkrankheit angewandt wird, so untersuchte Bazarow, um das Vorsehgehen einer Oxydation zu beweisen, die Luft eines seit einigen Tagen, an denen trockne und warme Witterung geherrscht, mit Schwefelblumen bestreuten Weinberges. Zu dem Zwecke wurden an 250 L durch Baumwolle gesogener Luft durch Natronlauge geleitet, dann die erhaltene Lösung mit Chlor oxydirt und durch Chlorbaryum gefällt. Auf diese Weise wurden in der Luft 0.009 Gewichtsprocent schwefliger Säure gefunden, eine Menge, die Dank der scharf ausgeprägten desinficirenden Eigenschaften dieser Säure die Wirkung des ausgestreuten Schwefels genügend erklärt. (Ein direkter Nachweis der schwefligen Säure ist nicht ausgeführt worden. Anm. d. Ref.)

Jawein.

Trennung der Magnesia von Kali und Natron von G. Campari (*Ann. chim.* LXXV, S. 150). In einer Mischung der Salze von Magnesium und Natrium wird das Kali nachgewiesen durch Zusatz einer alkoholischen Lösung von dem Doppelsalz von Natrium- und Wismuthhyposulfit $\text{Na}_3\text{Bi}^{\text{III}}(\text{S}_2\text{O}_3)_3$. Die Gegenwart der geringsten Menge von Kali giebt sich durch eine Gelbfärbung zu erkennen; der entstehende Niederschlag ist das Kaliumdoppelsalz $\text{K}_3\text{Bi}^{\text{III}}(\text{S}_2\text{O}_3)_3$. Wenn Kalium in einer Probe der Mischung auf diese Weise nachgewiesen ist, wird die Magnesia durch Kaliumcarbonat gefällt (bei Gegenwart von Schwefelsäure wird vorher Chlorbaryum zugesetzt, sodann, ohne zu filtriren, Kaliumcarbonat). Die vom Magnesiumcarbonat abfiltrirte Lösung wird wie gewöhnlich mittelst Kaliumantimoniat auf Natron geprüft.

Dübner.

Löslichkeit einiger Quecksilberverbindungen in Benzol von A. P. N. Franchimont (*Rec. trav. chim.* 1, 55). Quecksilberbromid löst sich etwas in kaltem, viel stärker in heissem Benzol und scheidet sich daraus beim Erkalten in Krystallen ab; ebenso verhält sich Chlor- und Bromquecksilber, während die Kupfer- und Bleiverbindungen sich nicht lösen.

Gabriel.

Sammlung der in der Staats-Münze ausgeführten Arbeiten von A. D. van Riemsdijk (*Rec. trav. chim.* 1, 188—190; aus *Mededeel. Laborat. Rijks Munt.* No. 5, 1882). Die bei den Goldproben erhaltenen Probirplättchen (cornets) müssen bedeckt (zwischen zwei Kapellen) geschmolzen werden, sonst erleidet man Verlust, weil das eingeschlossene Gas unter Aufschäumen entweicht. Uebersteigt der Platingehalt einige Hundertstel, so bleibt das Goldkorn in der Kapelle bleihaltig zurück. Silber, welches nicht mehr als 0.015 Platin enthält, kann cupellirt werden, es zeigt dabei nicht regelmässig den Silberblick, der aber stets beobachtet wird, wenn es ausserdem noch Kupfer und Gold enthält. Bei der Behandlung platinhaltigen Goldes mit Salpetersäure wird letztere nicht strohfarben, wenn nicht Palladium zugegen ist, sondern braun von gelöstem Platin: Platin wird von Salpetersäure (32° B.) völlig gelöst, wenn es im Silber zu nicht mehr als 0.015 Theilen vorhanden ist. Ein Palladiumgehalt im Gold über 0.02—0.025 Theilen bewirkt, dass bei der Cupellation Blei im Korn zurückbleibt; dies lässt sich durch Zusatz von Silber vermeiden. Dem Silber ist ein Palladiumgehalt bis 0.100—0.150 bei der Cupellation nicht schädlich; das rhodiumhaltige Gold lässt sich nicht cupelliren: der grössere Theil des Rhodiums bleibt im Korn. Weder Iridium noch Osmium, ebenso wenig Ruthenium legiren sich mit Gold. Selbst unter Zusatz von Kupfer, Blei und Ruthenium cupellirt hält das Gold nur eine Spur Ruthenium zurück.

Gabriel.

Untersuchungen über das Uran von Clemens Zimmermann, Zweite Abhandlung. (*Ann.* 216, 1—46.) Den in diesen Berichten XIV, 1934 (Uranobromid und Uranochlorid) und XV, 847 (spezifische Wärme des Uranmetalls) vom Verfasser veröffentlichten Mittheilungen ist Folgendes hinzuzufügen. Beim Leiten von Wasserstoff über schmelzendes Uranobromid UBr_4 wird dieses allmählich zu Uranotribromid UBr_3 reducirt, welches dunkelbraune, sehr hygroskopische Nadeln bildet und sehr leicht und unter starker Wärmeentwicklung sich in Wasser zu einer purpurrothen Flüssigkeit löst. An der Luft färbt sich die Lösung schmutzig braun, dann schmutzig grün, schliesslich smaragdgrün.

In Uranosalzlösungen bringen Aetzkalkalien und Ammoniak einen hellgrünen, im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslichen Niederschlag von Uranohydrat hervor, der an der Luft rasch in braunschwarzes Uranoxydoxydulhydrat, schliesslich in gelbes Alkaliuranat übergeht. Alkalicarbonate erzeugen einen weissgrünen, bald dunkler werdenden Niederschlag, Ferrocyankalium einen gelbgrünen, bald rothbraun werdenden, Ferricyankalium einen rothbraunen, Schwefelammonium einen hellgrünen, bald dunkelbraun werdenden Niederschlag. Weinsäure verhindert die Fällung durch Alkalien und durch Schwefelammonium. Die Reaktionen der Uranosalze sind in den Lehrbüchern meist falsch angegeben.

Pinner.

Chemische Untersuchung des Danburit von Scopi in Graubünden von E. Ludwig (*Monatsh. für Chem.* 3, 819—821). Verfasser fand die Zusammensetzung dieses seltenen und zum ersten Male in der Schweiz aufgefundenen Minerals zu $CaSi_2B_2O_8$.

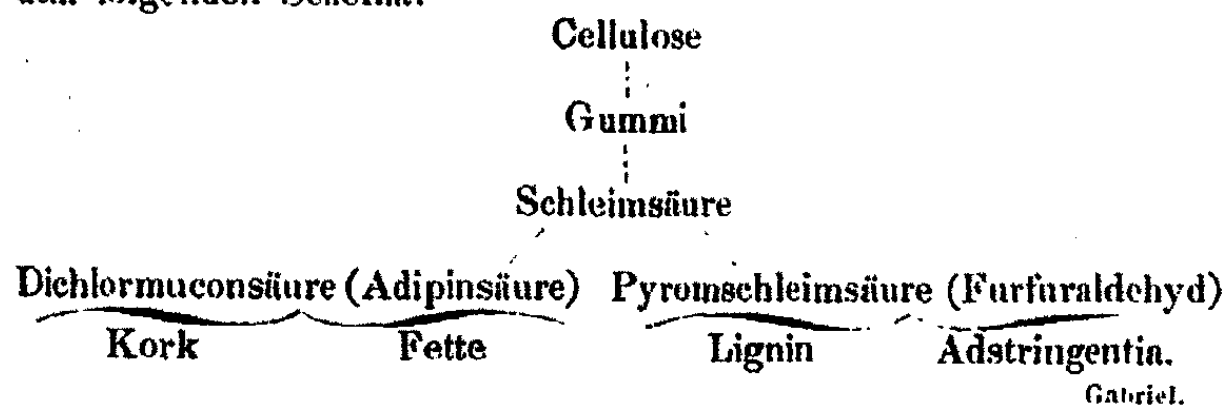
Pinner.

Organische Chemie.

Ueber die gegenseitige Beziehung zwischen der organischen Chemie und den Lebenserscheinungen von C. F. Cross und E. J. Bevan (*Phil. Mag.* (5) 14, 346—357). Aus der allgemein gehaltenen Abhandlung sei folgendes hervorgehoben. Die organische Chemie soll ihre reichen Erfahrungen bezüglich des Verhaltens der Kohlenstoffverbindungen zur Erklärung der Entstehung, der Wandlung und des Zufalls der die Gewebe der Organismen bildenden Stoffe verwerthen. Die Annahme einer besonderen »Lebenskraft« ist zwar gefallen, allein wir finden sie in der modernen »Energie«, wenn auch modificirt, wieder vor. — Dass man die ganz eigenartige Natur der chemischen Erscheinungen des Lebens nicht berücksichtigt hat, zeigten die vorwiegend rein empirischen Methoden, die näheren Pflanzen-

bestandtheile zu trennen, Methoden, welche unberechtigter Weise dem Scheidungsverfahren für organische Stoffe nachgeahmt sind. — Die Pflanze bildet nämlich Gewebe und Organe und sondert ausserdem gleichsam als Proviant für künftiges Wachstum gewisse Stoffe ab, welche verhältnissmässig einfach constituirt und leicht zu isoliren und zu definiren sind. Dagegen werden die chemischen Wirkungen derjenigen Substanzen, welche in beständiger Wandlung (Differentiation) begriffen sind, und aus denen die erstgenannten Stoffe hervorgehen, sich ohne Kenntniss ihrer biologischen Beziehungen kaum verstehen lassen, und daher kommt es, dass sich Mängel in der Bezeichnung und Klassifikation solcher Substanzen bemerkbar machen; so ist z. B. die Cellulose vom Chemiker als scharf charakterisirte Substanz beschrieben, vom Physiologen dagegen mit Bezug auf ihre Funktion im Pflanzenkörper als ein verschiedene Modifikationen fähiger Körper und als Muttersubstanz vieler aromatischer Körper (Gerbsäure u. s. w.) bezeichnet worden.

Auch die Kohle, welche eine tiefgreifend veränderte Cellulose darstellt, liefert (bei der Destillation) aromatische Stoffe. Die Faser-substanz der Holzfasern besteht vorwiegend aus dem Cellulosemolekül, auf welchem sich aromatische Moleküle, von innerlich veränderter Cellulose herrührend, aufgebaut haben. An der Cellulose können wir also die Wandlungen eines Kohlehydrates zu aromatischen (adstringirenden, harzartigen) Substanzen bis zur Kohle verfolgen. Die einzelnen Phasen derartiger Umwandlungen müssen analytisch verfolgt werden und werden alsdann den Zusammenhang der einzelnen Körpergruppen erläutern. So ergaben sich z. B. wichtige Beziehungen aus dem folgenden Schema:



Ueber die Synthese optisch aktiver Kohlenstoffverbindungen von E. Mulder (*Rec. trav. chim.* 1, 231—232). Ob die Entstehung rechtsdrehenden Amylalkohols aus inaktiven, (Le Bel) oder rechtsdrehender Mandelsäure aus inaktiver (Lewkowitsch, *diese Berichte* XV, 1506) vermittelt Fermenten durch die Zerstörung von etwa gleichzeitig auftretenden rechtsdrehenden Isomeren bedingt wird, würde am besten bewiesen, wenn die Spaltung der inaktiven in die entgegengesetzt aktiven Substanzen gelänge, oder wenn Traubensäure bei der Gährung (mit *Pericillium glaucum*) z. B. nur Rechtsweinsäure gäbe.

Gabriel.

Ueber die Dichte und den Ausdehnungscoefficienten des Diäthylamins von A. C. Oudemans (*Rec. trav. chim.* 1, 56—62). (Aus *Arch. Néerl.* XVI.) Die reine Base siedet bei 55,5° unter 759 mm Druck, hat die Dichte 0.7262 bei 0°, 0.7159 bei 10°, 0.7055 bei 20°, 0.6949 bei 30°, 0.6844 bei 40°, 0.6735 bei 50°. Gabriel.

Eine Reaktion auf Verbindungen der normalen Cyanursäure und des Körpers von Cloëz von E. Mulder (*Rec. trav. chim.* 1, 41—42). Veranlasst durch die Mittheilung von Ponomareff (*diese Berichte* XV, 513) theilt Verfasser mit, dass die in der Ueberschrift genannten Substanzen, nicht aber die Isocyanursäure und ihre Verbindungen mit Brom Additionsprodukte bilden. Normales Aethylcyanurat in Wasser gelöst, giebt z. B. mit Bromwasser ein krystallinisches, wenig wasserlösliches Produkt. Daraus wird geschlossen, dass die Normalcyanursäure durch die Formel $(\text{---C(OH)---N---})_3$, die Isosäure durch den Ausdruck $(\text{---CO---NH---})_3$ zu geben sei. Gabriel.

Studien über die Eigenschaften der normalen Cyansäure von E. Mulder (*Rec. trav. chim.* 1, 191—222). Verfasser findet, dass durch Einwirkung von Bromcyan auf Natriumäthylat in Aetheralkohol nicht blos bei Ausschluss von Wasser (vergl. *diese Berichte* XV, 69) sondern noch bei Gegenwart desselben normales Aethylcyanurat entsteht (neben wenig Urethan). Kaltes Wasser löst circa 0.7 pCt. des Aethers auf, die Lösung trübt sich beim Erwärmen auf 29°, wird beim Erkalten wieder klar und zeigt, von neuem erwärmt, dieselben Reaktionen; mit Brom bildet der Aether das Additionsprodukt $(\text{CN O C}_2\text{H}_5)_3\text{Br}_6 \text{---} (\text{---NBr---CBr(O C}_2\text{H}_5) \text{---})_3$, (vergl. das vorangehende Referat), welches beim Erwärmen oder Trocknen wieder in Brom und Aether zerfällt: daher wurde die Brombestimmung in der Weise ausgeführt, dass man eine abgewogene Menge des Aethers mit überschüssigem Brom versetzte, über bromhaltiger Schwefelsäure abdunsten liess, und den Rückstand, als er dem Anschein nach fest geworden, zurückwog. Der Normalcyanursäureäther siedet bei 235° unter 40—50 mm Druck, geht bei 250° in den Isocyanursäureäther (Schmp. 95°) über, schießt aus etwa 10° warmem Aetheralkohol in schönen, glänzenden und beständigen Prismen an, während die aus Wasser erhältlichen Nadeln effloresciren und 12 Moleküle Wasser enthalten. — Es wird die Bildung der Normalcyanursäure aus der Cyansäure mit der Umwandlung von Acetylen in Benzol in Parallele gestellt und eine Betrachtung über die Constitutionsformeln für Benzol, Pyridin, Barbitursäure, welche alle einen Kern von 6 Atomen (Kohlenstoff oder Kohlenstoff und Stickstoff) enthalten, angestellt. — Das rohe normalcyanursäure Aethyl, wie es nach dem Verdunsten des Aetheralkohols aus dem Filtrat (nach vollendeter Einwirkung von Bromcyan auf Natriumalkoholat) zurückbleibt, scheint hauptsächlich

nach der Formel $(\text{NCO C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O})_x$ zusammengesetzt zu sein und kleine Mengen mono- und diamidocyanursäures Aethyl zu enthalten: in dem abgedunsteten Aetheralkohol ist etwas Urethan nachweisbar. Der Körper von Cloëz ist keine reine Verbindung, sondern scheint viel normalcyansaures Aethyl zu enthalten, doch stimmt er nicht in allen Punkten mit dem normalcyansauren Aethyl überein. Gabriel.

Ueber die Identität der Braunkohlenparaffine mit den künstlichen Normalparaffinen von F. Krafft (*Chem. Ztg.* 1883, 154). Ein nach vorhergehendem Erweichen bei $52-54^\circ$ schmelzendes Handelsprodukt wurde nach systematischen Krystallisationen aus Aetherweingeist wiederholt unter vermindertem Druck fraktionirt. Aus den tiefer siedenden Antheilen liessen sich die normalen Kohlenwasserstoffe, $\text{C}_{22}\text{H}_{46}$, $\text{C}_{24}\text{H}_{50}$, $\text{C}_{26}\text{H}_{54}$ und $\text{C}_{28}\text{H}_{58}$, mit allem früher (*diese Berichte* XV, 1687 ff.) beschriebenen Eigenschaften isoliren, wie aus den in der Notiz angeführten Siedepunkten, specifischen Gewichten und Schmelzpunkten hervorgeht; die 4 Präparate machen je 8-12 pCt., d. h. zusammen ca. 40 pCt. des Rohmaterials aus. In den Zwischenfraktionen sind vielleicht auch die ungraden Zwischenglieder der vorgenannten Kohlenwasserstoffe enthalten. Auch die natürlichen höheren Fettsäuren von der Caprinsäure bis zur Stearinsäure sind nach des Verfassers früheren Versuchen (a. a. O.) sämmtlich normal. »Eine ungezwungene Erklärung dieser im ersten Momente auffallenden Thatsache findet sich in dem Umstande, dass im Allgemeinen solche Körper in Bezug auf Beständigkeit und somit auch in ihrer Bildungstendenz vor ihren sämmtlichen Isomeren sich wesentlich auszeichnen.«

Gabriel.

Ueber die Umwandlung des Propylbromids in Isopropylbromid durch die Wärme von L. Aronstein (*Rec. trav. chim.* 1, 134 - 142). Die Umwandlung ist gegen Erwartung (vergl. *diese Berichte* XIV, 609) niemals eine vollständige; nach 20 stündigem Erhitzen auf 280° nimmt die Menge des Isopropylbromids nicht mehr zu. Der Grund für diese Erscheinung konnte darin liegen, dass die Dissoziationsprodukte, Propylen und Bromwasserstoff sich einestheils zu Iso-, anderentheils zu Normalpropylbromid vereinigen, allein dagegen spricht die Beobachtung, dass Isopropylbromid selbst durch achttägige Digestion bei 280° nicht nachweisbare Mengen Propylbromid bildet, sondern unverändert bleibt. Wohl aber erklärt sich die unvollständige Umwandlung der normalen in die Isoverbindung aus der grösseren Dissociationsspannung der letzteren, welche aus der folgenden, mit Hülfe zahlreicher Dampfdichtebestimmungen berechneten Tabelle ersichtlich wird:

Temperaturen	Zersetztes Propylbromid	Zersetztes Isopropylbromid
100°	—	—
113°	—	5.4 pCt.
138°	—	7.8 »
180°	2.9 pCt.	15.1 »
210°	10.4 »	21.0 »
262°	31.9 »	56.0 »

Bei gleicher Temperatur steigt also in dem Masse, wie sich aus der Normalen die Isoverbindung bildet, der Druck immer höher und die Dissociation nimmt dem entsprechend immer mehr ab (vergleiche Naumann, *diese Berichte* XI, 2045), um schliesslich ganz aufzuhören. Auch die Umwandlung des Isobutylbromids in die tertiäre Verbindung hat eine Grenze, wie Eltekoff (*diese Berichte* VIII, 1244) fand und Verfasser ermittelt, dass sich ersteres bei 210° gar nicht, bei 262° zu 28.5 pCt. dissociirt, während letzteres nach Bakhuis Roozeboom (*diese Berichte* XIV, 2396) bei 204° resp. 250° zu 42.7 resp. 61.2 pCt. zerfällt (nach Naumann's Formel l. c. berechnet, während Bakhuis Roozeboom 60 resp. 76 pCt. angiebt). Alkohol, Bromid und Acetat des Propyls lagern sich oberhalb 300° nicht in Isoverbindungen um; auch Aethylendibromür bleibt unverändert.

Gabriel.

Ueber die Umwandlung organischer Chloride in Jodide vermittelt Jodcalcium von P. van Romburgh (*Rec. trav. chim.* 1, 151—153). Allylchlorid mit trockenem Jodcalcium 6 Stunden auf 100° im verschlossenen Rohr erhitzt, verwandelt sich fast vollständig in Jodallyl (Sdp. 100—102° bei 761 mm Druck, Dichte 1.846 bei 15°). Amylchlorid (Sdp. 102°) geht nach 24 stündiger Digestion beinahe ganz in Amyljodid (Sdp. 147° bei 759 mm Druck, Dichte 1.499 bei 15°). Aethylenchlorid giebt nach 3 Stunden kleine Mengen Aethylenjodid (Schmp. 82°, vergl. Aronstein und Kramps, *diese Berichte* XIII, 489). Benzylchlorid liefert bei vierstündiger Digestion eine braunrothe Masse, aus welcher bei Handwärme schmelzende Krystalle von heftig angreifendem Geruch — voraussichtlich Benzylchlorid — isolirt werden konnten.

Gabriel.

Ueber die Isomeren des Monochlorallyljodids von P. van Romburgh (*Rec. trav. chim.* 1, 233—238). Um Allylidenchlorür, $\text{CH}_2 : \text{CH} . \text{CHCl}_2$, in das entsprechende Jodür zu verwandeln, wurde ersteres mit Aluminiumjodid zusammengebracht, wobei sich indess unter tiefgreifender Zersetzung Salzsäure abspaltete; dagegen entstand durch Jodkalium oder noch schneller (3 Stunden bei 100°) durch Jodcalcium ein Product, aus welchem sich nach Auswaschen mit Wasser

eine gegen 162° bei 760.4 mm Druck unter partieller Zersetzung siedende Substanz von der Dichte 1.977 bei 15° isoliren liess, welche die Zusammensetzung C_3H_4JCl besitzt. — Aethylidenchlorid wird aber durch Jodcalcium (9 Stunden bei 100°) nicht angegriffen; daraus schloss Verfasser, dass der Körper C_3H_4JCl nicht Allylidenchlorojodür, $CH_2:CH.CH_2JCl$, sondern β -Chlorallyljodid, $CHCl:CH.CH_2J$, durch Umlagerung entstanden, sei (in ähnlicher Weise lagert sich das Chlorür um, vergl. *diese Berichte* XV, 245); in der That scheint aus β -Chlorallylchlorid und Jodcalcium das nämliche Jodid zu entstehen; es reizt die Augen, riecht stechend und giebt mit Quecksilber ein Quecksilberchlorallyljodid in weissen Platten.

α -Chlorallyljodid, $CH_2:CCl.CH_2J$, entsteht aus dem entsprechenden Chlorid und Jodcalcium in 3—4 Stunden bei 100°, wurde wie sein Isomeres isolirt, siedet bei 92—95° unter 40 mm Druck nicht ganz ohne Zersetzung, hat bei 15° die Dichte 1.88—1.913 und verbindet sich mit Quecksilber. Die α - und die β -Verbindung gaben mit Kali α - resp. β -Chlorallylalkohol; ersterer ist farblos, aromatisch und siedet zwischen 136—146° und wirkt auf die Haut weniger heftig als die β -Verbindung. α -Chlorallyljodid bildet mit Silbernitrat fast farbloses, öliges, wasserunlösliches α -Chlorallylnitrat (Sdp. ca. 140°) und mit Cyankalium eine nitrilartig riechende, durch Kali Ammoniak abgebende Flüssigkeit.

Gabriel.

Ueber die Formine des Glycerins von P. van Romburgh (*Rec. trav. chim.* 1, 186—187). (Aus *Maandbl. v. Naturw.* XI, 8.) Zur Aufklärung der Constitution des früher (*diese Berichte* XIV, 2827) beschriebenen Diformins wurden die folgenden Versuche angestellt. Primäres Chlorhydrin und Natriumformiat geben, auf 160° erhitzt, ein Produkt, dessen alkoholischer Auszug bei der Destillation Kohlenoxyd und dem Anschein nach Aethylformiat und Allylalkohol liefert. Zweifach primäres Dichlorhydrin und Natriumformiat gaben nach 7 stündiger Erhitzung auf 180° Kohlenoxyd und anscheinend Chlorallyl. Epichlorhydrin wirkt nicht auf Natriumformiat bei 130°, wohl aber auf Kaliumformiat bei 150° unter Bildung von Kohlenoxyd und der ätherische Auszug der Reaktionsmasse giebt u. A. Kohlenoxyd, und dem Geruch nach zu urtheilen, Allylalkohol. Trichlorhydrin (normales) wirkt weder für sich noch auf Zusatz von Ameisensäure in 30 Stunden bei 130° auf Kaliumformiat ein.

Gabriel.

Ueber Trimethylenglycol und Trimethylenbasen von Gustav Niederist (*Monatsh. f. Chem.* 3, 838—849). Verfasser hat gefunden, das Trimethylenbromid, welches nach den Angaben von Erlenmeyer bereitet worden war, durch 18 stündiges Kochen mit der 30—35fachen Menge Wasser ziemlich glatt in Trimethylenglycol übergeführt wird. Ammoniak reagirt auf Trimethylenbromid unter Erzeugung sehr com-

plicirter Verbindungen. Beim Stehenlassen von Bromid mit alkoholischem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur scheidet sich neben Bromammonium ein gallertartiger, in Wasser unlöslicher Körper und die in Wasser leicht löslichen Bromhydrate zweier nicht flüchtigen Basen aus, von denen das eine mit Bromcadmium eine ölige, das andere mit Goldbromid eine amorphe, schwer lösliche Doppelverbindung liefert. Dem gallertartigen Körper schreibt Verfasser die Zusammensetzung $C_{48}H_{109}N_{15} \cdot 11HBr$ zu. Durch Kochen mit starker Kalilauge wird derselbe bromfrei und ist alsdann ebenfalls eine gallertartige, unlösliche, sehr hygroskopische Masse, die aus $C_{48}H_{109}N_{15}$ zusammengesetzt sein soll. Das Cadmiumdoppelsalz der zweiten Base soll $C_{16}H_{42}N_4Br_6Cd$, das Goldbromiddoppelsalz der dritten Base $C_{12}H_{31}N_5 \cdot 4HBr \cdot 4AuBr_3$ zusammengesetzt sein. Pinner.

Die Wirkung des Essigsäureanhydrides auf Epichlorhydrin von A. P. N. Franchimont (*Rec. trav. chim.* 1, 43—45) soll nach P. Truchot (*Jahresber. f.* 1865, 503) in der Bildung von Diacetochlorhydrin, $C_3H_5 \cdot (C_2H_3O_2)_2Cl$, Siedepunkt 245° , bestehen. Verfasser hat den Versuch wiederholt und gefunden, dass die Verbindung durch wiederholte Fraktionierung eine chlorfreie Fraktion vom Siedepunkt $258—260^\circ$ und eine Fraktion $188—190^\circ$ vom Chlorgehalt des Monacetdichlorhydrins liefert. Darnach könnte das vermeintliche Diacetochlorhydrin ein Gemisch von Monacetdichlor- und Triacetohydrin sein (wofür auch die analogen Versuche von v. Romburgh [s. folg. Referat] sprechen), doch liessen sich die beiden Componenten nicht rein abscheiden. — Propylchlorid und Essigsäureanhydrid wirkten bei 180° fast gar nicht, abgesehen von der Bildung einer Spur Acetylchlorides, auf einander ein. — Die Reaktion zwischen Epichlorhydrin und Essigsäureanhydrid scheint sich in gleichem Sinne, allerdings bei niedrigerer Temperatur, in offenen Gefässen und augenblicklich zu vollziehen, wenn man trocknes Natriumacetat hinzufügt. Gabriel.

Die Wirkung des Benzoëssäureanhydrides auf Epichlorhydrin von P. van Romburgh (*Rec. trav. chim.* 1, 46—52) ist analog derjenigen des Essigsäureanhydrids (siehe vorangehendes Referat). Die beiden Substanzen in molekularen Mengen zusammengebracht vermischen sich unter Temperaturerniedrigung und werden darnach 7 bis 10 Stunden in geschlossenen Röhren im Schiessofen erhitzt. Beim Oeffnen zeigt sich kein Druck, der Rohrinhalt lässt sich nicht ohne Zersetzung destilliren und verwandelt sich nach einiger Zeit in eine öldurchtränkte Krystallmasse, welche nach wiederholter Krystallisation aus Alkohol farblose, bei 74° schmelzende, in Aether, Benzol, Aceton, Chloroform und heissem Alkohol sehr leicht, viel weniger in kaltem Alkohol und Petroleumäther lösliche Nadeln bildet; dieselben haben bei 12° die Dichte 1.228, sind optisch inaktiv (in 200 mm langer

Schicht einer 5procentigen Benzollösung) und bilden der Analyse zufolge Tribenzoylhydrin, $\text{CH}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2) \cdot (\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2$; mit dieser Auffassung harmoniren auch die Mengen Benzoësäure und Glycerin, welche man durch Verseifung des Körpers mit alkoholischem Kali erhält. Von Wasser resp. wässrigem Alkali wird er nur schwierig selbst bei hoher Temperatur angegriffen. Dieselbe Substanz bildet sich übrigens, wenn man Glycerin (2 g) und Benzoësäureanhydrid (16 g) 16 Stunden auf 200° , oder Glycerin mit der 20fachen Menge Benzoësäure (Berthelot) erst 16 Stunden auf 200° , dann 24 Stunden auf 270° erhitzt. — In den öligen Nebenprodukten liegt anscheinend ein Gemisch von Dibenzoylchlorhydrin und Benzoyldichlorhydrin vor, deren Bildung durch Gleichungen versinnlicht wird. — Aus Trichlorhydrin und Kaliumbenzoat entstand weder bei zweitägigem Erhitzen auf 160° , noch nach Zusatz von Alkohol und 43stündige Digestion bei 100° das obige Tribenzoylhydrin (s. d. folg. Referat).

Gabriel.

Einwirkung von Kaliumbenzoat auf Tribromhydrin von P. van Romburgh (*Rec. trav. chim.* 1, 143). Bei halbtägigem Erhitzen auf 200° bildet sich Tribenzoylhydrin (vergl. das vorangeh. Referat).

Gabriel.

Ueber den Paraldehyd von A. P. N. Franchimont (*Rec. trav. chim.* 1, 239—242). Die gewöhnlich angenommene Constitutionsformel für Paraldehyd, $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3$, nach welcher die Sauerstoffatome beiderseitig an Kohlenstoff gebunden sind, lässt ihn als eine Art Aether auffassen. Hiermit stimmen einige Eigenschaften des Paraldehyds, andere, scheinbar dem widersprechende, lassen sich erklären. Reiner Paraldehyd wird von Natrium nicht einmal in der Hitze angegriffen, bildet mit selbst starker Kalilauge kein Harz, reducirt nicht einmal kochende Silberlösung, verbindet sich weder mit Ammoniak noch mit Bisulfiten, löst besonders in der Wärme Jod-, noch besser Chlorquecksilber, verwandelt sich dagegen mit Bromquecksilber bei 90° in gewöhnlichen Aldehyd zurück. Wird der Paraldehyd mit Chloracetyl, oder Bromacetyl, oder Chlorbenzoyl, oder Schwefelsäure vermischt, so ist die Umwandlung in gewöhnlichen Aldehyd von merklichem Wärmeverlust begleitet, mit Essigsäureanhydrid zeigt sich keine Abkühlung und die Bildung von gewöhnlichem Aldehyd tritt erst bei 130° ein. Gegen Alkalimetalle, gewisse Salze u. s. w. verhält sich also Paraldehyd wie ein Aether, während er von denjenigen Körpern, mit welchen er dieselben Verbindungen wie der Aldehyd selber liefert, zuvor depolymerisirt wird.

Gabriel.

Ueber einige Oxyde der Reihe $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$ und über deren Verhalten zu Wasser von A. Eltekow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1882 (1) 355). Die eigentlichen Oxyde der allgemeinen Formel $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$ unterscheiden sich, den Eigenschaften des Aethylen-

und Propylenoxyds nach zu urtheilen, von den isomeren Aldehyden und Ketonen bekanntlich dadurch, dass sie die Fähigkeit besitzen, sich direkt mit Wasser und anderen Molekülen zu vereinigen. Diese charakteristische Eigenthümlichkeit soll nun den übrigens nur mangelhaft erforschten höheren Oxyden theilweise oder auch ganz abgehen. Um beurtheilen zu können, welche Verbindungen der Reihe $C_n H_{2n} O$ in der That zu den Oxyden gehören und ob die Fähigkeit zur direkten Vereinigung mit der Zunahme des Molekulargewichts allmählich ganz abhanden kommt unternahm Eltekow folgende Untersuchung.

Das Amylenoxyd von Bauer (*Ann. Chem.* 115, 9). Um ein Amylenoxyd von bestimmter Struktur, und zwar das Trimethyläthylenoxyd, zu erhalten, ging Eltekow vom Trimethyläthylen (Sdp. 37—38°) aus, das durch das Bromür in den Essigester und dann mittelst Aetzkali in das bei 176—177° siedende Amylenglycol, das Trimethyläthylenglycol, $OH(CH_3)_2C \cdot CH(CH_3)OH$, übergeführt wurde. Letzteres wurde nun genau nach den Angaben von Bauer zuerst mit Salzsäure, um das Chlorhydrin zu erhalten, und dann mit Kalilauge behandelt. Die auf diese Weise erhaltene bewegliche Flüssigkeit, mit Ketongeruch, von der Zusammensetzung $C_5 H_{10} O$ und mit constantem Siedepunkte von 94—95°, erwies sich aber nicht als das erwartete Amylenoxyd, sondern als das reine Methylisopropylketon, denn beim Zusammenschütteln mit saurem, schwefligsaurem Natrium verwandelte es sich vollständig in die für das Keton charakteristischen Krystalle. Bei der Oxydation entstand nur Essigsäure. Diese Ketonbildung erklärt sich durch die Annahme, dass bei der Einwirkung von Salzsäure kein Chlorhydrin entsteht, sondern eine Abspaltung eines Moleküls Wasser aus dem Trimethyläthylen vor sich geht. Ein mit dem angeblichen Amylenoxyd von Bauer identisches Produkt soll sich nach Carius (*Ann. Chem.* 126, 199) bei der Zersetzung des durch Vereinigung von unterchloriger Säure mit Amylen entstehenden Chlorhydrins bilden. Eltekow beweist aber, dass das auf diesem Wege entstehende Produkt das wirkliche Amylenoxyd ist. Zur Darstellung desselben wurde zu gut mit Eiswasser abgekühltem Trimethyläthylen ganz allmählich unter beständigem Schütteln eine Lösung von unterchloriger Säure zugesetzt, wobei nur dann eine vollständig klare Lösung des Chlorhydrins erhalten wird, wenn auch die geringste Erwärmung vermieden worden war. Zur Beseitigung des Ueberschusses der unterchlorigen Säure wurde erst saures schwefligsaures Natrium, dann bis zu erfolgter Abscheidung der Oelschicht trocknes Kaliumcarbonat zugesetzt und endlich unter Zusatz von festem Aetzkali abdestillirt. Das aus dem Destillate durch Pottasche abgeschiedene und dann fraktionirte Trimethyläthylenoxyd, $O \begin{array}{l} \diagup C(CH_3)_2 \\ \diagdown CH \cdot CH_3 \end{array}$, stellt

eine farblose, bewegliche, bei 75—76° siedende Flüssigkeit dar, die mit saurem, schwefligsaurem Natrium in keine Verbindung eingeht. Das spezifische Gewicht ist 0.8293 bei 0°; die Dampfdichte entspricht der Formel $C_5H_{10}O$. Beim Zusammenschütteln des Oxydes mit dem dreifachen Volum Wasser erfolgt, schon bei Zimmertemperatur, eine vollständige Lösung und es entsteht das Additionsprodukt des Amylenoxyds zu Wasser, das Trimethyläthylenglycol. Auch mit anderen Molekülen (von Säuren, Ammoniak) entstehen Additionsprodukte.

Das Isopropyläthylenoxyd, $O \begin{array}{l} \diagup CH \cdot C_3H_7 \\ \diagdown CH_2 \end{array}$, wurde ganz analog

dem eben beschriebenen Oxyde mittelst der unterchlorigen Säure, aus dem, nach Wischnegradsky (*Ann. Chem.* 190, 328) dargestellten Isopropyläthylen gewonnen. Dasselbe siedet bei 82°; seine Eigenschaften entsprechen denen des isomeren Trimethyläthylenoxyds, mit saurem schwefligsaurem Natrium bildet es gleichfalls keine Verbindung. Ein wesentlicher Unterschied zeigt sich aber in seinem Verhalten zu Wasser, mit dem es bei Zimmertemperatur sich nicht verbindet. Vollständige Lösung erfolgt erst nach 50—60 stündigem Erhitzen auf 100°, hierbei bildet sich natürlich das Isopropyläthylenglycol. Auf demselben Wege gelang auch die Darstellung des dritten isomeren Oxydes,

des Methyläthyläthylenoxyds, $O \begin{array}{l} \diagup CH \cdot C_2H_5 \\ \diagdown CHCH_3 \end{array}$. Als Ausgangs-

punkt diente dazu das symmetrische Methyläthyläthylen aus dem Jodür des sekundären Methylpropylcarbinols. Dieses bei 80° siedende Oxyd verhält sich ganz analog dem Isopropyläthylenoxyd; mit Wasser vereinigt es sich nur bei andauerndem Erhitzen auf 100° zu dem symmetrischen Amylenglycol (Sdp. 187—188°). Das Verhalten der soeben beschriebenen drei Oxyde zu Wasser führt zu der Annahme: »dass Oxyde, in welchen das Sauerstoffatom mit einem tertiären Kohlenstoffatom verbunden ist, sich viel energischer mit Wasser vereinigen werden, als diejenigen, in welchen der Sauerstoff nur mit primären oder sekundären Kohlenstoffatomen in unmittelbarer Verbindung steht.« Die weiteren Versuche bestätigen diese Annahme vollkommen.

Das Isobutylenoxyd, $O \begin{array}{l} \diagup C(CH_3)_2 \\ \diagdown CH_2 \end{array}$, wurde durch Zersetzen des

Chlorhydrins des Isobutylenglycols, welches nach Butlerow's Vorschrift (*Ann. Chem.* 144, 25) bereitet worden war, erhalten. Dasselbe siedet bei 51—52°; die Dampfdichte entspricht der Formel C_4H_8O , das spezifische Gewicht ist 0.8311 bei 0°. Mit Wasser vereinigt es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur unter bedeutender Erwärmung zu dem Isobutylenglycol, dessen Ausbeute, ebenso wie bei den schon

beschriebenen Oxyden, wieder der Theorie entsprach. Das Dimethyl-
 äthylenoxyd, $\text{O} \begin{array}{l} \diagup \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \\ | \\ \diagdown \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$, wurde wieder auf demselben Wege aus

dem symmetrischen Butylen dargestellt, welches letztere nach Puchot (*diese Berichte* XIII, 2395) aus dem Isobutylalkohol gewonnen war. Da aber das auf diese Weise entstehende symmetrische Butylen immer noch Isobutylene enthält, so wurde das verdichtete Gas in zugeschmolzenen Röhren nach Butlerow (*diese Berichte* IX, 77) mit Schwefelsäure zur Entfernung des Isobutylens behandelt. Das bei 56 bis 57° siedende Dimethyläthylenoxyd ist ganz analog seinem isomeren Oxyde; mit Wasser vereinigt es sich aber bedeutend langsamer zu dem entsprechenden Glycole. Obgleich die Lösung schon bei Zimmertemperatur beginnt, so erfordert sie zur Beendigung dennoch Erwärmen. — Von Oxyden mit 6 Kohlenstoffatomen waren bis jetzt 3 bekannt, doch als wirkliches Glycolanhydrid war keins derselben genügend charakterisirt. Eltekow wählte zu seinen Untersuchungen ein sekundär-sekundäres und ein tertiär-tertiäres Oxyd. Als Ausgangspunkt zur Gewinnung des Methyl(normal)propyläthylenoxyds,

$\text{O} \begin{array}{l} \diagup \text{CH} \cdot \text{C}_3\text{H}_7 \\ | \\ \diagdown \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$, diente der Mannit, aus dem nach der von Hecht

(*Ann. Chem.* 172, 70) verbesserten Methode von Erlenmeyer und Wanklyn das Methylpropyläthylen dargestellt wurde, welches dann mittelst des Chlorhydrins des Hexylenglycols in das erforderliche Oxyd übergeführt wurde. Dasselbe siedet bei 109—110°, mit Wasser verbindet es sich zu dem entsprechenden Glycole nur bei sehr andauerndem Erwärmen auf 100—110° in zugeschmolzenen Röhren. Um zu dem anderen Hexylenoxyde zu gelangen, musste erst der entsprechende Kohlenwasserstoff erhalten werden.

Darstellung des Tetramethyläthylens. Zuerst wurde nach Wischnegradsky (*Ann. Chem.* 190, 328) aus dem käuflichen Amylen das Trimethyläthylen durch Ausschneiden aus dem von der Schwefelsäure aufgenommenen Theile des Amylens gewonnen. Der so erhaltene Kohlenwasserstoff siedete constant bei 37—38° und liess sich quantitativ in das Chlorür des tertiären Amylalkohols überführen. Die Gewinnung des nöthigen Hexylens aus diesem Amylen wurde durch Erhitzen des letzteren mit Methyljodid in Gegenwart von Bleiglätte ausgeführt (*diese Berichte* XI, 412). Bei dieser Reaktion entstehen nun zwei Kohlenwasserstoffe: das bei 73° siedende Tetramethyläthylen und ein Heptylen mit dem Siedepunkte 78—80°. Zur Bewerkstelligung der Trennung wurde das Gemenge der beiden Kohlenwasserstoffe durch Behandeln mit rauchender Salzsäure in die Chlorüre übergeführt, die dann durch fraktionirte Destillation getrennt werden konnten, da die flüssige Chlorwasserstoffverbindung des Tetramethyläthylens bei

112° siedet, die feste Verbindung des Heptylens aber erst bei über 130° schmilzt. Das aus dem flüssigen Chlorüre durch Zersetzen mit alkoholischer Kalilösung erhaltene Hexylen erwies sich als fast vollkommen reines Tetramethyläthylen vom Siedepunkt 73°. Mit Brom gab es ein bei 140° schmelzendes Bromür. Aus dem festen Chlorüre wurde, und zwar in theoretischer Menge, das unsymmetrische Methyl(tertiär)butyläthylen vom Siedepunkt 78—80° erhalten, also das zuerst von Butlerow aus dem Jodür des Pentamethyläthol erhaltene Heptylen (*diese Berichte* VIII, 166). Das Bromür dieses primär-tertiären Heptylens gab beim Einwirken von Wasser und Bleioxyd ein 7 Kohlenstoffatome enthaltendes Aldehyd, wie es nach den von Eltekow selbst entdeckten Regelmässigkeiten zu erwarten war (*diese Berichte* XI, 990). Die Entstehung des Tetramethyläthylens aus dem Amylen erklärt sich leicht aus der Gleichung $(\text{CH}_3)_2\text{C} : \text{C}(\text{CH}_3)\text{H} + \text{CH}_3\text{J} = (\text{CH}_3)_2\text{C} : \text{C}(\text{CH}_3)_2 + \text{HJ}$. Um aber die gleichzeitige Entstehung des Heptylens von Butlerow, ohne Annahme einer molekularen Umlagerung zu verstehen, muss man voraussetzen, dass im angewandten Amylen, ausser dem Trimethyläthylen, noch eine bedeutende Menge des unsymmetrischen Methyläthyläthylens vorhanden sein musste. Zur Bestätigung dieser Voraussetzung griff Eltekow wieder zu seiner bekannten Reaktion der Einwirkung von Bleioxyd und Wasser auf das Bromür des Trimethyläthylens, wobei vollkommene Reinheit desselben vorausgesetzt, nur das Methylisopropylketon entstehen durfte. In der That wurde aber neben diesem Ketone auch etwas Valerianaldehyd aufgefunden, doch in so geringer Menge, dass hierdurch das so reichliche Auftreten des Heptylens bei der Gewinnung des Hexylens nicht erklärt werden kann.

Das Tetramethyläthylenoxyd. Da beim allmählichen Zugiessen von unterchloriger Säure zu dem Tetramethyläthylen sich bald eine krystallinische Masse auszuschcheiden begann, so wurde der Kohlenwasserstoff vorher mit Aether verdünnt. Um aber zugleich einen jeden Ueberschuss von Säure vermeiden zu können, der ja die Bildung von Nebenprodukten zur Folge haben würde, wurde jedesmal durch einen besonderen Versuch schon vorher bestimmt, wieviel unterchloriger Säure zur vollständigen Lösung des Hexylens verbraucht werden muss. Nach Beendigung der Reaktion und Abdunstung des Aethers blieben lange Nadeln zurück, die alle Eigenschaften des Pentamethylätholhydrats besaßen, aber die Analyse zeigte, dass sich das Pinakonchlorhydrin, $\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{C} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$, gebildet hatte. Der Schmelzpunkt war 55°. Wurde dieses Chlorhydrin mit einer concentrirten Lösung von Aetzkali zersetzt, so erhielt man in der Vorlage Krystalle des Pinakonhydrats, und nur beim Destilliren über festem Aetzkali in Gegenwart von sehr wenig Wasser sammelte sich in der Vorlage das erwartete Tetramethyläthylenoxyd, das bei 95—96° siedet. Die Dampfdichte entspricht

der Formel $C_6H_{12}O$. Mit saurem schwefligsaurem Natrium bildet es keine Verbindung, mit Wasser geht aber die Vereinigung unter bedeutender Wärmeentwicklung vor sich, und zwar noch energischer als die bei der Bildung des Isobutylenoxyds beobachtete, was übrigens auch vorauszusehen war, da dieses Hexylenoxyd zwei tertiäre Kohlenstoffatome enthält. Dass beim Schütteln des Tetramethyläthylenoxyds mit Wasser, trotz vorsichtiger Vereinigung die Lösung klar bleibt, wird wahrscheinlich durch die Entstehung einer übersättigten Lösung bedingt, denn es genügt das Rohr zu öffnen um sofort eine Krystallmasse des Pinakonhydrats zu erhalten.

Was endlich das Verhalten der beiden einfachsten Oxyde zu Wasser anbetrifft, so dürfte ihre Vereinigung mit Wasser nicht besonders energisch vor sich gehen, da sie ja keinen tertiären Kohlenstoff enthalten. Mit dem Äthylenoxyde wurden keine Versuche angestellt; das Verhalten des Propylenoxyds rechtfertigt aber die gemachte Voraussetzung vollkommen, denn obgleich dasselbe sich in 3 Volume Wasser wohl auflöst, so scheidet es sich dennoch bei Zusatz von Pottasche wieder unverändert aus. Die Bildung des Propylen-glycols geht erst bei 7—8stündigem Erhitzen auf 100° vor sich.

Wie vorliegende Untersuchung zeigt, erleidet also die durch die Lage des Sauerstoffatoms bedingte charakteristische Eigenthümlichkeit der Oxyde zu direkter Vereinigung mit Zunahme des Molekulargewichts nur eine ganz geringe Einbusse, kommt aber nicht ganz abhanden. Die Hydratation z. B. des Dimethyläthylenoxyds verläuft etwas schneller, als die des Methyläthyläthylenoxyds, und letztere wiederum besser, als die des Methylpropyläthylenoxyds. Doch den bedeutendsten und hauptsächlichsten Einfluss auf die genannte Eigenthümlichkeit der Oxyde übt immer die Struktur der beiden unmittelbar mit dem Sauerstoff verbundenen Kohlenstoffatome aus.

Jawein.

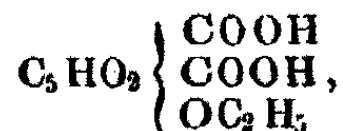
Ueber Nitrophenyläther der dreibasischen Amelsensäure von A. Weddige (*Journ. pr. Chem.*, N. F., 26, 444). Zur Darstellung des Orthonitrophenyläthers werden 2 Äquivalente Chloroform und 3 Äquivalente Nitrophenolkalium mit der 4—6fachen Menge Alkohols 10 Stunden im geschlossenen Rohr auf $140—150^\circ$ erhitzt. Das von Chloroform und Alkohol durch Erwärmen befreite Reaktionsprodukt wird mit kohlensaurem Natron ausgekocht und dann aus Alkohol umkrystallisirt. Der Aether ist auch in heissem Alkohol schwer löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten in feinen farblosen Nadeln, die bei 182° schmelzen. Der Paranitrophenyläther wird am besten aus heissem Benzol umkrystallisirt; er ist in Alkohol noch schwerer löslich als jener. Sein Schmelzpunkt liegt bei 232° . Durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure gehen die Nitrophenyläther in krystallisirte Basen über, welche, zumal auf die Fähigkeit hin, bei der Oxydation Farbstoffe zu liefern, näher untersucht werden sollen.

Schotten.

Darstellung von Chlorkohlensäuremethyläther, Notiz von A. Klepl (*Journ. pr. Chem.*, N. F., 26, 347). Chlorkohlenoxyd wird in wenige Cubikcentimeter reinen, durch Eiswasser gekühlten Chlorkohlensäuremethyläthers geleitet und diesem nach und nach kleine Mengen Methylalkohol zugefügt. Nach Verbrauch von 150 ccm Alkohol wird zweckmässig eine neue Operation angefangen. Der so dargestellte Chlorkohlensäuremethyläther siedet nach wenigen Destillationen im Linnemann'schen Apparat bei 71—71.5°. Das Chlorkohlenoxyd wurde nach der Vorschrift von Wilm und Wischin (*Ann. Chem.* 147, 150) hergestellt und durch Ueberleiten über erwärmtes Antimon von Chlor befreit. Chlorkohlensäureäthyläther lässt sich nach der beschriebenen Methode ebenfalls mit Vortheil darstellen. Schotten.

Wirkung des Natriumäthylates auf symmetrisches dibrombernsteinsaures Natrium von E. Mulder und H. J. Hamburger (*Rec. trav. chim.* 1, 154—155). In 25 g circa 98procentigen Alkohols wurden 0.2875 g Natrium gelöst, alsdann mit 1 g trockenem Natriumdibromsuccinat unter später zu beschreibenden Bedingungen zusammengebracht. Die entstandene gelatinöse Masse ward nach Wasserzusatz abfiltrirt und die Lösung mit Alkohol gefällt; die neuentstandene, gelatinöse Fällung stellte nach dem Auswaschen mit Alkohol und Trocknen im Vacuum eine voluminöse, sehr hygroskopische Masse dar von der Zusammensetzung $\text{NaO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{ONa}$, das ist äthoxybrombernsteinsaures Natrium (monobromoäthylmalate). Das letzte Bromatom scheint sich also schwieriger ersetzen zu lassen. Gabriel.

Die Mekonsäure und einige Derivate derselben von E. Mennel (*Journ. pr. Chem.* N. F. 26, 449—473). Leitet man in die in dem doppelten Gewicht Alkohol suspendirte, vollkommen trockene Mekonsäure so lange Salzsäuregas, bis sich aus der anfangs eingetretenen Lösung Krystalle abscheiden, so hat sich vorzugsweise der bei 179° schmelzende Monoäthyläther gebildet. Bei weiterer Einwirkung der Salzsäure entsteht der Diäthyläther, Schmelzpunkt 111.5°. Durch Digestion des Silbersalzes dieses Aethers mit Jodäthyl wird auch der Wasserstoff des alkoholischen Hydroxyls durch Aethyl ersetzt; es entsteht der schon *diese Berichte* XIV, 1408 von Ost erwähnte Mekonsäuretriäthyläther. Anhaltendes Kochen mit Wasser verwandelt diesen Aether in die zweibasische Aethylmekonsäure,



Schmelzpunkt 200°. Sie ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwieriger in Aether. Auch die Salze sind leicht löslich mit Ausnahme des Kupfersalzes und des mit 1½ Molekülen Wasser krystalli-

sirten Bleisalzes. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt geht die Säure unter Kohlensäureabspaltung in die in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht lösliche, bei 240° schmelzende Aethylkomensäure über. Das Silbersalz dieser Säure krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln mit 2½ Molekülen Wasser. Mit concentrirter Salzsäure im Rohr auf 120° erhitzt geht die Säure in Komensäure über. Wird der oben erwähnte Mekonsäuremonoäthyläther, in heissem Wasser gelöst, mit Ammoniak übergossen, so scheidet sich auf Zusatz von Salzsäure Monomekonaminsäure krystallinisch aus. Mit zwei Molekülen Ammoniak verbindet sich dieselbe zu einem basischen Ammoniaksalz. Die Säure wie das Salz sind sehr unbeständig; beim Eindampfen der wässrigen Lösung entsteht Mekonsäure. Wird Mekonsäure in Gegenwart von Wasser mit Brom behandelt, so bildet sich unter Abspaltung von Kohlensäure die in Blättchen krystallisirende Bromkomensäure neben der in grossen Krystallen ausfallenden Bromoxylbromkomensäure, $C_5HBrO_2 \begin{cases} COOH \\ OBr \end{cases} + 3H_2O$. Die letztere geht unter der Einwirkung reducirender Agentien, und zwar schon durch schweflige Säure in Bromkomensäure über. Der Aethyläther der Bromoxylsäure entsteht in analoger Weise aus Mekonsäureäther. Für sich oder mit Wasser erhitzt geht er in den in weissen Nadeln krystallisirenden, bei 140° schmelzenden Bromkomensäureäther über, welcher sich auch aus dem Silbersalz der Bromkomensäure und Jodäthyl darstellen lässt. Auf den Di- und Triäthyläther der Mekonsäure wirkt Brom nicht ein.

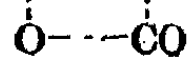
Schotten.

Einwirkung von Säureanhydriden auf Aldehyde, Acetone und Oxyde von A. P. N. Franchimont (*Rec. trav. chim.* 1, 243 bis 251). Aus den durch mehrstündige Einwirkung bei Wasserbadtemperatur erzielten Produkten von Benzoylchlorid auf Aethyl- oder Paraäthyl- oder Valeraldehyd, oder Aceton liessen sich ausser Benzoesäure und eventuell den bekannten Condensationsprodukten des Acetons keine definirten Körper isoliren, ebenso wenig aus Benzoylbromid oder Acetylchlorid und Aceton. Die von Wurtz, Simpson (1858) und Tawildaroff (1874) dargestellten Additionsprodukte von Chlor- oder Bromacetyl und Aldehyd konnten auch aus Paraldehyd erhalten werden und wurden genauer untersucht. Das Acetylchloridaldehyd entsteht durch 6stündige Digestion der beiden Componenten bei 100° und siedet nach wiederholter Destillation der mittleren (120—124°) Fraktionen des Reaktionsproduktes unter geringer Zersetzung bei 121.5° unter 746 mm Druck und zeigt die Dichte 1.114 bei 15°; von Wasser wird es leicht zersetzt und giebt bei Digestion mit Silbernitratlösung den ganzen Chlorgehalt ab, während es bei der Carius'schen Halogenbestimmung einen schwer zersetzlichen, nach Chlorpikrin riechenden Körper bildet; die höher siedenden (über 124°) Fraktionen enthalten

Aethylidendiacetat, welches sich auch aus Essigsäureanhydrid und Paraldehyd (besser Aldehyd) bereiten lässt, unzersetzt bei 167° und 744 mm Druck siedet und die Dichte 1.073 bei 15° besitzt; die niedriger siedenden (unter 120°) Fraktionen scheinen nur aus Chloracetyl und Aldehyd zu bestehen. — Die besprochenen Verbindungen werden den durch Addition zweier Säureanhydride entstehenden Körpern zur Seite gestellt und zerfallen durch Hitze allgemein in beständigere Substanzen oder in die Componenten; so zerfällt auch Benzoëbuttersäureanhydrid bei der Destillation in Benzoë- und Buttersäure.

Gabriel.

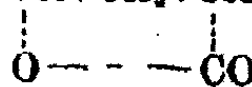
Untersuchungen über die ungesättigten Säuren von Rudolph Fittig. Sechster Theil. (*Ann.* 216, 26 — 199). Verfasser theilt in Verbindung mit einer Reihe von Schülern die Fortsetzung seiner ausgedehnten Untersuchungen über ungesättigte Säuren mit. Es handelte sich dabei zunächst darum, durch eine grössere Zahl von Thatsachen festzustellen, dass in den Lactonen und Lactonsäuren der Ring C . C . C



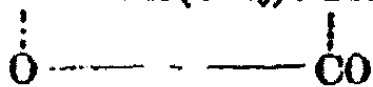
charakteristischer Bestandtheil ist und dass Lactonbildung eintritt, sobald ein Hydroxyl an einem in γ -Stellung zu einer Carboxylgruppe befindlichen Kohlenstoff vorhanden ist. Ferner sollte untersucht werden, ob auch lactonartige Bindung zwischen zwei Kohlenstoffen, die in δ -Stellung sich befinden, eintreten kann.

1. Ueber zwei neue Caprolactone von Leo Guttstein. Aus Natriumacetessigäther und α -Brompropionsäureäther (erhalten durch Erhitzen von Propionsäure mit der berechneten Menge Brom auf 130°, Vermischen des farblosen Produkts mit absolutem Alkohol, Sättigen mit Salzsäuregas und nach Verjagung des überschüssigen Alkohols Fällen mit Wasser und Destillation des abgeschiedenen Aethers, der bei 162° siedete) wurde nach bekannter Methode β -Methylacetsuccinsäureäther, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \begin{array}{l} \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$, dargestellt, der bei 262 — 263° siedende Aether mit Salzsäure zersetzt und die erhaltene β -Acetoisobuttersäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \begin{array}{l} \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CH}_3 \end{array}$, um daraus die Oxysäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \begin{array}{l} \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CH}_3 \end{array}$, die ihrerseits unter Wasserabspaltung in das Lacton übergehen musste, zu gewinnen, mit Natriumamalgam bei gelinder Wärme so reducirt, dass durch vorsichtigen Schwefelsäurezusatz die Flüssigkeit schwach alkalisch gehalten wurde. Nach beendiger Einwirkung wurde die Flüssigkeit angesäuert, aufgeköcht, Pottasche bis zur alkalischen Reaction hinzugefügt und mit Aether ausgeschüttelt. Nach Verjagung des Aethers

bleibt das symmetrische Caprolacton, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3$,



als eine bei 206° siedende, bei -17° noch nicht erstarrende Flüssigkeit, die in 20 — 25 Volumen Wasser sich löst, beim Erwärmen der wässrigen Lösung zunächst sich zum Theil wieder ausscheidet, um bei 80° sich wieder klar zu lösen. Beim Kochen mit Basen geht das Lacton über in α -Methyl- γ -oxyvaleriansäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$, deren Baryumsalz ein allmählich glasartig erstarrender Syrup und deren Silbersalz ein schnell sich schwärzendes, ziemlich leicht lösliches Salz ist. — Das β -Methylvalerolacton, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2$, konnte nicht in reinem Zustande darge-

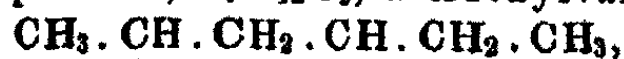


stellt werden, weil es nicht gelang, den als Ausgangsmaterial benutzten

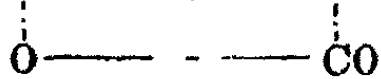
α -Methylacetsuccinsäureäther, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C} \cdot (\text{CH}_3) \cdot \begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$

rein zu gewinnen. Er sollte aus Jodmethyl und Natriumacetsuccinsäureäther bereitet werden, allein schon der Acetsuccinsäureäther zersetzt sich etwas bei der Destillation, wie es auch der oben erwähnte β -Methylacetsuccinsäureäther thut, und in erhöhtem Maasse zersetzt sich der α -Methylacetsuccinsäureäther. Es wurde deshalb der unreine, nicht völlig methylirte Aether mit Salzsäure verseift, dann reducirt u. s. w. und so ein Gemenge von Valerolacton und Caprolacton, welches bei 205 — 212° siedete und durch Fraktionirung nicht getrennt werden konnte, erhalten.

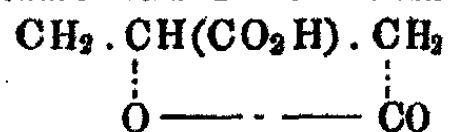
2. Ueber ein neues Hepto- und Octolacton von Sidney Young. Das Heptolacton, $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$, α -Aethylvalerolacton,



wurde aus dem aus Brombuttersäureäther und Natriumacetessigäther dargestellten β -Aethylacetsuccinsäureäther durch Verseifen mit Salzsäure, Reduciren der entstandenen Aethylacetpropionsäure mit Natriumamalgam u. s. w. gewonnen. Das Lacton siedet bei 219.5° , erstarrt nicht bei -18° , besitzt bei 16° das specifische Gewicht 0.992, ist ziemlich schwer in Wasser löslich und liefert beim Kochen mit Basen Oxyheptylsäure, deren Baryumsalz ein allmählich erhärtender Syrup ist und sich leicht unter Bildung von Baryumcarbonat zersetzt und deren Silbersalz ein ziemlich leicht löslicher Niederschlag ist. Die freie Oxyheptylsäure zerfällt schon bei gewöhnlicher Temperatur zum grössten Theil in Lacton und Wasser. — Das Octolacton, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$, α -Aethyl- β -methylvalerolacton, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, wurde aus dem



5. Ueber Itamalsäure, Paraconsäure und Aconsäure von Alexander Beer. Nach Swarts erhält man beim Erhitzen einer verdünnten Lösung von Itamonochlorbrenzweinsäure, $C_5H_7ClO_4$, mit Calciumcarbonat, bis die Kohlensäureentwicklung aufhört, Eindampfen der mit etwas Kalkwasser völlig neutralisirten Lösung und Fällen mit Alkohol itamalsauren Kalk, während aus dem Filtrat durch etwas Aether paraconsaurer Kalk sich ausscheidet. Durch genaue Zersetzung des itamalsauren Kalks mit Oxalsäure und Verdunstenlassen der Lösung soll die freie Itamalsäure in leicht zerfliesslichen, bei $60-65^\circ$ schmelzenden Krystallen erhalten werden können. Die Paraconsäure soll im Gegensatz zur Itamalsäure schwer löslich in Aether sein und bei ca. 70° schmelzen. Die Salze der Paraconsäure, $C_5H_6O_4$, besitzen nach Swarts grosse Tendenz, in die um H_2O reichere Itamalsäure überzugehen, nur das Kalksalz und das Silbersalz haben grössere Beständigkeit. Verfasser hat die Versuche von Swarts wiederholt und als Ausgangsmaterial Itamonobrombrenzweinsäure (durch sechstägiges Stehenlassen von Itaconsäure mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure gewonnen) angewendet und beim Kochen mit Calciumcarbonat ausschliesslich itamalsauren Kalk, $C_5H_6O_4Ca + H_2O$, erhalten, welcher erst bei 180° und dann nur sehr langsam das Krystallwasser verliert, in Wasser sehr schwer löslich ist, beim Kochen seiner Lösung in Pulverform sich abscheidet, aber beim langsamen Verdampfen derselben, namentlich wenn er nicht ganz rein ist, noch etwas Bromcalcium enthält, bis zum dicken Syrup sich einengen lässt, ohne sich auszuscheiden. Bei der Zersetzung dieses Salzes durch Oxalsäure nach der Vorschrift von Swarts wurde jedoch keine Itamalsäure ($C_5H_8O_5$), sondern stets und lediglich Paraconsäure, $C_5H_6O_4$, erhalten. Man kann diese jedoch bequemer und in fast theoretischer Ausbeute darstellen, wenn man Itabrombrenzweinsäure mit der 10fachen Menge Wasser mehrere Stunden am Rückflusskühler kocht, nach dem Erkalten die entstandene Bromwasserstoffsäure mit der berechneten Menge Silberoxyd entfernt, etwas gelöstes Silberoxyd durch Schwefelwasserstoff beseitigt und eindampft. Der Paraconsäure wird die Constitution



zugeschrieben. — Die aus Itadibrombrenzweinsäure dargestellte Aconsäure, $C_5H_4O_4$ (Schmelzpunkt $163-164^\circ$), deren Natriumsalz in grossen, asymmetrischen Tafeln krystallisirt, wird durch längeres Kochen mit Wasser zersetzt. Mit Brom vereinigt sie sich auch bei Abwesenheit von Wasser nicht und durch Natriumamalgam wird sie in eine ölige Säure übergeführt, deren Reinigung nicht möglich war.

6. Ueber das Phenylbutyrolacton und die Phenylparaconsäure von Harry W. Jayne. Um seine Ansicht, dass die von

Perkin dargestellte Phenylcrotonsäure und Phenylisocrotonsäure gerade umgekehrt constituirt seien, wie Perkin annimmt, dass die Phenylcrotonsäure die Constitution $C_6H_5 \cdot CH = C \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CO}_2H \end{smallmatrix}$, die Isophenylcrotonsäure aber $C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ besitze und ein Lacton zu bilden im Stande sei, durch den Versuch zu erweisen, hat Verfasser mit Hilfe der Perkin'schen Reaktion die letztere Säure dargestellt. Es zeigte sich dabei, dass man eine viel bessere Ausbeute erhält, wenn man Benzaldehyd statt mit Bernsteinsäureanhydrid und bernsteinsaurem Natrium mit Essigsäureanhydrid und Natriumsuccinat im Oelbad fünf Stunden lang auf $125 - 130^\circ$ am Rückflusskühler erhitzt. Das in Wasser gelöste Reaktionsprodukt wird mit Aether ausgeschüttelt, der ätherischen Lösung die sauren Verbindungen durch Sodalösung entzogen und die alkalische, wässrige Flüssigkeit mit Salzsäure angesäuert. Es entsteht ein reichlicher Niederschlag, der ausser der Phenylcrotonsäure noch eine andere von Perkin, der bei viel höherer Temperatur operirte, nicht beobachtete Säure, die Phenylparaconsäure, enthält. Diese beiden Säuren sind durch Schwefelkohlenstoff, worin die Phenylparaconsäure unlöslich ist, leicht zu trennen. Das Natriumsalz der letzteren Säure ist übrigens in der wässrigen Lösung des Reaktionsproduktes noch enthalten, woraus die Säure durch Fällen mit Salzsäure gewonnen werden kann.

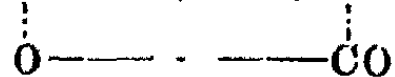
Die Isophenylcrotonsäure ist kaum in kaltem, schwer in kochendem Wasser löslich und krystallisirt daraus in langen, dünnen Nadeln; sie löst sich sehr leicht in Alkohol und Aether, schmilzt bei 86° und siedet fast unzersetzt bei 302° . Das Baryumsalz, $(C_{10}H_9O_2)_2Ba + 3H_2O$, bildet leicht lösliche, grosse Krystalle, das Calciumsalz, $(C_{10}H_9O_2)_2Ca + 3H_2O$, sehr leicht lösliche Nadeln, die das letzte halbe Molekül H_2O nicht ohne Zersetzung verlieren. Mit Bromwasserstoff vereinigt sich die Säure sehr leicht zu Phenylbrombuttersäure, $C_{10}H_{10}BrO_2$, welche bei 69° schmilzt und leicht Bromwasserstoffsäure abgibt. Beim kurzen Kochen mit Wasser, augenblicklich beim Uebergiessen mit verdünnter Sodalösung geht die gebromte Säure in das Phenylbutyrolacton, $C_6H_5 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2$,



über (vergl. Pechmann, *diese Berichte* XV, 890). Das Lacton schmilzt bei 37° , siedet bei 306° , ist etwas in kochendem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether löslich und krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in rhombischen Tafeln ($a : b : c = 0.6106 : 1 : 0.426$; Formen: $P, \infty P \overset{\sim}{2}, \infty P \overset{\sim}{\infty}, \infty P \overset{\sim}{\infty}, \frac{1}{2} P \overset{\sim}{\infty}, 0 P$). Es besitzt angenehmen, aromatischen Geruch und verwandelt sich beim Kochen mit Basen in die Phenyloxybuttersäure. Das Baryumsalz dieser Säure, $(C_{10}H_{11}O_3)_2Ba$, ist ein sprödes Gummi, das Silbersalz, $C_{10}H_{11}O_3Ag$,

ein weisser, lichtbeständiger Niederschlag. Die freie Säure lässt sich aus dem Baryumsalz durch Zersetzen mit Salzsäure bei 0° und Ausschütteln mit Aether gewinnen. Sie krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in durchsichtigen, flachen Krystallen, schmilzt bei 70°, geht aber schon bei 65 — 70° langsam in das Lacton über. — Die Isophenylcrotonsäure vereinigt sich mit Brom zu der bei 138° schmelzenden Phenyl-dibrombuttersäure, $C_{10}H_{10}Br_2O_2$. Durch anhaltende Einwirkung von Natriumamalgam lässt sich aus Isophenylcrotonsäure die Phenylbuttersäure, $C_{10}H_{12}O_2$, gewinnen, welche ziemlich löslich in warmem Wasser ist und daraus in langen Blättchen krystallisirt, bei 47.5° schmilzt und bei ca. 290° siedet. Ihr Calciumsalz ist amorph, ihr Baryumsalz bildet dünne Blättchen, beide Salze aber zersetzen sich schon bei 100°.

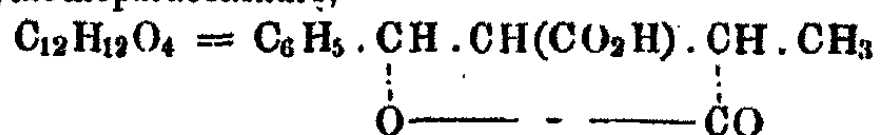
Die Phenylparaconsäure, $C_{11}H_{10}O_4$, ist stets das Hauptprodukt bei der Darstellung der Isophenylcrotonsäure. Sie löst sich ziemlich leicht in warmem Wasser und krystallisirt daraus in langen, glänzenden Nadeln, die bei 99° schmelzen, aber $\frac{1}{4}$ Molekül H_2O enthalten, das sie bei 100° verlieren, um dann bei 109° zu schmelzen. In Alkohol und Aether ist die Säure sehr leicht löslich, in Schwefelkohlenstoff völlig unlöslich. Als Lactonsäure giebt sie beim Neutralisiren mit kohlensauern Salzen mit einem Aequivalent Base Salze. So bilden das Baryumsalz, $(C_{11}H_9O_4)_2Ba + 3H_2O$, leicht lösliche, glänzende, das Calciumsalz, $(C_{11}H_9O_4)_2Ca + 2H_2O$, seidenglänzende Krystalle. Beim Erhitzen auf 140° geht dasselbe in isophenylcrotonsäures Salz über. Das Silbersalz, $C_{11}H_9O_4Ag$, ist ein weisser, lichtbeständiger, flockiger Niederschlag. Beim Kochen der Phenylparaconsäure mit Barytwasser entsteht das phenylitamsäure Baryum, $C_{11}H_{10}O_5Ba + 2H_2O$, welches vierseitige, in Wasser schwer lösliche Tafeln bildet. Das in analoger Weise dargestellte phenylitamsäure Calcium ist wasserfrei. Das Silbersalz, $C_{11}H_{10}O_5Ag_2$, ist ein weisser, flockiger Niederschlag, der bei wiederholtem Umkrystallisiren krystallinisch wird. Die freie Phenylitamsäure existirt nicht. Beim langsamen Erhitzen zerfällt die Phenylparaconsäure bei 150° beginnend unter Entwicklung von Kohlensäure in Isophenylcrotonsäure und wenig Phenylbutyrolacton. Die Constitution der Phenylparaconsäure ist $C_6H_5 \cdot CH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2$



7. Ueber die Phenylloxypivalinsäure von Rud. Fittig und W. Jayne. Da bei der Darstellung der Isophenylcrotonsäure eine bessere Ausbeute bei Ersetzung des Bernsteinsäureanhydrids durch Essigsäureanhydrid erzielt wurde, da ferner als Hauptprodukt die Phenylparaconsäure entsteht, die fast ausschliesslich sich bildet, wenn die Reaktion im Wasserbade ausgeführt wird, so nimmt Fittig an

dass bei der Perkin'schen Reaktion das Essigsäureanhydrid sich überhaupt nicht an der Reaktion beteiligt und dass zunächst eine Aneinanderlagerung von Benzaldehyd und Natriumsalz nach Art der Aldolbildung stattfindet: $C_6H_5 \cdot CHO + X \cdot CH \cdot CO_2Na = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C \begin{smallmatrix} X \\ \vdots \\ CO_2Na \end{smallmatrix}$, dass jedoch meist wegen der zu hohen Reaktionstemperatur dieses erste Produkt unter Wasserabspaltung sich zersetzt. Um für diese Ansicht Anhaltspunkte zu gewinnen, wurde Benzaldehyd mit isobuttersaurem Natrium und Isobuttersäureanhydrid im Wasserbad am Rückflusskühler erhitzt. Perkin hatte seiner Zeit hierbei, weil die Versuchstemperatur sehr hoch gehalten wurde, lediglich β -Butenylbenzol, $C_{10}H_{12}$, erhalten. Das Reaktionsprodukt wurde zunächst alkalisch gemacht, durch Aether der Benzaldehyd entfernt, dann die Flüssigkeit angesäuert, die abgeschiedene Isobuttersäure durch Kochen der Flüssigkeit zum grossen Theil verjagt, das rückständige Oel in Baryumsalz verwandelt und das gereinigte Salz durch Salzsäure zersetzt. Es entstand ein körniger Niederschlag, der die Zusammensetzung $C_{11}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ besass, also Phenylloxypivalinsäure ist, aus Wasser in glänzenden Nadeln krystallisirt, bei 134° schmilzt und bei wenig höherer Temperatur in Kohlensäure, Wasser und Butenylbenzol sich zersetzt.

8. Ueber die Phenylhomoparaconsäure von Samuel L. Penfield. Durch achtstündiges Erhitzen von Benzaldehyd, brenzweinsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid auf $120-130^\circ$ wurde die Phenylhomoparaconsäure,



dargestellt. Das Reaktionsprodukt wird in Wasser gelöst, mit Aether, welcher Benzaldehyd, etwas Zimmtsäure und andere saure Körper löst, ausgeschüttelt, die wässrige Flüssigkeit mit Salzsäure versetzt und der Niederschlag aus heissem Wasser umkrystallisirt. Die neue Säure scheidet sich in Blättern ab, ist wenig in kaltem, leicht in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether löslich, schmilzt bei 177° und liefert ein ziemlich leicht lösliches Silbersalz, $C_{12}H_{11}O_4Ag$. Mit Calciumcarbonat in der Hitze neutralisirt, liefert sie das ziemlich schwer lösliche phenylhomoitamalsäure Calcium, $C_{12}H_{12}O_5Ca + 3H_2O$, in Nadeln. Das phenylhomoitamalsäure Baryum, $C_{12}H_{12}O_5Ba + 2H_2O$, ist ebenfalls schwer löslich, das Silbersalz, $C_{12}H_{12}O_5Ag_2$, in Wasser unlöslich. Beim langen Zusammenstehen mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure liefert die Phenylhomoparaconsäure eine bei 149° unter Zersetzung schmelzende Säure, $C_{12}H_{13}BrO_4$, die bei gelindem Erwärmen mit Wasser in Kohlensäure, HBr, und die Säure $C_{11}H_{12}O_2$ zerfällt. Erhitzt man Phenylhomo-

paraconsäure über ihren Schmelzpunkt, so entwickelt sie Kohlensäure und es destilliren neben sauren Produkten Benzaldehyd und bei 176 bis 177° siedendes Phenylbutylen, welches wahrscheinlich mit dem von Aronheim (*Ann.* 171, 219) beschriebenen identisch ist und die Constitution $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CH_3$ besitzt.

9. Ueber das Deltalacton der normalen Capronsäure von Ludwig Wolff. Durch Reduktion der γ -Acetonbuttersäure hat Verfasser das δ -Lacton der Capronsäure, $CH_3 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2$



dargestellt. Er liess β -Jodpropionsäureäther (aus Glycerinsäure mittelst Jodphosphor gewonnen), der constant bei 202° siedete, auf Natriumacetessigäther einwirken und zerlegte den so erhaltenen, zwischen 265—275° siedenden Acetglutarsäureäther,



mit verdünnter Salzsäure zu γ -Acetbuttersäure, $C_6H_{10}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Diese Säure, eine wasserhelle, dicke Flüssigkeit, siedet bei 274—275°, ist leicht in Wasser, Alkohol und Aether löslich, erstarrt in einer Kältemischung und schmilzt dann bei 13°, zieht mit Begierde Wasser an und liefert ein bei 35—36° schmelzendes Hydrat, $C_6H_{10}O_3 + H_2O$, welches aus Wasser in monosymmetrischen Prismen krystallisirt ($a : b : c = 0.7691 : 1 : 0.8845$; Formen: 110, 001, $\bar{3}23$) und über Schwefelsäure wieder wasserfrei wird. Das Calciumsalz, $(C_6H_9O_3)_2Ca + H_2O$, bildet leicht lösliche, faserige Krystalle, das Zinksalz, $(C_6H_9O_3)_2Zn$, fettig anzufühlende Blättchen, das Silbersalz, $C_6H_9O_3Ag$, schwer lösliche Nadelbüschel. Das Kaliumsalz scheidet sich beim Sättigen seiner Lösung mit Pottasche als Oelschicht ab, die bald zu Blättchen erstarrt. Die Acetbuttersäure wurde mit Natriumamalgam reducirt, nach beendeter Einwirkung die Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, einige Minuten am Rückflusskühler gekocht und mit Aether ausgeschüttelt, weil durch Kaliumcarbonat das entstandene Lacton allmählich in die Oxycapronsäure überging. Die zur Entfernung der freien Säure mit Kaliumcarbonat geschüttelte, ätherische Lösung hinterlässt das Lacton, $C_6H_{10}O_2$, als ein Oel, welches bei 0° erstarrt, dann bei 17—19° wieder schmilzt, bei 230—231° siedet, mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar ist und in wässriger Lösung sich allmählich theilweise in Oxycapronsäure verwandelt. Durch Basen wird es leicht in Oxycapronsäure übergeführt, deren Baryumsalz, $(C_6H_{11}O_3)_2Ba$, amorph ist und deren Silbersalz, $C_6H_{12}O_3Ag$, ein voluminöser, gallertiger Niederschlag ist, aber beim Absaugen der Mutterlauge krystallinisch wird. Die Oxycapronsäure geht ihrerseits in wässriger Lösung theilweise in das Lacton über.

10. Beiträge zur Kenntniss des Cumarins von Gustav Ebert. Das Cumarin löst sich rasch in kochendem Barytwasser und scheidet sich beim Erkalten der Lösung nicht wieder ab, wohl aber schon durch Einleiten von Kohlensäure in die Lösung, wenn man das Kochen nicht zu lange fortgesetzt hat. In kochenden Alkalicarbonaten löst sich Cumarin und giebt mit denselben sehr unbeständige, in Alkohol lösliche Verbindungen. Auch mit Natriumäthylat scheint es sich beim Kochen zu vereinigen. Diesen Verbindungen wird das Cumarin durch Aether nicht entzogen. Um die eigenthümliche Isomerie der zuerst von Perkin aus Cumarin bereiteten Methylcumarsäure mit der aus Orthocumarsäure gewonnenen zu studiren, hat Verfasser durch Erhitzen eines Gemisches gleicher Moleküle Natriumäthylat, Cumarin und Jodäthyl die Aethylcumarinsäure, andererseits aus Orthocumarsäure die Aethylcumarsäure, $C_{11}H_{12}O_3$, dargestellt. Die Aethylcumarinsäure krystallisirt aus heissem Wasser, worin sie schwer löslich ist, in kleinen Blättchen, aus verdünntem Alkohol in grossen, glänzenden Tafeln, schmilzt bei $101-102^\circ$ und geht bei der Destillation, besser bei längerem Erhitzen auf höhere Temperatur, in Aethylcumarsäure und einen amorphen, indifferenten Körper über. Die Aethylcumarsäure krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen, seidenglänzenden Nadeln und schmilzt bei $132-133^\circ$. Das Calciumsalz der Aethylcumarinsäure, $(C_{11}H_{11}O_3)_2Ca + 2H_2O$, bildet kleine Nadeln (100 Theile seiner Lösung enthalten 2.15 Theile Salz), das Salz der Aethylcumarsäure, $(C_{11}H_{11}O_3)_2Ca + 2H_2O$, bildet grosse, harte, schwerer lösliche Nadeln (100 Theile seiner Lösung enthalten 0.43 Theile Salz). Das Baryumsalz der Aethylcumarinsäure, $(C_{11}H_{11}O_3)_2Ba + 2H_2O$, ist sehr leicht in Wasser, ziemlich leicht in heissem Alkohol löslich und krystallisirt daraus in grossen, seidenglänzenden Nadeln. Das Salz der Aethylcumarsäure $(C_{11}H_{11}O_3)_2Ba + 4H_2O$, ist nur mässig leicht in kaltem Wasser, ausserordentlich leicht in Alkohol löslich. Durch Chromsäuremischung werden beide Säuren völlig verbrannt, durch Kaliumpermanganat beide zu Aethylsalicylaldehyd und Aethylsalicylsäure oxydirt, durch Natriumamalgam beide zu Aethylmelilotsäure reducirt, welche sich mit der aus Melilotsäure durch Aethylirung gewonnenen Säure identisch erwies. Die Aethylmelilotsäure krystallisirt aus verdünntem Alkohol in glänzenden Nadeln, schmilzt bei $80-80.5^\circ$, bildet ein in Wasser leicht lösliches Baryumsalz, $(C_{11}H_{13}O_3)_2Ba$, welches aus heissem, absoluten Alkohol in warzenförmig gruppirten Nadeln krystallisirt, und ein sehr schwer in kaltem Wasser lösliches Calciumsalz, $(C_{11}H_{13}O_3)_2Ca + 2H_2O$, welches in grossen, glänzenden Prismen krystallisirt. Endlich liefern beide, die Aethylcumarinsäure und die Aethylcumarsäure, ein und dasselbe Bromadditionsprodukt $C_{11}H_{12}Br_2O_3$, welches bei 155° schmelzende, in Schwefelkohlenstoff schwer lösliche Krystalle

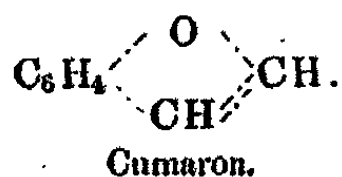
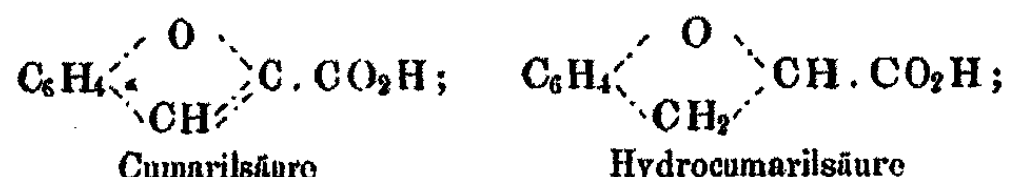
bildet. Es sind demnach alle dargestellten Derivate der Aethylcumarinsäure identisch mit den gleich zusammengesetzten Derivaten der Aethylcumarsäure. Da aber Perkin angiebt, das Bromadditionsprodukt der α -Methylcumarsäure (Methylcumarinsäure) sei verschieden von dem der β -Methylcumarsäure (Methylcumarsäure nach Ebert), so wurden die beiden Methylcumarsäuren dargestellt und ihre Bromadditionsprodukte mit einander verglichen. Sie zeigten sich völlig identisch in Bezug auf ihre Löslichkeit und ihren Schmelzpunkt. (Sie schmelzen unter starker Zersetzung bei 162° .) Unsere Constitutionsformeln reichen für die Erklärung der Verschiedenheit der Cumarinsäure und der Cumarsäure nicht mehr aus, ebenso wenig wie für die der Angelicasäure von der Tiglinsäure.

11. Ueber die Cumarilsäure von Rudolph Fittig und G. Ebert. Durch Addition von Brom zu Cumarin hat Perkin ein Dibromid, $C_9H_6O_2Br_2$, daraus durch Bromwasserstoffabspaltung Bromcumarin, $C_9H_5BrO_2$, endlich aus diesem eine Säure $C_9H_5O_3$, die Cumarilsäure, dargestellt. Diese Säure haben die Verfasser einer erneuten Untersuchung unterzogen. Das Dibromid des Cumarins krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in grossen Prismen, die bei 105° schmelzen und bei 120° Bromdämpfe entwickeln. Es wurde direct in Cumarilsäure übergeführt, indem es allmählich in heisse, alkoholische Kalilauge eingetragen und die Masse dann noch kurze Zeit erwärmt wurde. Nach Verjagung des Alkohols wurde die Säure gefällt und aus 50procentigem Alkohol umkrystallisirt. Sie bildet farblose Nadeln, schmilzt bei $190-191^{\circ}$, destillirt fast ohne Zersetzung bei $310-315^{\circ}$ und ist eine einbasische Säure. Das Baryumsalz, $(C_9H_5O_3)_2Ba + 4H_2O$, ist schwer löslich in Wasser und krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen, das Calciumsalz, $(C_9H_5O_3)_2Ca + 3H_2O$, ist ebenfalls schwer löslich und krystallisirt in kleinen Nadeln, das Silbersalz, $C_9H_5O_3Ag$, ist ein auch in heissem Wasser schwer löslicher, krystallinischer Niederschlag. Mit Brom verbindet sich die Säure nicht. Dagegen wird sie durch Wasserstoff in die Hydrocumarilsäure, $C_9H_7O_3$, übergeführt. Von Kaliumpermanganat wird sie völlig verbrannt, von schmelzendem Kaliumhydrat in Salicylsäure und Essigsäure gespalten.

Die Hydracumarilsäure, $C_9H_7O_3$, durch Natriumamalgam aus der Cumarilsäure dargestellt und nach dem Ansäuern mit Aether ausgeschüttelt, ist ziemlich leicht in Wasser löslich und krystallisirt daraus in perlmutterglänzenden Blättchen, destillirt leicht mit Wasserdämpfen, schmilzt bei 116.5° , siedet unter theilnehmender Zersetzung, anscheinend in Phenol, bei $298.5-300.5^{\circ}$ und nimmt keinen Wasserstoff mehr auf. Ihr Baryumsalz, $(C_9H_7O_3)_2Ba + 2H_2O$, ist leicht löslich und krystallisirt in kleinen Tafeln, ebenso ihr Calciumsalz, $(C_9H_7O_3)_2Ca + 2H_2O$; ihr Silbersalz, $C_9H_7O_3Ag$, ist auch in

heissem Wasser sehr schwer löslich und krystallisirt daraus in kleinen, glänzenden, lichtbeständigen Krystallen. Ihr in Wasser unlöslicher Aethyläther, $C_2H_5O_2 \cdot C_2H_5$, schmilzt bei 23° , siedet bei 273° und ist in Natronlauge nur sehr langsam und unter Zersetzung in die Säure löslich. Essigsäureanhydrid wirkt auf den Aether nicht ein. Es ist durch diese beiden Thatsachen das Vorhandensein eines Phenolhydroxyls in der Hydrocumarilsäure, die der Cumarinsäure isomer ist, schon sehr unwahrscheinlich gemacht.

Wird Cumarinsäure mit Kalk erhitzt, so spaltet sie sich glatt in Kohlensäure und Cumaron, C_8H_6O . Das Cumaron ist ein farbloses, bei -18° nicht erstarrendes, bei $168.5-169.5^\circ$ siedendes Oel, leicht flüchtig mit Wasserdämpfen und vollkommen unlöslich in Natronlauge. Es ist also kein Phenol. Es verbindet sich leicht mit Brom zu einem Cumarondibromid, $C_8H_6Br_2O$, welches aus Schwefelkohlenstoff in grossen, farblosen Prismen krystallisirt, bei 86° schmilzt und beim Aufbewahren sich zersetzt. — Die Hydrocumarinsäure zersetzt sich nicht glatt bei der Destillation mit Kalk und liefert neben grossen Mengen von Kohle eine geringe Menge von Phenol. — Da die Cumarinsäure und ihre Derivate kein Phenolhydroxyl enthalten, giebt Fittig vorläufig für diese Körper folgende Constitutionsformeln:



12. Ueber die Hydropiperinsäure und Piperhydronsäure von Eugen Bari. Verfasser hat die Beobachtung gemacht, dass, wenn man die Reduktion der Piperinsäure durch Natriumamalgam in stark alkalischer Lösung, also ohne stets die freie Natronlauge abzustumpfen, vor sich gehen lässt, man eine von der von Fittig beschriebenen Hydropiperinsäure verschiedene mit derselben isomeren Hydropiperinsäure, die als β -Säure bezeichnet wird, erhält. Während die α -Hydropiperinsäure bei 78° schmilzt, schmilzt die β -Säure bei $130-131^\circ$. Dieselbe ist in allen Lösungsmitteln schwerer löslich als die α -Säure und krystallisirt in langen, dünnen Nadeln. Ihr in kaltem Wasser sehr schwer lösliches Calciumsalz krystallisirt in Nadelbüscheln. Ihr Ammoniumsalz ist beträchtlich leichter löslich als das Salz der α -Säure, eignet sich daher zur Trennung beider Säuren und scheidet

sich in sehr dünnen Nadeln aus. Erhitzt man die α -Säure mehrere Stunden mit 10 Theilen 10procentiger Natronlauge im Wasserbade, so geht sie vollständig in die β -Säure über. Die α -Hydropiperinsäure vereinigt sich bei 0° mit 2 Atomen Brom zu $C_{12}H_{12}O_4Br_2$, Dibrompiperhydronsäure, wie bereits Fittig mitgetheilt hat, dagegen liefert die β -Hydropiperinsäure, unter denselben Bedingungen mit Brom behandelt, unter Bromwasserstoffentwicklung Monobrom- β -Hydropiperinsäure, $C_{12}H_{11}BrO_4$, welche aus heissem Benzol in gestreiften Blättchen krystallisirt, bei 170—171° ohne Zersetzung schmilzt und in Alkalicarbonaten sich leicht löst.

Behandelt man die β -Hydropiperinsäure oder deren Bromderivat längere Zeit mit überschüssigem Natriumamalgam, so erhält man die noch unbekannte, gesättigte Säure der Piperinsäure, die Piperhydronsäure, $C_{12}H_{14}O_4$, welche aus verdünntem Alkohol in kleinen, dünnen Tafeln krystallisirt und bei 96° schmilzt. Ihr Calciumsalz, $(C_{12}H_{13}O_4)_2Ca + H_2O$, ist in kaltem Wasser sehr schwer, leichter in heissem Wasser löslich und krystallisirt daraus in kleinen Kryställchen. Es hält bei 100° noch $1H_2O$ zurück und zersetzt sich bei 130°.

13. Ueber die Einwirkung von Schwefelsäure auf Zimmtsäure in der Wärme von Ernst Erdmann. Durch Erhitzen der Zimmtsäure mit ca. 4 Theilen Schwefelsäure und 4 Theilen Wasser am Rückflusskühler hat Verfasser eine neue Säure, Distyrensäure, $C_{17}H_{16}O_2$ und einen Kohlenwasserstoff, Distyrol, $C_{16}H_{16}$, erhalten. Nach längerem Erhitzen (sobald das nach dem Erkalten auf der Oberfläche sich abscheidende Oel keine Krystalle mehr absetzt) wird das abgeschiedene Oel mit Aether verdünnt, die ätherische Lösung durch Schütteln mit Natriumcarbonatlösung von der Säure befreit und aus der Sodalösung die Säure gefällt. Um sie von noch vorhandener Zimmtsäure zu befreien, wird sie in das Kalksalz verwandelt und dieses durch Auskochen mit Wasser von dem in heissem Wasser leicht löslichen zimmtsäurem Kalk getrennt. Darauf wird das Kalksalz durch Natriumcarbonat in das Natriumsalz übergeführt und dieses mit Salzsäure zersetzt. Die freie Säure $C_{17}H_{16}O_2$ ist eine amorphe, beim Erwärmen erweichende, bei 50° völlig geschmolzene Substanz, kaum löslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, schwerer in Ligroin. Ihre Salze sind ebenfalls amorph. Das Calciumsalz, $(C_{17}H_{15}O_2)_2Ca$, ist sehr wenig auch in kochendem Wasser löslich, das Baryumsalz, $(C_{17}H_{15}O_2)_2Ba$, ist weit leichter löslich. das Silbersalz, $C_{17}H_{15}O_2Ag$ ist leicht empfindlich. Der Aethyläther, $C_{17}H_{15}O_2 \cdot C_2H_5$, ist ein dicker Syrup. — Die Säure ist fast ohne jede Zersetzung destillirbar, bei der Oxydation liefert sie Benzoësäure.

Das Distyrol, $C_{16}H_{16}$, ist eine farblose, blau fluorescirende, bei 310—312° siedende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1.027 bei 0°.

1.016 bei 15°, wird bei der Oxydation in Benzaldehyd und Benzoesäure übergeführt und vereinigt sich mit Brom zu einem bei 102° schmelzenden, in seidenglänzenden Nadeln krystallisirenden, in Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol sehr leicht, in heissem Alkohol, Essigsäure und Ligroin leicht löslichen Dibromid, $C_{16}H_{16}Br_2$. Bei längerem Erhitzen am Rückflusskühler zersetzt sich das Distyrol in Toluol Styrol (erkannt durch sein Dibromid, $C_8H_8Br_2$), Cumol (Isopropylbenzol, erkannt durch die Sulfosäure) und höher siedende Produkte.

Pinner.

Untersuchung eines Honigs aus Sumatra von A. P. N. Franchimont (*Rec. trav. chim.* 1, 223). (Aus *Tijdschr. v. d. Nederl. Maatsch. ter. bev. v. Nijerheid.* 4^{de} Reeks, Deel VI, blz. 326.) Das Objekt rührt von der *Apis indica* her, befand sich schon in partieller Gährung, enthielt Wasser, Dextrose, Levulose, kleine Mengen Wachs, Pollenkörner, Pflanzentheile, weder Saccharose noch Dextrin und gab 0.23 pCt. Asche.

Gabriel.

Ueber einige aus dem Reis extrahirte Fette von G. Campari (*Ann. chim.* LXXV, 153). Aus den bei 100° getrockneten Keimen des Reis wird durch Schwefelkohlenstoff ein bei 32° C. schmelzendes Fett ausgezogen, aus welchem durch Verseifung Palmitinsäure isolirt wurde.

Döhner.

Zur Chemie der Holzfaser von C. F. Cross und E. J. Bevan (*Chem. Soc.* 1883, I, 18—27). Durch Behandlung von Jutfaser mit feuchtem Chlor haben die Verfasser Chlorverbindungen dargestellt, welche, mit Salzsäure digerirt, noch Furfurol liefern. Durch Kochen von Cellulose mit 60procentiger Salpetersäure haben sie eine Oxycellulose gewonnen, $C_{18}H_{26}O_{16}$; dieselbe löst sich in verdünntem Alkali und wird durch Säuren, Salze oder Alkohol wieder gefällt. Die Lösung ist rechtsdrehend. Mit Jod geht die Oxycellulose, erst nachdem sie getrocknet ist, eine blaue Verbindung ein, nicht im frisch gefällten Zustand.

Schotten.

Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Benzol und dessen Homologen von G. Lunge (*Chem. Ztg.* 1883, 1—2). Da concentrirte Schwefelsäure als Reinigungsmittel für Rohbenzol angewandt wird, schien es wichtig festzustellen, wie viel Kohlenwasserstoff bei gewöhnlicher resp. mittlerer Temperatur von Schwefelsäure gelöst wird. Der Betrag wurde durch die Bestimmung des nach Absättigung mit Baryumcarbonat in Lösung übergegangenen Baryums (sulfonsaures Salz) ermittelt.

	Angewandte Säure pCt.	Zeit des Schüttelns in Minuten	Temperatur	Gelöster Kohlenwasserstoff pCt.
I. Benzol . .	5	5	22°	0.098
Toluol . .	5	5	22°	0.162
Xylol . . .	5	5	22°	0.273
II. Xylol . . .	5	10	22°	0.290
III. Xylol . . .	10	5	22°	0.610
IV. Benzol . .	5	5	48—50°	0.133
Toluol . .	5	5	48—50°	0.290
Xylol . . .	5	5	48—50°	0.540

Die Einwirkung der Schwefelsäure nimmt also mit steigendem Molekulargewicht, mit der Menge der Schwefelsäure und mit der Temperatur zu; die Verlängerung des Schüttelns scheint ohne nennenswerthen Einfluss.

Gabriel.

Ueber Paradiäthylbenzol von Heinrich Aschenbrandt (*Ann.* 216, 211—223). Aus *p*-Dibrombenzol und Jodäthyl mittelst Natrium dargestelltes *p*-Diäthylbenzol, welches bei 181—182° siedete, wurde in die Sulfosäure übergeführt. Die freie Säure konnte nur als braune, dicke Flüssigkeit erhalten werden. Das Baryumsalz, $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba + 4H_2O$, bildet leicht lösliche, perlmutterglänzende Blätter, das Kupfersalz, $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Cu + 6H_2O$, blaugrüne Tafeln, das Bleisalz, $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Pb + 3H_2O$, weisse, glänzende Blätter, das Kaliumsalz, $C_{10}H_{13}SO_3K + 3\frac{1}{2}H_2O$, perlmutterglänzende Tafeln, das Silbersalz sehr leicht lösliche, glänzende Tafeln, das Ammoniumsalz platte Tafeln, das Strontiumsalz, $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Sr + 4H_2O$, glänzende Blätter, das Calciumsalz, $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ca + 5H_2O$, kleine Blättchen, das Natriumsalz, $C_{10}H_{13}SO_3Na$, grosse Blätter, das Quecksilbersalz kleine Blättchen, das Nickelsalz, $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ni + 5H_2O$, ziemlich schwer lösliche, grüne Blätter, das Cobaltsalz, $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Co + 5H_2O$, rothe, schwer lösliche Tafeln, das Magnesiumsalz ziemlich schwer lösliche Prismen. — Durch Oxydation des *p*-Diäthylbenzols mit verdünnter Salpetersäure wurde die *p*-Aethylbenzoësäure, $C_6H_4 \cdot C_2H_5 \cdot CO_2H$, dargestellt und identisch gefunden mit der von Fittig und König aus einem Gemisch von Diäthylbenzolen gewonnenen Säure. Die Aethylbenzoësäure bildet atlasglänzende Blätter; schmilzt bei 112—113°, sublimirt in Blättern, destillirt mit Wasserdämpfen über und ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform. Das Calciumsalz, $(C_9H_9O_2)_2Ca + 3H_2O$, bildet farblose Nadeln, das Baryumsalz, $(C_9H_9O_2)_2Ba + 2H_2O$, leicht lösliche, perlmutterglänzende Blätter,

das Strontiumsalz kleine, leicht lösliche Blättchen. — Durch rauchende Salpetersäure wird die Aethylbenzoësäure in Nitroäthylbenzoësäure, $C_9H_9(NO_2)O_2$, übergeführt. Dieselbe krystallisirt aus kochendem Wasser in langen, feinen, glänzenden Nadeln, die am Licht sich gelb färben, bei $155-156^\circ$ schmelzen und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich sind. Das Baryumsalz, $(C_9H_8NO_4)_2Ba + 4H_2O$, bildet ziemlich schwer lösliche Nadelbüschel, ebenso das Calciumsalz, $(C_9H_8NO_4)_2Ca + 2H_2O$, das Strontiumsalz, $(C_9H_8NO_4)_2Sr + 4H_2O$, schwer lösliche Blätter, das Natriumsalz, $C_9H_8NO_4Na + 2H_2O$, leicht lösliche Blätter, das Kaliumsalz sehr leicht lösliche Nadeln. — *p*-Aethylbrombenzol, $C_6H_4BrC_2H_5$, als Nebenprodukt bei der Einwirkung ungenügender Mengen Natrium auf ein Gemisch von *p*-Dibrombenzol und Jodäthyl erhalten, ist eine stark lichtbrechende, bei 204° siedende, in einer Kältemischung nicht erstarrende Flüssigkeit. Plüner.

Ueber Paradinormalpropylbenzol von Hermann Körner (Ann. 216, 223—232). Durch Einwirkung von Natrium auf ein mit etwas Benzol verdünntes Gemisch von *p*-Dibrombenzol und Propylbromid wurde das *p*-Dipropylbenzol, $C_6H_4(C_3H_7)_2$, dargestellt. Es ist eine farblose, stark lichtbrechende, bei $218-220^\circ$ siedende, mit Wasserdämpfen flüchtige Flüssigkeit von aromatischem, an Sassafrasöl erinnerndem Geruch. Durch rauchende Schwefelsäure in die Sulfosäure übergeführt, liefert sie eine in perlmutterglänzenden, bei 62° schmelzenden, stark hygroskopischen Nadeln krystallisirende *p*-Dipropylbenzolsulfosäure, deren Bleisalz, $(C_{12}H_{17}SO_3)_2Pb + H_2O$, in concentrisch gruppirten, seidenglänzenden Nadeln, deren Baryumsalz, $(C_{12}H_{17}SO_3)_2Ba + \frac{1}{2}H_2O$, in feinen Nadeln, deren Calciumsalz, $(C_{12}H_{17}SO_3)_2Ca + 9H_2O$, in rhombischen, leicht verwitternden Prismen und deren Natriumsalz, $C_{12}H_{17}SO_3Na + 4H_2O$, in leicht löslichen Blättern krystallisirt. — Durch rauchende Salpetersäure wird das Dipropylbenzol in eine flüssige und eine feste Nitroverbindung übergeführt. Die feste Verbindung ist Dinitrodipropylbenzol, $C_{12}H_{16}(NO_2)_2$, welche farblose, perlmutterglänzende, bei 65° schmelzende Tafeln bildet. — Durch überschüssiges Brom wird der Kohlenwasserstoff in Dibromdipropylbenzol, $C_{12}H_{16}Br_2$, übergeführt, welches aus Alkohol in bei 48° schmelzenden Nadeln oder Tafeln krystallisirt. — Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure liefert das Dipropylbenzol die *p*-Propylbenzoësäure, $C_6H_4 \cdot C_3H_7 \cdot CO_2H$, welche mit Wasserdampf überdestillirt, aus Wasser in kleinen glänzenden Prismen krystallisirt und bei 140° schmilzt. Das Baryumsalz, $(C_{10}H_{11}O_2)_2Ba + 2H_2O$, bildet farblose Tafeln, das Calciumsalz, $(C_{10}H_{11}O_2)_2Ca + 3H_2O$, feine, leicht lösliche Nadeln, das Strontiumsalz, $(C_{10}H_{11}O_2)_2Sr + 2\frac{1}{2}H_2O$, ziemlich schwer lösliche, glänzende Blätter, das Bleisalz, $(C_{10}H_{11}O_2)_2Pb + 2H_2O$, feine, sehr schwer

lösliche Nadeln. Die Säure ist demnach identisch mit der von Paternò und Spica aus Isopropyl-Propylbenzol dargestellten Propylbenzoësäure (vergl. *diese Berichte* X, 1746). — Durch rauchende Salpetersäure wird die Propylbenzoësäure in Nitropropylbenzoësäure, $C_{10}H_{11}(NO_2)O_2$, übergeführt. Diese krystallisirt aus Alkohol in grossen, breiten, farblosen Nadeln, ist ziemlich in heissem Wasser löslich, mit Wasserdämpfen flüchtig und schmilzt bei 113° . Ihr Baryumsalz, $(C_{10}H_{10}NO_2)_2Ba + 4H_2O$, bildet farblose, rechteckige, in kaltem Wasser schwer lösliche Tafeln, ihr Strontiumsalz, $(C_{10}H_{10}NO_2)_2Sr + 5H_2O$, in kaltem Wasser schwer lösliche Nadelbüschel.

Pinner.

Ueber das Verhalten des Durols gegen Chromsäure und über Dinitrodurylsäure von Rudolph Gissmann (*Ann.* 216, 200—211). Verfasser hat Durol $C_6H_2(CH_3)_4$ nach der Methode von Jannasch aus Dibrommetaxylol, Jodmethyl und Natrium dargestellt und gefunden, dass bei der Oxydation des Kohlenwasserstoffs mittelst Chromsäure bei überschüssig angewendetem Oxydationsmittel lediglich Essigsäure entsteht, dass man am besten mit der berechneten Menge Chromsäure in Eisessiglösung operirt. Es entsteht hierbei Durylsäure $C_6H_2(CH_3)_3CO_2H$ (Schmp. 150°), deren Baryumsalz ($7H_2O$) und Calciumsalz ($2H_2O$) zur Charakterisirung der Säure dargestellt wurden. Starke Salpetersäure wirkt auf die Säure heftig ein und erzeugt Dinitrodurylsäure $C_6(NO_2)_2(CH_3)_3CO_2H$, die wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser, sehr leicht in Aether, Chloroform und Benzol löslich ist und sich daraus stets amorph abscheidet, aber aus heissem etwas verdünntem Alkohol in schönen Krystallen, die jedoch bald verwittern und in amorphes Pulver zerfallen, erhalten wird und bei 205° schmilzt. Ihr Calciumsalz $(C_{10}H_9N_2O_6)_2Ca + 3H_2O$ bildet schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser lösliche Nadeln, die beim Erhitzen explodiren. Ihr Baryumsalz $(C_{10}H_9N_2O_6)_2Ba + 3H_2O$ bildet pfirsichblüthrothe, ziemlich leicht lösliche Nadeln. — Mit der berechneten Menge Brom giebt eine auf 0° abgekühlte essigsäure Durollösung Monobromdurol $C_{10}H_{13}Br$ neben Dibromdurol, welche durch Destillation mit Wasserdampf von einander getrennt werden können. Das Monobromdurol krystallisirt aus Alkohol, worin es in der Kälte schwer löslich ist, in perlmutterglänzenden, bei 61° schmelzenden Blättchen.

Pinner.

Neues Verfahren zur Fabrikation von Anilin von M. Arnu (*Chem. Industrie* 1882, 375; aus *Chem. Review d. Journ. soc. chem. ind.* 353). 1) 1 Theil Schwefelkohlenstoff und 2 Theile Ammoniak werden in einem mit Rührwerk versehenen Apparat mit Mono- oder Dinitrobenzol zusammengebracht und constant auf 50° erhitzt. Die entweichenden Gase leitet man gleichfalls in Mono- oder Dinitrobenzol.

Nach einigen Stunden wird die Flüssigkeit absetzen gelassen, das Anilin abgehoben und rectificirt. II) Oder man erhitzt 1 Theil Schwefelkohlenstoff und 2 Theile Ammoniak auf 50°, leitet die Gase in die genannten Nitrokörper, bis diese reducirt sind. Nach dem Abheben des Anilins wird die zurückbleibende Flüssigkeit auf Rhodan-ammonium verarbeitet.

Gabriel.

Abscheidung des Phenols aus alkalischer Lösung durch Kohlensäure von G. Lunge (*Chem. Ztg.* 1883, 29). Statt durch Schwefel- oder Salzsäure, würde sich durch Billigkeit (Kohlensäure aus Rauchgasen) und Unschädlichkeit eines Ueberschusses des Fällungsmittels, ferner durch die Möglichkeit, die entstehenden Sodalaugen zu causticiren und von neuem zu verwenden, für die Grossindustrie empfehlen. Dennoch ist das Verfahren nicht eingeführt; dass es praktisch verwerthbar ist, zeigt ein Versuch des Verfassers: aus 500 g Carbolöl wurden 37 g krystallisirte Carbonsäure gewonnen.

Gabriel.

Einwirkung von Benzoësäureanhydrid auf Monochloraceton und auf Benzoësäure-Brenztraubenäther von P. van Romburgh (*Rec. trav. chim.* 1, 53—56). Aus einem molekularen Gemisch von Benzoësäureanhydrid und Monochloraceton entsteht durch 3stündige Digestion bei 180° neben Benzoësäure eine schwarze unerquickliche Masse. — Monochloraceton und Kaliumbenzoat in alkoholischer Lösung 12 Stunden erhitzt, geben Benzoësäure-Brenztraubenäther $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_6\text{H}_5$ (vergl. Henry, *diese Berichte* V, 966), welcher sich aus dem gegen 245° bei 380 mm Druck siedenden Reaktionsprodukt nach dem Erkalten in farblosen, bei 25° schmelzenden, in Aether löslichen Krystallen abschied; die Substanz reducirt alkalische Kupferlösung bereits in der Kälte, und ihre 10procentige, alkoholische Lösung ist in 200 mm langer Schicht optisch inaktiv. Mit Benzoësäureanhydrid auf 180° erhitzt, schwärzt sie sich schliesslich, während Benzoësäure sublimirt.

Gabriel.

Ueber das Verhalten der Benzoësäure in der Kalischmelze von L. Barth und J. Schreder (*Monatsh. für Chem.* 8, 799—818). Bereits vor 10 Jahren hat Hr. Barth nachgewiesen, dass durch schmelzendes Kali die Benzoësäure gleichzeitig oxydirt und reducirt werde und so Veranlassung zur Entstehung von Paroxybenzoësäure und kohlenstoffreichen sauerstoffarmen Verbindungen gebe. Verfasser haben jetzt diese Reaktion wieder aufgenommen, indem sie je 100 g Benzoësäure mit je 600 g Kali so lange erhitzten (ca. $\frac{3}{4}$ Stunden), bis ein brauner Rauch aus der Schmelze sich entwickelte. Das Schmelzprodukt wurde in verdünnte Schwefelsäure eingetragen, von dem Niederschlage heiss filtrirt, das Filtrat mit Aether ausgeschüttelt und der Rückstand der ätherischen Lösung mit Schwefelkohlenstoff

ausgezogen. Die Lösung in Schwefelkohlenstoff, welche hauptsächlich Benzoësäure enthielt, wurde nach Entfernung des Lösungsmittels mit Wasserdampf destillirt, wobei neben Benzoësäure sehr geringe Mengen von Salicylsäure übergingen, die jedoch nur durch ihre Reaktionen erkannt, nicht isolirt werden konnten, während eine klebrige Masse zurückblieb, aus welcher durch Bleiacetat etwas Oxyisophtalsäure gefällt werden konnte, im Uebrigen jedoch der Reinigung unüberwindliche Schwierigkeiten entgegensetzte. Der in Schwefelkohlenstoff unlösliche Theil des ätherischen Rückstandes wurde mit Bleiacetat versetzt, wodurch α -Oxyisophtalsäure gefällt wurde, das Filtrat vom Bleiniederschlag durch Schwefelsäure entbleit, mit Aether ausgezogen und der Rückstand der ätherischen Lösung durch Umkrystallisiren und durch rasches Destilliren in Para- und Metaoxybenzoësäure zerlegt. Die α -Oxyisophtalsäure wird durch Schwefelsäure nur schwierig in eine Sulfosäure übergeführt, durch trockenes Brom nicht verändert, durch Brom bei Gegenwart von Wasser in Tribromphenol verwandelt.

Der beim Ansäuern der Kalischmelze entstandene Niederschlag wurde mit Benzol ausgezogen, die Lösung verdampft und der Rückstand der Destillation unterworfen, darauf das Destillat mit Ammoniak neutralisirt und mit Chlorbaryum versetzt. Dadurch wurde Paradiphenylcarbonsäure $C_{13}H_{10}O_2$ gefällt, während Metadiphenylcarbonsäure in Lösung blieb. Die Paradiphenylcarbonsäure wurde in langen, bei $216-217^\circ$ schmelzenden Nadelbüscheln, die noch nicht näher bekannte Metadiphenylcarbonsäure in weissen, bei $160-161^\circ$ schmelzenden Blättern erhalten. Letztere ist schwer in Wasser, leicht in Aether, Benzol, Eisessig löslich, ihr Aethyläther ist ein farbloses Oel, ihr Baryumsalz bildet Nadelbüschel, die $3\frac{1}{2}H_2O$ enthalten, ihr Calciumsalz, welches in Häuten sich ausscheidet, enthält $3H_2O$, ihr Kupfersalz ist ein grünlich blauer, ihr Silbersalz ein weisser, flockiger Niederschlag, ihr Ammoniumsalz verliert alles Ammoniak schon beim Stehen an der Luft, ihr Natriumsalz ist eine undeutlich krystallinische Masse mit 2 Molekülen H_2O , welches in wässriger Lösung beim Schütteln mit Aether an diesen etwas freie Säure abgibt. Bei der Destillation mit Kalk liefert die Metasäure Diphenyl, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Isophtalsäure. — Ausser den beiden Diphenylcarbonsäuren befindet sich im erwähnten Destillat in sehr geringer Menge eine in Ammoniak unlösliche Verbindung $C_{26}H_{18}O_3$, welche bei $206-210^\circ$ schmilzt. — Ausser den beschriebenen Verbindungen entstehen in der Kalischmelze noch Condensationsprodukte der Benzoësäure, aus denen jedoch keine reine Substanz isolirt werden konnte.

Pinuer.

• Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf Guajakol von J. Herzig (*Monatsh. für Chem.* 3, 825—834). Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine ätherische Lösung von Guajakol entsteh

neben geringen Mengen von Carboxytartronsäure $C_4H_4O_7$ (vergl. Barth, *diese Berichte* XIV, 524) als Hauptprodukt Dinitroguajakol $C_6H_2(OCH_3).OH.(NO_2)_2$, welches aus verdünntem Weingeist in goldglänzenden platten Nadeln krystallisirt, bei $122-123^\circ$ schmilzt, nicht bitter schmeckt und durch Zinn und Salzsäure leicht in Diamidogajakol übergeführt wird. Das schwer lösliche Zinndoppelsalz der Diamidoverbindung $C_7H_5O_2(NH_2)_2 \cdot 2HCl \cdot SnCl_2 + H_2O$ schmilzt etwas oberhalb 100° und zersetzt sich. Das Chlorhydrat und die freie Base konnten in reinem Zustande nicht dargestellt werden. Beim Schütteln mit Luft färbt sich die wässrige Lösung des salzsauren Diamidogajakols roth, auf Zusatz von Eisenchlorid wird sie zunächst violettroth gefärbt, dann scheiden sich in kleiner Menge glänzende brannrothe, in Wasser leicht lösliche Blättchen aus; durch Brom wird sie erst roth gefärbt, bei weiterem Zusatz von Brom schmutzig braun, schliesslich gelb und es scheidet sich nach einiger Zeit Hexabromacetone aus.

Pinner.

Ueber Guajakonsäure und Guajakharzsäure von J. Herzig (*Monatsh. für Chem.* 8, 822—824). Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Guajakonsäure nach der Methode von Gruber (*diese Berichte* XII, 514) und Barth hat Verfasser Dinitroguajakol vom Schmelzpunkt $122-123^\circ$ erhalten. Beim Erhitzen der Guajakharzsäure mit Salzsäure entsteht, wie aus der Guajakonsäure Chlormethyl und Brenzcatechin, ausserdem ein bei 183° schmelzender Körper. Durch salpetrige Säure konnte jedoch aus Guajakharzsäure kein Dinitroguajakol gewonnen werden.

Pinner.

Ueber die Constitution einiger Bromderivate des Naphtalins von R. Meldola (*Chem. soc.* 1883, I, 1—9). Das bei 81° schmelzende β -Dibromnaphtalin (*diese Berichte* XII, 1961) wurde auf folgende Weise dargestellt. α -Acetnaphtalid wurde bromirt und durch Verseifung in Monobromnaphtylamin übergeführt. Letzteres wurde in die Diazoverbindung verwandelt, diese neuerdings bromirt und durch Kochen mit Eisessig in β -Dibromnaphtalin verwandelt. Aus Dibrom- α -acetnaphtalid wurde auf demselben Wege das bei $113-114^\circ$ schmelzende Tribromnaphtalin dargestellt. β -Acetnaphtalid liefert bei der gleichen Behandlung Orthodibromnaphtalin, Schmp. 63° . Dasselbe krystallisirt in rhombischen Prismen und ist mit keinem der Bromide identisch, welche bei der direkten Bromirung des Naphtalins entstehen. Aus den Reaktionsprodukten der weiteren Bromirung des Monobrom- β -acetnaphtalids liess sich nur ein bei 138° schmelzendes Tetabromacetnaphtalid isoliren, aus welchem sich die Acetylgruppe durch Kochen mit Alkali nicht eliminiren liess. Durch Bromiren von p -Nitroacetnaphtalid wurde ein bei 224° schmelzendes Bromnitroderivat erhalten, isomer dem von Liebermann (*diese Berichte* VIII, 1108) durch Nitriren des p -Bromnaphtalids dargestellten.

Schotten.

Ueber Dibromnaphthalin aus β -Naphthol von F. Canzoneri (*Gazz. chim.* XII, 424). Durch Erwärmen von Monobrom- β -Naphthol (Schmp. 82—84°) mit Phosphorbromür entsteht ein bei 67—68° schmelzendes Dibromnaphthalin, welches in klinorhombischen Prismen krystallisirt, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich ist. Rauchende Salpetersäure verwandelt es in ein in Nadeln krystallisirendes Dibromnitronaphthalin bei 100—105° schmelzend. Das genannte Dibromnaphthalin ist allem Anschein nach identisch mit dem von Glaser, später von Guareschi aus Naphthalin erhaltenen (Schmp. 71°). In kleiner Menge entstand bei der Einwirkung des Phosphorbromürs auf Brom- β -naphthol noch ein Monobromnaphthalin (Schmp. 55—60°).

Dümer.

Ueber ein Condensationsprodukt von Phenanthrenchinon mit Acetessigäther von F. Japp und F. Streatfeild (*Chem. Soc.* 1883, I, 27—34). Werden Phenanthrenchinon (100 Theile) und Acetessigäther (90 Theile) mit 150 ccm Natronlauge (1:6) erwärmt, so vereinigen sie sich unter Austritt von einem Molekül Wasser. Statt der Natronlauge lässt sich auch Ammoniak im geschlossenen Rohr anwenden. Das Condensationsprodukt krystallisirt aus heissem Benzol in Nadeln, Schmp. 185°. Es verbindet sich mit zwei Atomen Brom zu einem gleichfalls krystallinischen Körper. Durch Phosphor und Jodwasserstoffsäure wird es zu einem, bei 124° schmelzenden Körper reducirt, indem die Acetylgruppe durch die Vinylgruppe ersetzt wird. Die neue Verbindung geht beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge in eine Säure über nach der Gleichung $C_{20}H_{16}O_3 + 2H_2O = C_{18}H_{14}O_4 + C_2H_6O$. Diese Säure ist zweibasisch. Ausser der Verseifung des Aethers wird offenbar die COgruppe des Phenanthrenchinons in die Carboxylgruppe verwandelt unter gleichzeitiger Lösung der Bindung, welche die beiden COgruppen in Phenanthrenchinon zusammenhält. Bei der Oxydation liefert die Säure kein Phenanthrenchinon, wohl aber die beiden Körper, aus denen sie successive hervorgegangen ist. Die Säure schmilzt bei 295°. Bei der trocknen Destillation liefert sie, wie ihre Muttersubstanz, einen bei 213° schmelzenden Körper von der Zusammensetzung $C_{14}H_{10}O$.

Schotten.

Studien über das Pyridin von H. Weidel und M. Russo (*Monatsh. für Chem.* 8, 850—885). Durch Einwirkung von Natrium auf Pyridin haben die Verfasser das von Anderson in gleicher Weise dargestellte Dipyridin bereitet, dessen Zusammensetzung jedoch nicht zu $C_{10}H_{10}N_2$, sondern $C_{10}H_8N_2$ gefunden wurde, und aus diesem durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure eine dem Nicotin isomere Base, das Isonicotin $C_{10}H_{14}N_2$ dargestellt. In vollkommen wasserfreies und auf 75° erwärmtes Pyridin trägt man nach und nach kleine Stücke von Natrium ein, welches sich, indem die Flüssigkeit schliess-

lich sich fast schwarz färbt, ohne Gasentwicklung allmählich löst. Auf 200 g Pyridin werden so ca. 25 g Natrium verbraucht. Das Reaktionsprodukt, nach dem Erkalten eine zähe, schwarze Masse, wird zweckmässig zunächst durch Ueberleiten von feuchter Luft schliesslich bei 100° von unverändertem Natrium befreit, wobei es heller wird, dann in Wasser eingetragen, mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung verdampft, der Rückstand bis 320° abdestillirt, das Destillat in verdünnter Salzsäure gelöst und mit Sublimat versetzt. Es scheidet sich ein gefärbter Niederschlag ab, der aus verdünnter Salzsäure wiederholt umkrystallisirt und dann mit Schwefelwasserstoff zersetzt wird. Das Filtrat vom Schwefelquecksilber wird mit überschüssiger concentrirter Kalilauge versetzt und so eine allmählich niederfallende Ausscheidung von langen Nadeln erhalten, die abgepresst, dann im Wasserstoffstrom überdestillirt, schliesslich aus Ligroin umkrystallisirt und nochmals im Wasserstoffstrom destillirt wird. Die so erhaltene vollkommen reine Base, welche die Verfasser als *p*-Dipyridyl $C_{10}H_8N_2$ bezeichnen, ist sehr leicht in Alkohol, Benzol, Chloroform, etwas schwerer in Aether, kaum in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser löslich, reagirt in wässriger Lösung äusserst schwach alkalisch, besitzt bitteren Geschmack, entwickelt beim Erhitzen zum Husten reizende Dämpfe, schmilzt bei 114°, siedet bei 304.8° (corr.), sublimirt in langen Nadeln und verflüchtigt sich in geringer Menge mit Wasserdampf. Die Base zieht aus der Luft begierig Wasser an und liefert ein bei 73° schmelzendes Hydrat $C_{10}H_8N_2 \cdot 2H_2O$, welches erst durch Destillation wieder wasserfrei gemacht werden kann. Das Chlorhydrat $C_{10}H_8N_2 \cdot 2HCl$ krystallisirt aus concentrirter, salzsaurer Lösung in grossen, durchsichtigen, monosymmetrischen Säulen ($a : b : c = 1.0641 : 1 : 0.5954$, Formen: 100, 010, 001, 110, 111) und bildet mit vielen Metallchloriden schwer lösliche Doppelverbindungen. Das Quecksilberdoppelsalz $C_{10}H_8N_2 \cdot 2HCl \cdot HgCl_2$ bildet farblose, glasglänzende, monosymmetrische Tafeln ($a : b : c = 0.6730 : 1 : 0.3410$, Formen: 010, 001, 101, 201, 110, 131, 492); das Platindoppelsalz $C_{10}H_8N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$ ist eine in Wasser fast unlösliche Verbindung; das Nitrat $C_{10}H_8N_2 \cdot 2HNO_3$ krystallisirt in farblosen, stark glänzenden, rhombischen Prismen ($a : b : c = 0.8411 : 1 : 0.3974$, Formen: 010, 110, 133), die bei 256° schmelzen; das Sulfat $C_{10}H_8N_2 \cdot H_2SO_4 + 2H_2O$ in sehr leicht löslichen, monosymmetrischen Prismen. Mit Jodmethyl vereinigt sich das Dipyridyl sehr leicht unter ziemlicher Wärmeentwicklung zu dem Jodmethylat $C_{10}H_8N_2 \cdot 2CH_3J$, welches in Wasser leicht lösliche, gelbrothe, stark glänzende, monosymmetrische Krystalle bildet ($a : b : c = 1.7090 : 1 : x$, Formen: 001, 110) und durch Kalilauge oder Silberoxyd zunächst intensiv blau gefärbt wird und schliesslich dunkle, humusartige Flocken abscheidet. Bei der Oxydation mit Kalium-

permanganat liefert das Dipyridyl Isonicotinsäure, $C_6H_5NO_2$, die bei 307° schmilzt und deren Platindoppelsalz $(C_6H_5NO_2)_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + 2H_2O$ auch krystallographisch identisch ist mit dem der bekannten Isonicotinsäure oder γ -Pyridincarbonsäure. — Bei der Behandlung mit Zinn und Salzsäure (1 Theil Base, 20 Theile concentrirte Säure und 1.8 Theilen Zinn) nimmt das Dipyridyl glatt und ohne Bildung von Nebenprodukten 6 H auf und geht in Isonicotin $C_{10}H_{14}N_2$ über. Man erwärmt schliesslich, bis alles Zinn gelöst ist, verjagt die überschüssige Säure auf dem Wasserbad, entzinnt den in Wasser gelösten Rückstand mit Schwefelwasserstoff, verdampft das Filtrat, zersetzt die zurückbleibende Salzmasse mit Kalilauge und zieht mit Aether aus. Nach Verjagung des Aethers trocknet man die Base im Vacuum bei 150° und destillirt sie im Wasserstoffstrom. Das Isonicotin krystallisirt in feinen Nadeln, färbt sich an der Luft schnell gelb, zieht mit grosser Begierde Feuchtigkeit an und zerfliesst, ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich, besitzt stark alkalische Reaction und ätzende Wirkung auf die Haut, verbreitet bei gelindem Erwärmen einen schwachen, an Opium erinnernden Geruch, schmeckt laugenhaft, schmilzt bei 78° und siedet in hoher Temperatur. Seine Salze sind zerfliesslich und krystallisiren schwierig. Das Nitrat $C_{10}H_{14}N_2 \cdot 2HNO_3$ bildet breite, sehr leicht in Wasser, kaum in Alkohol lösliche Nadeln; das Platindoppelsalz $C_{10}H_{14}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + H_2O$ krystallisirt in hellorangefarbenen, glänzenden Blättern, das Quecksilberdoppelsalz $2C_{10}H_{14}N_2 \cdot 4HCl \cdot 3HgCl_2$ in breiten, monosymmetrischen Blättern ($a : b : c = 5.1341 : 1 : 2.1155$, Formen: 100, 010, 101, 111, 111, 511), die ziemlich leicht in kochendem Wasser löslich sind. Mit Jodmethyl verbindet sich das Isonicotin leicht zu dem Jodmethylat $C_{10}H_{14}N_2 \cdot 2CH_3J$, welches aus Holzgeist in hellgelben, nach einiger Zeit bräunlichgelb werdenden Nadeln krystallisirt. Bei der Oxydation liefert das Isonicotin die oben erwähnte Isonicotinsäure. — Das Isonicotin besitzt nicht so stark giftige Eigenschaften wie das Nicotin.

Neben dem Dipyridyl entsteht bei der Einwirkung von Natrium auf Pyridin in geringer Menge Isonicotin und ein Dipyridin $C_{10}H_{10}N_2$, dessen Quecksilberdoppelsalz bei der Isolirung des Dipyridyls gelöst bleibt. Die freie Base ist eine farblose, dickliche, ziemlich stark lichtbrechende Flüssigkeit von brennendem Geschmack und fast ohne Geruch, siedet unter theilweiser Zersetzung bei 286 — 290° , ist leicht in Wasser, Weingeist u. s. w. löslich und bildet meist syrupöse, luftempfindliche Salze. Das Platindoppelsalz $C_{10}H_{10}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$ ist fast völlig unlöslich. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert es ebenfalls Isonicotinsäure.

Bei der Destillation des Rohprodukts bleibt ein Theil (bei 230°) im Rückstand, der stickstoffärmer als die beschriebenen Verbindungen

ist und seine Entstehung der Einwirkung von Natrium auf das Dipyridyl u. s. w. zu verdanken scheint.

Die Ausbeute beträgt 22—28 pCt. gereinigtes Dipyridyl, 1—1.5 pCt. Isonicotin, 14 pCt. flüssige Produkte (wesentlich Dipyridin), 25—30 pCt. harzige Produkte und 30 pCt. unverändertes Pyridin. Lässt man Natrium bei höherer Temperatur als 75—80° auf Pyridin einwirken, so wird die Ausbeute an Dipyridyl wesentlich vermindert. Pinner.

Ueber das Chinolin aus dem Steinkohlentheer und aus den Chinabasen sowie seine Oxydation mit Kaliumpermanganat von S. Hoogewerff und W. A. van Dorp (*Rec. trav. chim.* 1, 1—17 und 107—131). Nach kurzer Besprechung der Literatur über Chinolin (aus Cinchonin) und Leukolin (aus Theer), werden die Reinigung (durch die Pikrate) und die Eigenschaften der Basen besprochen: erstere siedet bei 238¹/₄—239¹/₄, letztere bei 239¹/₄—240³/₄° unter 0,761 m Druck, und beide nehmen in feuchter Atmosphäre etwa 1.5 Moleküle Wasser auf (Lepidin scheint 2H₂O aufzunehmen). Die Platinsalze (gelblich hellbraune Nadeln) beider zeigen die Formel (C₉H₇N)₂PtCl₆H₂ + 2H₂O (sie werden beim Umkrystallisiren aus Wasser partiell zersetzt), doch schmilzt das aus dem Leukolin erhaltene Salz bei 218—220° (aus dem Chromat) oder bei 208—210° (aus dem Pikrat), das aus Cinchonin bei 226°. Die Dichromate, (C₉H₇N)₂H₂Cr₂O₇, beider Basen schmelzen bei 164—167° und bilden rothe, flache Nadeln; die Pikrate stimmen äusserlich völlig überein, nur schmilzt das aus Chinolin bei 202—204°, das andere bei 200 bis 203°. Beide Basen verbinden sich zu je 2 Mol. mit 1 Mol. Silbernitrat. Hiernach scheint im Theer ein mit Chinolin identisches Leukolin enthalten zu sein, wie auch aus dem nachfolgend beschriebenen Verhalten beider Basen bei der Oxydation hervorgeht — allerdings konnte aus dem Chinolin, nicht aber aus dem Leukolin Cyanin gewonnen werden. — Zur Oxydation wurde Chinolin resp. Leukolin (12 g) in alkalischem Wasser suspendirt und mit der etwa neunfachen Menge Permanganat in 4procentiger Lösung 10—15 Stunden gekocht: dabei bildet sich Kohlensäure, deren Menge 25—29 pCt. des Kohlenstoffs der Base entspricht, ferner Ammoniak und Oxalsäure in wechselnden Mengen und als Hauptprodukt (bis zu 55 pCt. der Base) entsteht Chinolinsäure, C₇H₅NO₄, = Bicarboxypyridinsäure; um sie zu isoliren, wird die Reaktionsflüssigkeit mit Salpetersäure neutralisirt, filtrirt, das Filtrat eingeeengt, vom Salpeter abgegossen, mit Calciumnitrat von Oxalsäure befreit und mit Bleinitrat gefällt: das Bleisalz zersetzt man durch Schwefelwasserstoff. Die Säure bildet compacte, schwach gelbliche, klinorhombische Kryställchen; a : b : c = 0.5418 : 1 : 0.6075; β = 64°, 54; Flächen 110, 011, 010 und eine nicht bestimmte Pyramidenfläche.

Die Säure löst sich bei 6.5° in ca. 183 Theilen Wasser, kaum in Alkohol, gar nicht in Benzol, bräunt sich bei 175°, schmilzt, langsam erhitzt, bei 228—230, schnell erhitzt bei 180°, wird aber dann wieder fest und schmilzt von neuem bei 228°. Mit Kalk-, Baryt-, Zink-, Mangan-, Ferro- und Ferri-, Kupfer-, Mercurio- und Platinsalz, nicht aber mit Nickel- und Mercurisalz giebt sie Fällungen. Mit Salzsäuregas in alkoholischer Lösung ätherificirt bildet die Säure ein bei 300° unter Zersetzung siedendes Oel. Das saure Kaliumsalz, $C_7H_4NO_4K$, enthält $2H_2O$, welche bei 100° entweichen, und bildet asymmetrische Krystalle. Das neutrale Baryumsalz, $C_7H_3NO_4Ba$, nach dem Trocknen hornartig, enthält 1.5, ein andermal 2.5 Moleküle Wasser. Das neutrale Silbersalz (aus dem Ammoniaksalz und Silbernitrat) ist gelatinös, dann körnig und lichtempfindlich. Aus der wässerigen Lösung der Säure und angesäuertes Silberlösung bildet sich in glänzenden, concentrisch gruppirten Nadeln das saure Silbersalz, $C_7H_4NO_4Ag + H_2O$, zuweilen entsteht jedoch die Verbindung $C_7H_4AgNO_4 + C_7H_5NO_4$ in feinen Nadeln. Durch Erhitzen (am besten in nicht zu grossen Mengen auf 150—160°, vergl. auch *diese Berichte* XIV, 274) geht die Chinolinsäure unter Kohlensäureabgabe in Nicotinsäure, $C_6H_5NO_2$ (Carbopyridinsäure) vom Schmelzpunkt 225—226° über. Das Kalksalz der letzteren, $(C_6H_4NO_2)_2Ca + 5H_2O$, krystallisirt im klinorhombischen System: $a : b : c = 1.5372 : 1 : 0.6293$; $\beta = 62^\circ 50$. Flächen 110, 011. (Vergl. Ditscheiner, *Ann. Chem. Pharm.* 165, 339) ihr Chloroplatinat $(C_6H_5NO_2)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$, ist den krystallographischen Messungen zufolge mit dem von Ditscheiner untersuchten identisch. Die Stellung der beiden Carboxylgruppen in der Chinolinsäure ist, da sie aus dem Chinolin entsteht, leicht ersichtlich. Bezüglich früherer ähnlicher Arbeiten der Verfasser vergl. *diese Berichte* XII—XIV.

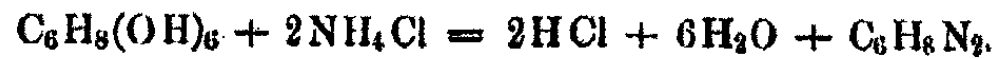
Gabriel.

Ueber die Hydrate der aus dem Cinchonin stammenden Pyridinbasen von William Oechsner de Coninck (*Rec. trav. chim.* 1, 132—133). β -Collidin, welches 2 Monate neben einer mit Wasser gefüllten Schale unter einer Glocke gestanden hatte, zeigt die Zusammensetzung $C_8H_{11}N + H_2O$; das aufgenommene Wasser geht selbst bei längerem (4 Monate) Stehen nicht weg. β -Lutidin (Siedepunkt 165—166°) scheint sich ähnlich zu verhalten.

Gabriel.

Ueber das Mannitin, ein neues aus dem Mannit gewonnenes Alkaloid von S. Scichilone und A. Denaro (*Gazz. chim.* XII, 416). Durch Destillation eines Gemisches von Mannit (1 Molekül) und Salmiak (2 Moleküle) entsteht eine bei 170° siedende Base $C_6H_8N_2$, das »Mannitin«, welche löslich ist in Aether und Alkohol, wenig in Wasser. Dieselbe wirkt auf das Nervensystem und die Herzthätigkeit, in grös-

seren Dosen tödtlich. Die Bildung der Base wird durch die Gleichung ausgedrückt:



Aus zwei Kilogramm Mannit wurden 15 gr der Base gewonnen.

Dübner.

Destillation des Strychnins über Zinkstaub von S. Scichilone und O. Magnanini (*Gazz. chim.* XII, 444). Es wurden in kleinen Quantitäten basische Oele gewonnen, die zerlegt wurden in drei bei 173°, 240—250°, 292° siedende Fraktionen. Die erstere, pyridinartig riechende Fraktion halten die Verfasser für ein Lutidin.

Dübner.

Ueber eine neue aus Psoroma crassum extrahirte Säure von G. Spica (*Gazz. chim.* XII, 431). Aus der Psoroma crassum genannten an einzelnen Orten Siciliens wachsenden Flechte wurde durch Ausziehen mit Aether eine in Nadeln krystallisirende Substanz gewonnen, welche sich als ein durch heisses Benzin trennbares Gemisch zweier Säuren erwies. Die eine in Benzin lösliche und aus diesem Lösungsmittel in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 195—197° krystallisirende Säure ist die Usninsäure, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_7$. Die andere in Benzol unlösliche Säure, welche in weit kleinerer Menge auftritt, krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln, schmilzt bei 263—264° unter Zersetzung. Dieselbe hat die Zusammensetzung $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_9$ und verhält sich gleich der Usninsäure wie ein Anhydrid. Ihr Silbersalz hat die Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{AgO}_{10}$. Verfasser giebt der neuen Säure den Namen »Psoromsäure«.

Dübner.

Ueber zwei neue isomere Säuren, die Santonsäure und Isosantonsäure von S. Cannizzaro und G. Carnelutti (*Gazz. chim.* XII, 293). Santonin, $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_3$, wird durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor zu Santonsäure, $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_3$, reducirt. Dieselbe krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 178—179°, destillirt unter theilweiser Zersetzung, und lenkt die Polarisationssebene des Lichts nach rechts ab. Die Säure ist einbasisch und bildet krystallisirende Salze. Ihr Aethyläther schmilzt bei 116—117°, der Methyläther bei 81—84°. Aus dem Aethyläther der Santonsäure wurde durch Behandeln mit Benzoylchlorid ein Benzoylderivat, $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_3 \cdot \begin{matrix} (\text{C}_7\text{H}_5\text{O}) \\ (\text{C}_2\text{H}_5) \end{matrix}$, (Schmelzpunkt 78°) gewonnen. Es deutet dies darauf hin, dass die Santonsäure ausser der Carboxylgruppe eine Hydroxylgruppe enthält, eine Annahme, welche durch die sonstigen Eigenschaften der Säure vollkommen bestätigt wird. Der Wasserstoff der Hydroxylgruppe im Santonsäureäthyläther ist durch metallisches Natrium ersetzbar, dies Natriumsalz wird mittelst Jodäthyl in Aethylsantonsäureäthyläther (Schmp. 31—32°) verwandelt, welcher durch Verseifen mit alkoholischem Kali die

Aethylsantonsäure (Nadeln vom Schmp. 115.5—116°) liefert. Durch Erhitzen mit Barythydrat (3 Theile) bis über den Schmelzpunkt des Bleis verwandelt sich die Santonsäure zum Theil in ein Phenol, anderentheils zu Isosantonsäure, welche unter gewissen Bedingungen auch direkt aus Santonin beim Erhitzen mit Jodwasserstoff neben Santonsäure entsteht. Die Isosantonsäure krystallisirt in Blättchen, schmilzt bei 153—155°, löst sich leicht in Alkohol und Aether, wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser. Sie ist optisch inaktiv, isomer der Santonsäure, $C_{15}H_{20}O_3$. Ihr Aethyläther schmilzt bei 125°, und giebt, mit Benzoylchlorid erwärmt, eine bei 90—91° schmelzende Benzoylverbindung. Durch successive Behandlung mit Natrium und Jodäthyl erhielt man aus demselben den Aethylisosantonsäureäthyläther (Schmp. 54°), aus diesem die Aethylisosantonsäure (Schmp. 143°).

Sowohl Santonsäure als Isosantonsäure liefern, wenn sie mit 3 Theilen krystallisirten Barythydrats in einem Metallbad auf über 360° erhitzt werden, ein Dimethylnaphtol, $C_{10}(CH_3)_2H_5OH$, welches in glänzenden Nadeln krystallisirt, bei 135—136° schmilzt, sublimirt, in kaltem Wasser schwer, in heissem sowie in Alkohol und Aether leicht löslich ist. Dasselbe bildet beim Erwärmen mit Jodmethyl und Natronhydrat einen Methyläther (Schmp. 68°), welcher in Prismen krystallisirt und unzersetzt destillirt. Der entsprechende Aethyläther des Dimethylnaphtols schmilzt bei 90°. — Das Dimethylnaphtol wird in essigsaurer Lösung durch Chromsäure in ein Oxydationsprodukt $C_{12}H_{12}O_2$ (Schmp. 104.5°) verwandelt, welches sich nicht in Alkalien löst und durch Jodwasserstoff und Phosphor wieder zu Dimethylnaphtol reducirt wird. Dimethylnaphtol wird durch Erhitzen mit der 10 fachen Menge Zinkstaub im Strom von trockenem Wasserstoff bis zur beginnenden Rothgluth in Dimethylnaphtalin, $C_{10}H_8(CH_3)_2$, übergeführt. Letzteres siedet bei 262—264° (751 mm Druck), giebt eine bei 139° schmelzende Pikrinsäureverbindung und ein Bromid, $C_{10}H_7Br_3$, (Schmp. 228°), welches farblose Nadeln bildet. Derselbe Kohlenwasserstoff, das Dimethylnaphtalin wurde synthetisch aus dem von Glaser beschriebenen Dibromnaphtalin (Schmp. 81°) mittelst Jodmethyl dargestellt. Dasselbe Dimethylnaphtalin bildet sich, wahrscheinlich neben Xylol, bei der Destillation der Santonsäure mit Zinkstaub (20 Theile), sowie — neben Propylen und Dimethylnaphtol — bei der Destillation des Santonins mit Zinkstaub (20 Theile). Döhner.

Ueber das Verhalten des Conglutins aus Lupinensamen zu Salzlösungen von H. Ritthausen (*Journ. pr. Chem.* 26, 422—440). Aus Lupinensamen lassen sich durch 5 procentige Kochsalzlösung zwei Proteinsubstanzen extrahiren, Conglutin und Legumin. Nach dem Lösen in Kalilauge (1 : 1000), Wiederausfällen durch Säure, Entwässern durch Alkohol und Trocknen über Schwefelsäure ist nur noch das

Conglutin in Salzlösung löslich, aus welcher es durch Zusatz des 4 bis 5 fachen Volums Wasser grösstentheils gefällt wird. 10—20 pCt. bleiben gelöst und werden erst durch Kupfersulfat gefällt. -- Die Zusammensetzung des reinen aschefreien Conglutins ist

C = 50.16	des Legumins	C = 51.36
H = 7.03		H = 6.97
N = 18.67		N = 27.50
S = 1.07		S = 0.59
O = 23.07		O = 23.58

Es ist nicht anzunehmen, dass das Legumin ein Umwandlungsprodukt des Conglutins sei; vielmehr sind wahrscheinlich beide von vornherein neben einander vorhanden. Die Zusammensetzung beider Eiweisskörper ändert sich durch wiederholtes Lösen in Kalilauge und Wiederausfällen durch Säure nicht.

Schotten.

Ueber das Verhalten des Legumins zu Salzlösungen von H. Ritthausen (*Journ. pr. Chem.* N. F. 26, 504—514). In der vorliegenden Abhandlung wird der bereits früher betonte Unterschied von Conglutin und Legumin weiter ausgeführt. Das Legumin unterscheidet sich abgesehen von seiner Zusammensetzung dadurch vom Conglutin, dass es zwar als salzlösliche Substanz in dem Samen enthalten ist, durch Alkali aber in die salzunlösliche Modifikation übergeführt wird, ohne dabei Zersetzung zu erleiden. Das Vitellin Weil's, d. i. die aus Salzlösung fällbaren Eiweissstoffe, ist also keine einheitliche Substanz.

Schotten.

Ueber Andromedotoxin von P. C. Plugge (*Rec. trav. chim.* 1, 224; aus *Pharm. Weekbld.*, 1. Okt. 1882) ist ein amorpher, giftiger Körper aus *Andromeda Japonica*, harzartigen Aussehens, löslich in Wasser, Aether, unlöslich in Petroleumäther, leicht in Chloroform, sehr leicht in Alkohol und in dünne Alkalilauge übergehend und aus letzterer durch Säure wieder ausfallend. Die wässrige Lösung giebt weder mit neutralem noch basischem Bleiacetat eine Fällung und reagirt deutlich sauer. Die Substanz ist stickstofffrei und stark giftig (vergl. auch d. folg. Referat).

Gabriel.

Ueber das giftige Princip der *Andromeda toxica* Thumb. von J. F. Eijkman (*Rec. trav. chim.* 1, 224—226; aus *N. Tijdschr. voor pharm.* in Nederland van Haaxman en Legebeke, Okt. 1882) [vergl. auch d. vorang. Referat]. Der wässrige, eingeengte und filtrirte Auszug der genannten giftigen Pflanze wurde mit Chloroform extrahirt, der Extrakt mit Petroläther gefällt, die Fällung in Aetheralkohol gelöst und mit Wasser geschüttelt, welches alsdann nach dem Verdunsten ein sprüdes, durchsichtiges, farbloses Glas zurückliess. Die

neue Substanz, Asebotoxin genannt, ist stickstoff- und aschenfrei (C = 60.48, H = 7.40 pCt., als Mittel aus 4 Analysen), erweicht bei 100°, schmilzt bei 120°, löst sich leichter in warmem als in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Chloroform, Amylalkohol, ferner in fixen Alkalien weniger als in Ammoniak und Essigsäure, schwach in Aether, fast gar nicht in Benzol, Petroläther und Schwefelkohlenstoff. Die wässrige Lösung ist neutral, giebt mit Bleisubacetat eine flockige, mit vielen anderen Metallsalzen keine Fällung; das Asebotoxin reducirt warme, alkalische Kupferlösung nur schwach, dagegen stärker, wenn es zuvor mit Salzsäure erhitzt und von dabei abgeschiedenem Harz befreit war; es besitzt also Glycosidnatur. 0.3 mg subcutan injicirt tödteten ein Kaninchen von 1 kg; die Substanz giebt mit Salzsäure eine blaue, mit concentrirter Schwefelsäure eine rothe Färbung, welche letztere bald in rosa unter Abscheidung eines graublauen Körpers übergeht.

Gabriel.

Ueber Hämatoxylin und Hämatein von E. Erdmann und G. Schultz (*Ann.* 216, 232—240). Verfasser haben aus harten krystallinischen Krusten, welche sich bei langem Stehen des Blauholzextraktes in den Kufen abgesetzt hatten, durch wiederholtes Ausziehen mit Aether Hämatoxylin sich bereitet und einige Versuche damit angestellt. Zunächst haben sie gefunden, dass das Acetylderivat desselben nicht, wie Reim (*diese Berichte* IV, 330) angiebt, die Zusammensetzung $C_{16}H_8O_6(C_2H_3O)_6$, sondern $C_{16}H_9O_6(C_2H_3O)_5$ besitzt. Sie haben die mittelst Chloracetyl bereitete Acetylverbindung, welche aus Alkohol in farblosen, bei 165—166° schmelzenden Nadeln krystallisirt, mit Barytwasser verseift, das Produkt mit Schwefelsäure zersetzt und nach dem Abfiltriren des Baryumsulfats die Essigsäure abdestillirt und sowohl durch Titriren wie durch Ueberführen in das Barytsalz bestimmt. Alsdann haben sie sich das Hämatein nach der Methode von Erdmann durch Oxydation des Hämatoxylins an der Luft bei Gegenwart von Ammoniak bereitet, seine Zusammensetzung zu $C_{16}H_{12}O_6$ bestätigt und gefunden, dass es mit schwefliger Säure und schwefligsauren Alkalien leicht zersetzliche farblose Verbindungen bildet, dass es nicht zu Hämatoxylin reducirt werden kann und dass es keine Acetylderivate lieferte. Dagegen ist das von Reim durch Oxydation des Hämatoxylins mittelst Salpetersäure dargestellte und a. a. O. beschriebene, gleich zusammengesetzte Oxydationsprodukt, welches derselbe identisch mit dem Hämatein hält, vom Hämatein ganz verschieden. Dasselbe lässt sich nämlich leicht zu Hämatoxylin wieder reduciren und liefert ein in kleinen weissen Nadeln krystallisirendes, unter theilweiser Zersetzung bei 216—219° schmelzendes Acetylderivat. — Durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure und von Ammoniak auf Hämatoxylin bei hoher Temperatur wurden keine greifbaren Pro-

dukte erhalten. In der Kalischmelze liefert das Hämatoxylin ausser Pyrogallol und Brenzcatechin, welche R. Meyer schon nachgewiesen hat, noch Ameisensäure.

Pinner.

Ueber eine neue Verfälschung von Kaffee von Sormani (*Ann. chim.* LXXV, 227). Der fälschliche Kaffee ist ein Conglomerat von gemahlenden Bohnen, Eicheln, Cichorien und Kiesel.

Döbner.

Ueber die basischen Bestandtheile der thierischen Faulnissstoffe von Adolfo Casali (*Ann. chim.* LXXV, 65 und 129). Lässt sich nicht im Auszug wiedergeben.

Döbner.

Ueber die Eiweisskörper der Pfirsichkerne und der Pressrückstände von Sesamsamen von H. Ritthausen (*Journ. pr. Chem.*, N. F., 26, 440—444). Die Proteinsubstanz der Pfirsichkerne, der süssen und bitteren Mandeln und der Haselnüsse gleicht in ihren Eigenschaften und ihrer Zusammensetzung fast vollkommen dem Conglutin; nur der Schwefelgehalt ist etwas geringer. Die Salzextrakte der Samen werden nicht durch Wasser, sondern erst durch Säurezusatz gefällt; es ist daher wahrscheinlich, dass die Eiweisssubstanz in den Samen an Kali gebunden ist. Hierauf deutet auch das Verhältniss von Säuren zu Basen in der Asche. Die Zusammensetzung der Proteinsubstanz aus Sesampressrückständen ergab sich

C	50.97 pCt.
H	7.14 »
N	18.25 »
S	1.25 »
O	22.39 »

für aschefreie Substanz berechnet.

Schotten.

Ueber das Oelen und die damit zusammenhängenden Operationen in der Türkischroth-Färberei von F. Schatz (*Dingl. polyt. Journ.* 247, 38—43). Der Gang in der Türkischroth-Färberei ist gewöhnlich derartig, dass zuerst geölt, dann gebeizt, endlich gefürbt wird. Unterlässt man das Oelen, so entsteht kein Alizarinniederschlag; fixirt man aber die Thonerde auf andere Weise, so erhält man mit Alizarin eine Färbung. Das Oel hat also in erster Linie die Bedeutung eines Fixierungsmittels für die folgende Beize, indem nämlich die Fettsäuren des Oels unlösliche Thonerdesalze bilden; in die entstandene Thonerdeseife tritt das Alizarin beim Ausfärben ein, indem 1—2 Werthigkeiten des Aluminiums zur Bindung des Farbstoffs verwendet werden (so dass die fertige Farbe Alizarin, Fettsäure und Aluminium enthält), während gleichzeitig ein Theil der Fettsäuren frei wird; damit dieser neuen Mengen Thonerde zur Bildung von Thonerdeseife vorfinde, »gallt« der Färber vor dem Beizen, wodurch ausser

durch Oel noch eine grosse Quantität Thonerde mittelst Gerbsäure fixirt wird. Dass man das Zeug nach den einzelnen Oelpassagen an die Luft aushängt oder dämpft, hat den Zweck, die im Oel enthaltenen, leichter zerstörbaren Verbindungen der Fettsäurereihe zu oxydiren, weil sie voraussichtlich auch nur unbeständige Alizarinaluminiumverbindungen geben würden. Die Oxydationsprodukte werden nach dem Ausfärben durch Waschen entfernt.

Gabriel.

Physiologische Chemie.

Zur Frage nach den im Speichel des Menschen vorhandenen Alkaloiden von Odo Bujwid (*Arch. f. pathol. Anat.* 91, 190). Nach A. Gautier (*Gaz. hebdom.* 1881, No. 29) soll sich im normalen Speichel eine Ptomain-artige giftige Substanz finden, welche durch Kochen nicht zersetzt wird und krystallisirbare Platin- und Goldchloridverbindungen giebt. Bujwid konnte mit dem aus 100 ccm gekochten Speichels erhaltenen concentrirten Alkoholwasserextrakt keine Giftwirkungen an Tauben hervorrufen.

Herter.

Untersuchungen über die Ernährung von Kindern im Alter von 2 bis 11 Jahren von Sophie Hasse (*Zeitschr. f. Biol.* 18, 553—611). Hasse bestimmte die qualitative und quantitative Zusammensetzung der Nahrung bei 6 Mädchen aus wohlhabenden, russischen Familien in Petersburg und Zürich. Es wurden zwei Versuchsreihen von 3 und eine von 6 Tagen durchgeführt. Die vier Petersburger Kinder nahmen in der, 8 Monate nach der ersten vorgenommenen zweiten Versuchsreihe trotz vorgeschrittenen Wachstums weniger Nahrung auf als in jener, wahrscheinlich wegen geringerer Körperbewegung. Die Aufnahme an Eiweiss, pro Kilogramm Körpergewicht berechnet, stimmte gut mit den Zahlen Camerer's (*diese Berichte* XVI, 93) und Uffelmann's (*Handbuch der Hygiene des Kindes* S. 260 und 264), wenn gleichaltrige Kinder verglichen wurden; mit zunehmendem Alter nimmt die auf 1 kg Körper kommende Menge von Nahrungseiweiss ab, während die stickstofffreien Nahrungsmittel zunehmen; beim 10 jährigen Kind ist das Verhältniss von N zu C in der Nahrung wie beim Erwachsenen (1:14—17 nach Forster, *Zeitschr. f. Biol.* 9, 381). Hasse's Kinder nahmen im Verhältniss zu den Kohlehydraten mehr Fett auf als die Kinder Camerer's und Uffelmann's. Näheres im Original.

Herter.

Ueber Ernährungsstörungen in Folge Eisenmangels in der Nahrung von Hermann v. Hösslin (*Zeitschr. f. Biol.* 18, 612—643). A. Verfasser fütterte Hunde mit Eiweiss, Speck, Schmalz, weissem Käse und Milchsäuren; die geringe Menge des zugeführten Eisens, sowie die Abgabe im Koth wurde täglich bestimmt, öfter Blutproben untersucht, auch in einzelnen Fällen Eisenbestimmungen in der Galle ausgeführt (S. 614) und schliesslich an den gestorbenen oder getödteten Thieren Bestimmungen des Eisens in Blut und Organen sowie Hämoglobinbestimmungen und Blutkörperchenzählungen vorgenommen. Bei jungen wachsenden Hunden grosser Rasse von 10—20 kg wurde durch die Zufuhr von 4—6 mg Eisen das weitere Wachstum ermöglicht, aber das Hämoglobin vermehrte sich nicht entsprechend; der Hämoglobingehalt des Blutes sank zunächst, später auch die relative Blutmenge, während die Summe der festen Stoffe im Serum stieg (S. 635). B. Ueber die zur Erhaltung des Körpers nöthige Eisenmenge stellte Verfasser die einschlägigen Angaben in der Literatur zusammen und theilt eigene Bestimmungen über den hohen Hämoglobingehalt und festen Rückstand des Blutes Neugeborener (S. 640) mit. Aeltere Kinder zeigen geringen Hämoglobingehalt, vielleicht zum Theil in Folge zu geringer Eisenzufuhr (in der Kuhmilch, in manchen Fällen auch in der Frauenmilch). Bei einer jungen Katze steigerte Zufuhr von Eisenalbuminat das Wachsen des Körpergewichts und den Hämoglobingehalt des Blutes (aus dem Eisengehalt berechnet).

Herter.

Ueber die Substanz, welche das Gerinnen des mit Pepton versetzten Blutes und der Lymphe verhindert von G. Fano (*Annal. chim.* LXXV, 85). Die Injection von Pepton in das Blut von Hunden verursacht die Bildung einer Substanz, welche die Coagulation des Blutes verhindert; diese Substanz ist wahrscheinlich das Produkt einer durch das Pepton bewirkten Umwandlung von Eiweissstoffen des normalen circulirenden Blutplasmas. Die Substanz wird aus dem Blutplasma durch Kohlensäure gefällt, nachdem das Blut vorher durch Erwärmen auf 56° von Fibrin befreit ist, und löst sich wieder auf, wenn sie von neuem in den Kreislauf eingeführt wird. Durch Verdünnen mit Wasser verliert die Substanz allmählich, durch Erhitzen auf 100° sofort die Eigenschaft, die Gerinnung des Blutes zu verhindern.

Döbner.

Analytische Chemie.

Halogenbestimmung in Kohlenstoffverbindungen von E. Mulder und H. J. Hamburger (*Rec. trav. chim.* 1, 156—157). Die Verfasser empfehlen dazu den lockeren Kalk, wie er nach dem Glühen (in einem Verbrennungsrohr) von gefülltem Calciumcarbonat in einem Wasserstoffstrom hinterbleibt. Das zur Analyse dienende Rohr sei 0.6 cm weit und 30 cm lang. Gewisse Substanzen geben allerdings ihr Halogen nicht gänzlich an Kalk ab, so z. B. das Hexachlorbenzol, welches nur circa 58 pCt. Cl (statt 73.2) lieferte; erst bei Anwendung eines Gemisches von Kalk mit Salpeter erhielt man stimmende Zahlen.

Gabriel.

Ueber das Vorkommen der Myronsäure und die Bestimmung des daraus gebildeten Senföls in den Samen der Cruciferen und in den Oelkuchen von V. Dircks (*Landw. Vers.-Stat.* XXVIII, 179—200). Nach genügender, mit häufigem Anfrühren verbundener, Digestion der Kuchen oder Samen mit Wasser wurde das Senföl in eine Flasche destillirt, die mit einem oder zwei Will'schen Absorptionsapparaten verbunden war, Flasche und Apparate mit alkalischer Permanganatlösung beschickt. Bei Anwendung von 15 g Substanz wurden 70—80 ccm einer 5 procentigen Permanganatlösung und 20 ccm einer 12 procentigen Natronlauge genommen. Nach beendeter Destillation wurde das Destillat mit der oxydirenden Mischung im zugeschmolzenen Kolben erhitzt und die gebildete Schwefelsäure nach dem Ansäuern mit Salzsäure durch Chlorbaryum gefällt. Controllversuche ergaben die Brauchbarkeit der Methode. Es fand sich

in Presskuchen von <i>Brassica nigra</i> . . .	1.39 pCt. Senföl,
in Samen " " "	1.15 " "
in Presskuchen von <i>Brassica Napus</i> . . .	0.15—0.19 pCt. Senföl,
in Samen " " "	0.05—0.1 " "
in " " " <i>rapa</i>	0.033—0.038" "
in " " " <i>Sinapis alba</i>	0.018 " "
in " " " <i>arvensis</i>	0.006 " "

Die untersuchten Samen und Kuchen waren in Kopenhagen angekauft; woher sie stammten, konnte Verfasser nicht ermitteln. Ueber denselben Gegenstand siehe Ritthausen, *diese Berichte* XIV, 2588. Die Abhandlung enthält ferner Analysen von verschiedenen Senfsamen und Rapssamen, Tabellen über die Löslichkeit des schwefelsauren Baryts in Chlorkalium und Chlornatrium und über den Gehalt desselben an Mangan beim Niederschlagen aus manganhaltiger Lösung.

Schotten.

Ueber die Bestimmung des Humus in Ackererden von G. Loges (*Landw. Vers.-Stat.* 1882, S. 229—245). Die drei zur Bestimmung der Humussubstanz in Ackererden angegebenen Methoden:

- 1) Ermittlung des Glühverlustes,
- 2) Oxydation mittelst Chromsäure resp. Kaliumpermanganat,
- 3) Verbrennung mit Kupferoxyd,

werden einer vergleichenden Untersuchung unterzogen. — Die Art der Ausführung der Analysen ist im Original genau beschrieben. Die Chromsäuremethode wurde, was Mengenverhältnisse anlangt, genau nach der Vorschrift von Wolff (*Anleitung zur Untersuchung landwirthschaftlicher Stoffe*) ausgeführt. Die Resultate sind in mehreren Tabellen zusammengestellt.

Es zeigt sich, dass durch Chromsäure in keinem Falle die Gesamtmenge des Kohlenstoffs oxydirt wird (etwa nur zwischen 96 und 64 pCt., im Mittel aus 40 Bestimmungen etwa 83.9 pCt. des Kohlenstoffs). — Für Untersuchungen, bei welchen auf genauere Bestimmung des Kohlenstoffs Gewicht gelegt wird, muss demnach unbedingt der Verbrennung mit Kupferoxyd der Vorzug gegeben werden. — Die Bestimmung der Humussubstanz aus dem Glühverlust reicht im Allgemeinen kaum zur annähernden Schätzung aus, mit einzelnen im Original näher erwähnten Ausnahmen. Weiter wurden Versuche angestellt, um die Ursache der zu niedrigen Resultate bei Anwendung der Chromsäuremethode aufzufinden. Es ergab sich, dass zwar Pflanzenfaser, nicht aber Wurzelreste oder Huminsäure durch Chromsäure vollständig zu Kohlensäure oxydirt wurden. In beiden letzteren Fällen wurde Essigsäure unter den Oxydationsprodukten aufgefunden. wiii.

Ueber den Oxalsäuregehalt der Kartoffeln von M. Siewert (*Landw. Vers.-Stat.* 1882, 263—270). In der Kühlschlange einer grossen Brennerei in Westpreussen setzte sich innerhalb 4 Jahren ein 2 mm dicker Belag von oxalsaurem Kalk ab. Nach Versuchen des Verfassers stammt derselbe zum Theil aus den Kartoffeln, welche etwa 0.017 pCt. Oxalsäure enthalten, zum Theil aus dem in den Brennereien verarbeiteten Grünmalz. wiii.

Untersuchungen einiger Gemüsearten auf ihren Gehalt an Eiweissstoffen und nicht eiweissartigen Stickstoffverbindungen von C. Böhmer (*Landw. Vers.-Stat.* 1882, S. 247). Ausser den Proteinstoffen finden sich in allen grünen zur Ernährung dienenden Pflanzen andere stickstoffhaltige Verbindungen von sehr verschiedenem Nährwerth. Der Verfasser hat sich zur Aufgabe gemacht, die Mengen dieser Substanzen in den gebräuchlichsten Gemüsearten zu bestimmen. Die Resultate seiner nach bekannten Methoden ausgeführten Analysen sind in folgenden Tabellen zusammengestellt.

Analysen berechnet für die frische Substanz.

Gemüseart	Wasser	Trocken- substanz	Pro- tein	Fett	N-freie Extrakt- stoffe	Holz- faser	Asche	Protein-N		Bestimmt aus der Differenz	Pro- tein- Stück- stoff aus Mittel	N in Form von		
								gefällt mit Cu(OH) ₂ Pb(OH) ₂	gefällt mit Cu(OH) ₂ Pb(OH) ₂			Säure- amid- Amido- säure	Amido- säure	
Spinat	84.88	15.12	4.91	0.67	6.51	1.25	2.38	3.54	3.45	3.54	3.51	21.94	0.123	0.068
Erbse	72.28	27.72	8.13	0.61	15.70	2.43	0.85	3.64	3.39	3.64	3.56	22.25	0.052	0.361
Buffbohne	80.00	20.00	6.97	0.39	8.84	2.86	0.93	4.28	4.38	3.50	4.39	27.44	0.027	0.059
Spargel	96.03	3.97	1.03	0.12	1.55	0.74	0.53	3.44	3.21	3.33	3.33	20.81	—	—
Steckrübenstengel	94.13	5.87	1.75	0.12	1.48	0.90	1.62	1.65	1.72	—	1.69	10.56	—	—
Kopfsalat	95.14	4.86	1.47	0.23	1.67	0.70	0.79	2.96	—	2.97	2.97	18.56	0.155	0.154
Möhre	90.00	10.00	1.20	0.27	6.55	1.13	0.85	1.57	1.57	1.55	1.57	9.81	0.013	0.142
Kohlrabi	92.04	7.96	2.31	0.13	3.48	1.15	0.89	2.13	1.94	2.09	2.05	12.61	0.151	0.231
Blumenkohl	93.04	6.96	2.22	0.17	2.60	1.07	0.90	2.66	2.38	2.76	2.60	16.25	0.104	0.566
Schminkebohne	91.06	8.94	2.42	0.16	4.48	1.08	0.81	2.74	2.60	2.67	2.67	16.69	0.061	0.442
Zuckerhut	93.74	6.26	1.91	0.13	2.83	0.75	0.63	2.58	2.45	2.50	2.51	15.69	0.158	0.178
Champignon, lufttrocken	6.66	93.34	27.31	0.13	48.99	11.37	0.54	3.31	—	3.37	3.34	20.88	0.092	0.416
Trüffel	4.35	95.65	26.98	2.20	36.25	22.93	7.33	3.55	—	3.72	3.63	22.69	0.072	0.202

vhl.

Zur Bestimmung des Endpunktes bei Zuckerbestimmungen nach Fehling in sehr verdünnten Lösungen von J. Moritz (*Zeitschr. anal. Chem.* XXII, 43—44). Verfasser empfiehlt einen oder zwei Tropfen der Flüssigkeit durch ein kleines Filter auf eine weisse Porzellanplatte zu filtriren und in bekannter Weise mit Essigsäure und Ferrocyankalium zu prüfen. Der rothbraune Anflug von Ferrocyankupfer tritt auf der weissen Unterlage deutlich hervor. Proskauer.

Ueber den Nachweis von Arsenik in Verbrauchsgegenständen von H. Fleck (*Repert. anal. Chem.* 1883, 2, 17—22). Verfasser geht nach einer Besprechung der Gesichtspunkte und der Vorsichtsmassregeln, welche bei der Untersuchung von Verbrauchsgegenständen auf Arsenik für den chemischen Sachverständigen von Wichtigkeit sein müssen, auf die Untersuchungsmethode über, welche bei der K. chemischen Centralstelle in Dresden angewandt zu werden pflegt. Die vielen Einzelheiten der Abhandlung lassen sich in Form eines Referates nicht wiedergeben und muss deshalb in dieser Beziehung auf die Originalabhandlung verwiesen werden. Proskauer.

Ueber die Bestimmung des Stickstoffs in salpeterhaltigem Guano von J. Koenig (*Repert. anal. Chem.* 1883, 1, 1—9). Verfasser hat eine Reihe von Untersuchungen zur Prüfung der für die Ermittlung des Stickstoffgehaltes im Guano vorgeschlagenen Methoden ausgeführt und zieht aus denselben die Schlussfolgerung, dass bei dem gegenwärtigen Gehalte der Peru-Guanosorten an Salpetersäure resp. Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs sowohl die Verbrennung von Ruffle (*diese Berichte* XIV, 1119) wie die mit Xanthogenat (Grete, *diese Berichte* XI, 1557) richtige Resultate liefert. Die letztere verdient aber um deswillen den Vorzug, weil sie keine zweite Wägung, wie die Ruffle'sche Methode, erfordert. Wird dem Perugano künstlich Salpeter zugesetzt, so dass er mehr als etwa $\frac{1}{2}$ pCt. Stickstoff in Form von Salpetersäure enthält, so sind beide Methoden, ebenso wie für reinen Salpeter, unzuverlässig. In diesem Falle hilft nur die Dumas'sche Methode aus, nicht minder aber ein vom Verfasser ausgearbeitetes Verfahren, wonach man die Substanz (1.0—1.5 g) in einem Erlenmeyer'schen Glaskolben von 400—600 ccm Inhalt mit einem Oxydationsgemisch von Kalihydrat oder Natriumhydrat (50 g in 75 ccm Wasser) und 0.5 g Kaliumpermanganat $1\frac{1}{2}$ —2 Stunden kocht und das sich dabei entwickelnde Ammoniak in einer Will-Varrentrapp'schen Vorlage von etwa 250 ccm Inhalt auffängt. Nach dieser Zeit lässt man etwa $\frac{1}{2}$ Stunde erkalten und giebt zu dem Inhalt des Kölbchens durch die Trichterröhre 75 ccm Alkohol, in welchem je 10 g Zink-Eisenpulver aufgeschlämmt sind. Sobald die stürmische Wasserstoffentwicklung vorüber ist, destillirt man mit ganz kleiner Flamme, bis der sämtliche Alkohol übergegangen ist. Durch die erste Operation

erhält man den im Peru-Guano vorhandenen organischen Stickstoff in Form von Ammoniak, die zweite Operation bezweckt die Ueberführung der Salpetersäure in Ammoniak. — Die Guyard-Tamm'sche Methode (*diese Berichte* XV, 1211), Verbrennen mit Natronkalk und Natronacetat, ergab selbst für den natürlichen Peruguano keine richtigen Resultate.

Proskauer.

Ueber das Verhältniss von Dextrin zur Maltose in den Malzwürzen von J. West-Knights (*Analyst*. VII, 81, 211—213). Verfasser bestimmt das Dextrin in der Malzwürze auf zweierlei Weise. Nach der einen Methode füllt man das Dextrin aus 10 ccm der Würze mittelst 50 ccm Alkohol, lässt den Niederschlag gut absetzen, decantirt, wäscht mit mehr Alkohol aus und wiegt nach dem Trocknen im Wasserbade. Als Correctur für die in Lösung gebliebene Dextrinmenge addirt man zu dem Resultat noch 0.045 hinzu. — Aus dem specifischen Gewicht der Würze kann man ihren Gehalt an Malzextrakt berechnen, indem man die Differenz zwischen dem specifischen Gewichte derselben und demjenigen von Wasser durch 3.85 dividirt. (Wasser = 1000; jedes Procent des gelösten Malzextraktes erhöht das specifische Gewicht um 3.85 pro 1000 ccm.) — Nach der zweiten Methode lässt man 100 ccm der Würze gegen 100 ccm Wasser 24 Stunden lang diffundiren. Während nach dieser Zeit jede der beiden Flüssigkeiten die gleiche Menge Zucker enthält, geht das Dextrin als Colloidsubstanz nicht durch die Membran hindurch. Aus der Differenz der specifischen Gewichte beider Flüssigkeiten, dividirt durch 3.85, erhält man den Procentgehalt an Dextrin plus einer geringen Menge an Proteinsubstanzen.

Proskauer.

Ueber die Analyse der Malzextrakte von Klinkenberg (*Repert. anal. Chem.* 1882, No. 24, 373—378). Mit Hülfe der von A. Stutzer (*diese Berichte* XI, 1592) vorgeschlagenen Methode zur Ermittlung der Eiweissstoffe und durch Vereinigung derselben mit dem von Fr. Hofmeister angegebenen Verfahren der Peptonbestimmung (*diese Berichte* XIII, 1753) hat Verfasser bei der Untersuchung einiger der gebräuchlichsten Malzextrakte festgestellt, dass dieselben noch nicht die Hälfte ihres Gesamtstickstoffs in der Form von Eiweiss und dem ihm physiologisch nahestehenden Pepton enthalten. Da es bis jetzt üblich war, den Gesamtstickstoff auf Eiweiss zu berechnen, so hat man den Malzextrakten eine bedeutend höhere Nährkraft zugeschrieben, als sie in der That besitzen.

Ueber einzelne bei diesen Untersuchungen eingeschlagene Methoden sei erwähnt, dass Klinkenberg die Feuchtigkeitsbestimmung durch Eintrocknen von 1 g Substanz mit genau 10 g ausgeglühtem Quarzsand auf dem Wasserbade und nachheriges vierstündiges Behandeln bei 100—110° ausführte; dieselbe Portion diente zur Feststellung des

Aschengehaltes. — Die Bestimmung des Proteinstickstoffs geschah durch Ausfällen der Proteinsubstanzen aus 10 g Substanz, gelöst in 100 ccm Wasser, mittelst aufgeschlämmten Kupferhydrates ($0.3-0.4 \text{ g Cu}[\text{OH}]_2$) und 5 ccm einer einprocentigen Essigsäure, darauf Ermittlung des Stickstoffgehaltes im Niederschlag. Aus dem Filtrat wurde nach dem Einengen desselben auf 60–70 ccm, Versetzen mit 15 ccm einer 20 procentigen Salzsäure und mit phosphorwolframsaurem Natron die Peptone ausgeschieden, und durch Verbrennung des getrockneten Niederschlages mit Natronkalk der Peptonstickstoff ermittelt. — Die Feststellung der Wirkungsweise der Diastasemalzextrakte geschah nach einer der vorigen ähnlichen Methode, welche Dunstan und Dimmock (*Arch. d. Pharm.* 1879, 2, 468) vorgeschlagen haben; Verfasser suchte diejenige Menge Malzextrakt zu ermitteln, welche erforderlich ist, um 0.1 g Stärke in Zucker überzuführen, indem er 100 ccm einer 1 procentigen Stärkelösung mit wechselnden Quantitäten Malzextraktlösung vier Stunden lang auf 60°C . erhitzte; die Jodstärke-reaktion diente als Indicator. Bei Löflund's Malzextrakt mit activer Diastase und Pepsin suchte Verfasser quantitativ zu bestimmen, wieviel Eiweiss dasselbe durch seinen Gehalt an Pepsin unter den für die Verdauung mit saurem Magensaft festgestellten günstigsten Verhältnissen in Lösung zu bringen vermag. Eine Tabelle enthält die bei diesen Untersuchungen erlangten Resultate.

Proskauer.

Ueber die Abnahme des Rückstandes der Milch durch Zersetzung von P. Vieth (*Analyst* VII, 81, 213–215). Verfasser hat durch eine Reihe von Untersuchungen festgestellt, dass die Milch beim längeren Stehen eine Abnahme an ihren festen Substanzen erleidet. Diese Abnahme schreitet mit der Zeit fort und wird durch Bedingungen, welche einer Zersetzung ungünstig sind, z. B. durch Temperaturerniedrigung, begrenzt. Milch, welche während der kälteren Nachtzeit transportirt ist, hält sich länger, als solche, welche während der wärmeren Tageszeit befördert worden war. Die Zersetzungen treten mit dem Sauerwerden der Milch auf. Verfasser empfiehlt daher die Milch im frischen Zustande zu untersuchen.

Proskauer.

Ueber die Beziehung zwischen dem specifischen Gewicht, dem Fettgehalt und dem Gehalte an Nichtfett in der Trockensubstanz der Milch von E. F. Willoughby (*Analyst* VII, 79, 176–177). Verfasser giebt ein Referat über die Arbeit von Hehner, welche in diesen Berichten XV, 2934 bereits mitgetheilt worden ist.

Proskauer.

Ueber die Verfälschung der Milch und die Nachweisung derselben mittelst des Refractometers von Alfred Jörgensen

(*Landwirthsch. Jahrb.* 1883, 701—708). Die mit dem Refractometer in der von Abbe verbesserten Form vorgenommenen Messungen der Milch ergaben das Resultat, dass die Milchkügelchen keinen Einfluss auf den Brechungsindex ausüben; der Apparat giebt nur über die Beschaffenheit des Serums Aufschluss. Der Brechungsindex der Milch bewegt sich zwischen 1.3470 und 1.3515; der Index steht in keinem Verhältniss zum Fettgehalt, da eine sehr magere Milch einen sehr hohen Index gab. Ein Zusatz von 10 pCt. Wasser zur Milch giebt einen unter der niedrigsten Grenze stehenden Index, welchen die untersuchte Milch überhaupt zeigt. — Ein Zusatz von abgerahmter zur süßen Milch kann aus dem oben angeführten Grunde mit dieser Methode nicht nachgewiesen werden. — Die Molken von verschiedenen Milchsorten, welche mittelst Labflüssigkeiten erhalten worden waren, gaben einen Brechungsindex von 1.3465 bis 1.3433; der höchste Index wurde nur einmal gefunden, und der niedrigste und höchste bei der Untersuchung der Milch einer Kuh. Eine Mischung der Milch von mehreren Kühen ging niemals unter 1.3435 herunter. Am allhäufigsten, wenn Milch von grösseren oder kleineren Viehständen geprüft wurde, lag der Index zwischen 1.3440 und 1.3455, also in sehr engen Grenzen. Verfasser schliesst aus den Gesammtergebnissen seiner Untersuchungen, dass die Molken in der überwiegenden Mehrzahl von Einzelfüllen bei einem Zusatz von 10 pCt. Wasser zur Milch einen Index würden beobachten lassen, der unter der angeführten absoluten Minimumsgrenze liegt, und dass sehr oft eine viel geringere Einmischung mit Sicherheit nachgewiesen werden kann. Ausnahmen von dieser Regel finden nur bei der Milch einer Kuh, niemals bei einer Mischung der Milch desselben Viehstandes, selbst wenn dieser klein war, statt.

Proskauer.

Zur quantitativen Analyse der Muttermilch, nebst einem Anhang über Kuhmilch von E. Pfeiffer (*Zeitschr. anal. Chem.* XXII, 14—20). Für die Coagulation der Muttermilch eignet sich die Salzsäure besser, als die Essigsäure, da die Gerinnsel mit letzterer so fein werden, dass es nicht leicht ist, ein klares Filtrat zu erzielen.

Vor Bestimmung des Caseïns ist es nöthig festzustellen, bei welchem Zusatz von Salzsäure die betreffende Milch derart gerinnt, dass die Gerinnsel sich nach oben heben und Serum sich abscheidet, da die hierzu nöthige Salzsäuremenge für jede Muttermilch verschieden ist. Dies führt man in der Weise aus, dass man 2 com frische Muttermilch mit 3 Tropfen einer sehr verdünnten Salzsäure (2.2 g der officinellen concentrirten Säure auf 100 g destillirten Wassers) in einem Reagirzylinder mischt und in Wasser von 50—55° R. bringt. Zeigen sich nach einigen Minuten keine Coagulationserscheinungen, so wird eine neue Probe Milch abgemessen, mit

4 Tropfen der verdünnten Salzsäure versetzt und so fort, bis die erwähnte Erscheinung eintritt.

Zur Caseinbestimmung nimmt man 10 g Milch, vermischt sie mit dem Fünffachen der für 2 ccm Milch gefundenen adäquaten Salzsäuremenge und setzt das Röhrchen in Wasser von 50—55° R., woselbst es 10—15 Minuten verbleibt. Nach dem Erkalten wird das Serum durch ein gewogenes doppeltes Filter klar filtrirt, das auf dem Filter verbleibende mit wenig Wasser (20 ccm) gewaschen, getrocknet und in einem Soxhlet-Szombathy'schen Fettextraktionsapparate (vgl. *diese Berichte* XII, 1354) entfettet, darauf abermals getrocknet und gewogen. Auf diese Weise erhält man den Caseingehalt.

Das Albumin fällt man durch Kochen des obigen Filtrates; die Bildung von Flocken wird mitunter durch Zusatz von 1—2 Tropfen der verdünnten Salzsäure gefördert.

Im Filtrate von dem Albuminniederschlage bleiben Eiweisskörper zurück, welche durch Tannin fällbar sind; Verfasser nennt dieselben den »Eiweissrest«. Auch in der Kuhmilch entsteht durch Tanninlösung derselbe Niederschlag und zumal in dem Filtrate, welches von der Fällung des Caseins und Albumins nach dem Hoppe-Seyler'schen Verfahren restirt. Diese Eiweisskörper scheinen Peptone zu sein, welche bereits Danilewsky und Radenhausen (*diese Berichte* XIII, 2002) in der Kuhmilch nachgewiesen haben. Zur quantitativen Ermittlung dieses Eiweissrestes bringt man das Filtrat von den obigen Bestimmungen auf ein bestimmtes Volumen (etwa 50 ccm) und setzt für je 10 ccm desselben 1 ccm einer 10 procentigen Tanninlösung hinzu. Es ist wichtig, bei diesen Bestimmungen stets eine gleich starke Tanninlösung anzuwenden, um möglichst vergleichbare Resultate zu erhalten. Der Niederschlag wird auf ein gewogenes Filter gebracht, tüchtig ausgewaschen, getrocknet und gewogen; »der Rückstand ist der Eiweissrest.« (? d. Ref.)

Verfasser giebt den Caseingehalt der Milch gesunder Frauen im Mittel zu 1.2 pCt. und das Gesamteiweiss zu 1.6—1.7 pCt. an.

Um in der Kuhmilch den Eiweissrest zu ermitteln, entfernt man das Casein und Albumin nach Hoppe-Seyler und verfährt, wie oben angegeben.

Der Eiweissrest in der Kuhmilch betrug einer Reihe von Analysen zufolge im Mittel 0.731 pCt. bei einem Caseingehalte von 2.329 pCt. und einem Albumingehalte von 0.224 pCt.

Proskauer.

Ueber Untersuchung von Branntweinen von J. Nessler und M. Barth (*Zeitschr. anal. Chem.* XXII, 33—43). Die Untersuchung der gebrannten Wässer hat sich unter Berücksichtigung der Her-

stellungsweise und der dabei obwaltenden Bedingungen, welche die Verfasser besprechen, auf den Weingeist-, Säure-, Kalk-, Kupfer- und Blausäuregehalt zu erstrecken. — Die Weingeistbestimmung geschieht durch Ermittlung des specifischen Gewichtes entweder durch direkte Wägung genau gemessener Mengen oder mit Hilfe des Rummann'schen Apparates. Aus dem specifischen Gewicht ersieht man den Weingeistgehalt in den Hehner'schen Alkoholtafeln (*diese Berichte* XIV, 695). — Die freie Säure titirt man mit einer etwa $\frac{1}{30}$ normalen alkoholischen Kalilauge unter Benutzung von Phenolphthaleïn. — Für die Feststellung des Kupfergehaltes empfiehlt sich entweder das elektrolytische oder das für den vorliegenden Zweck hinreichend genaue calorimetrische Verfahren mittelst einer sehr stark verdünnten frischen Ferrocyankaliumlösung; diese erzeugt noch in 10 ccm einer Flüssigkeit, welche 2 mg Kupfer im Liter enthält, eine schwach röthliche Färbung. Bei alkoholischen Flüssigkeiten verwende man von diesem Reagens nur geringe Mengen, weil sonst ein Opalisiren oder Trüben eintritt, welches die calorimetrische Prüfung stört. Geringere Mengen Kupfer als 2 mg im Liter sind durch die Bläuung einer dünnen alkoholischen Guajakharzlösung bei Vorhandensein von Spuren von Blausäure noch bis zu weniger als 0.5 mg im Liter nachweisbar. — Die Blausäurebestimmung kann calorimetrisch folgendermaassen vorgenommen werden: Zu 10 ccm Kirschwasser setzt man 3 Tropfen einer 0.5 procentigen Kupferlösung und 1.5 ccm frisch bereitete Guajakholztinktur von weingelber Farbe, welche letztere man vorsichtig über das Kirschwasser schichtet und dann plötzlich durch einmaliges Umkehren des verschlossenen Reagensglases vermischt. Die Intensität der Bläuung vergleicht man rasch mit derjenigen einer frisch bereiteten Versuchsscala, die man sich durch Verdünnung von Kirschlorbeerwasser mit 50 procentigem Alkohol derart bereitet, dass die Vergleichsflüssigkeiten im Liter 2—10 und nach Bedarf mehr Milligramm Blausäure enthalten. Letztere ermittelt man vorerst im Kirschlorbeerwasser nach dem Liebig'schen Verfahren.

Die Methoden zur Prüfung auf den Gehalt an Fuselöl und auf die riechenden und schmeckenden, von den Früchten herrührenden Stoffe, welche Verfasser anführen, sind bereits in *diesen Berichten* XIV, 2422 mitgetheilt. Unangenehmer Geruch des Branntweins, der sich beim Oeffnen der Gefässe kundgiebt, während die Geschmacksprobe nicht ungünstig ausfällt, deutet nicht auf Verfälschungen hin, sondern derselbe rührt u. A. von faulenden, den Früchten beigemischten Substanzen her. — Was die Jorissen'sche Prüfung auf Fuselöl (*diese Berichte* XIII, 2439) anbetriift, so haben Verfasser gefunden, dass verschiedene Amylalkohole die Reaktion in ganz verschiedenem Grade zeigen, und halten sie Kirschwasser, in welchem dieselbe nicht oder nur sehr schwach auftrat, in nicht unerheb-

lichem Maasse mit Wasser und rektificirtem Weingeist versetzt. — In einigen guten Fruchtwässern, nach der von Marquardt angegebenen Weise (*diese Berichte* XV, 1370 und 1661) behandelt, konnte Amylalkohol (zu Baldriansäure oxydirt) nicht nachgewiesen werden. — Bei 41 Kirschwasserproben schwankte der Alkoholgehalt zwischen 47 und 57 Volumprocent, die Säure zwischen 0.3 und 1.1⁰/₀₀, Blausäure zwischen 3 und 17 mg im Liter, der Kalkgehalt von Spuren bis zu 10 mg im Liter und der des Kupfers von 0—9 mg im Liter. — Von Privaten zugegangene Branntweine enthielten bis zu 1.9⁰/₀₀ freie Säure und 18 mg Kupfer im Liter.

Proskauer.

Analysen von reinen Naturweinen von R. Fresenius und E. Borgmann (*Zeitschr. anal. Chem.* XXII, 46—58). Verfasser theilen die Resultate der im Laufe mehrerer Jahre mit notorisch reinen, flaschenreifen Naturweinen ausgeführten Untersuchungen mit. In Betreff der dabei angewandten Methoden sei das Folgende berichtet. Zur Alkoholbestimmung diente die Destillationsmethode und Bestimmung des absoluten und specifischen Gewichtes des Destillates. — Der Extrakt wurde bei den älteren Analysen mit 10 ccm Wein, Eindampfen desselben im Porzellanschiffchen über Quarzsand auf dem Wasserbade, Trocknen des Rückstandes im trockenen Leuchtgasstrome in einem Wassertrockenkasten während 2—3 Stunden, bei den neueren Analysen durch Verdampfen von 50 ccm Wein in einer flachen Platinschale und 2—3stündiges Trocknen im Wassertrockenschrank ausgeführt. (Die absolute Fehlergrenze beträgt nach den mitgetheilten Versuchen im Mittel bei zweistündigem Trocknen 0.015 pCt. resp. 0.020 pCt. und die Differenzen zwischen den einzelnen Bestimmungen derselben Lösung nur 0.001 pCt. resp. 0.004 pCt.) — Die freie Säure ist auf Weinsäure berechnet. — Das Glycerin wurde nach Neubauer und Borgmann (*diese Berichte* XI, 2139) ermittelt, die Polarisationen im 220 mm langen Rohr des grossen Wild'schen Polaristrobometers ausgeführt.

Von den zahlreichen der Abhandlung beigelegten Tabellen sei nur diejenige hier wiedergegeben, welche die Grenz- und Mittelwerthe der einzelnen Traubenweingruppen zusammenstellt:

100 ccm enthalten Gramme:

	Rothe Frankenweine	Weisse Frankenweine	Rheinheissische Weine	Weisse fran- zösische Weine	Rothe fran- zösische Weine	Moselweine
Alkohol	9.51 9.49 9.50 Mittel	10.15 8.90 9.52 Mittel	10.39 6.42 8.77 Mittel	9.84 9.05 9.44 Mittel	9.32 7.99 8.56 Mittel	8.72 7.04 8.08 Mittel
Extrakt	3.30 2.70 3.00 Mittel	2.78 2.16 2.43 Mittel	3.00 1.86 2.32 Mittel	2.62 2.47 2.54 Mittel	2.67 2.17 2.44 Mittel	2.44 1.92 2.11 Mittel
Mineralstoffe	0.35 0.29 0.32 Mittel	0.20 0.17 0.19 Mittel	0.30 0.16 0.22 Mittel	0.26 0.24 0.26 Mittel	0.27 0.21 0.25 Mittel	0.20 0.15 0.18 Mittel
Freie Säure	0.62 0.54 0.58 Mittel	0.80 0.54 0.69 Mittel	1.01 0.48 0.66 Mittel	0.71 0.54 0.62 Mittel	0.58 0.48 0.54 Mittel	0.95 0.64 0.79 Mittel
Glycerin	1.23 1.16 0.58 Mittel	1.34 0.86 1.10 Mittel	1.28 0.64 0.92 Mittel	1.00 0.88 0.94 Mittel	0.99 0.75 0.86 Mittel	0.85 0.66 0.73 Mittel
Schwefelsäure	0.082 0.070 0.076 Mittel	0.069 0.027 0.044 Mittel	0.050 0.045 0.047 Mittel	0.019 0.015 0.017 Mittel	0.027 0.006 0.013 Mittel	0.018 0.006 0.012 Mittel
Phosphorsäure	0.065 0.065 0.065 Mittel	0.051 0.033 0.039 Mittel	0.048 0.026 0.040 Mittel	0.046 0.023 0.034 Mittel	0.037 0.023 0.027 Mittel	0.056 0.039 0.047 Mittel
Kalk	— — — Mittel	— — — Mittel	0.013 0.008 0.010 Mittel	0.010 0.007 0.008 Mittel	0.013 0.006 0.009 Mittel	0.021 0.008 0.013 Mittel
Kali	— — — Mittel	— — — Mittel	0.090 0.058 0.075 Mittel	0.118 0.105 0.111 Mittel	0.125 0.078 0.109 Mittel	0.079 0.056 0.068 Mittel
Magnesia	— — — Mittel	— — — Mittel	0.021 0.017 0.019 Mittel	0.015 0.013 0.014 Mittel	0.017 0.012 0.014 Mittel	— — — Mittel

100 ccm

Selbstdargestellter Aepfelwein enthielt 5.44 g Alkohol, 2.38 g Extrakt, 0.27 g Mineralstoffe, 1.34 g freie Säure als Aepfelsäure, 0.096 g Essigsäure, 0.39 g Glycerin, 0.004 g Schwefelsäure, 0.008 g Phosphorsäure, 0.155 g Kali in 100 cem; Birnenwein 3.65 g Alkohol, 3.48 g Extrakt, 0.22 g Mineralstoffe, 0.93 g freie Säure als Aepfelsäure, 0.140 g Essigsäure, 0.37 g Glycerin, 0.006 g Schwefelsäure, 0.019 g Phosphorsäure, 0.122 g Kali in 100 cem. Die Drehung beim ersteren war $+ 0.1^{\circ}$, beim letzteren $+ 0.3^{\circ}$.

Die Verfasser vergleichen die gefundenen Grenzwerte mit denen, welche sich in neueren Originalarbeiten finden; die Wiedergabe des Resultates dieser Vergleiche eignet sich der vielen Einzelheiten halber nicht für ein Referat, dagegen verdient das von den Verfassern berechnete gegenseitige Verhältniss der einzelnen Weinbestandtheile auszüglich hier wiedergegeben zu werden.

Das Verhältniss von Alkohol zu Glycerin berechnet sich als Mittel aus allen Weinen wie 100 Alkohol : 10.5 Glycerin (Maximum 100 : 13.8 und Minimum 100 zu 7.4). Die Bestimmung des Glycerins und die Feststellung des Verhältnisses zwischen Glycerin und Alkohol ist nicht nur zum Nachweis eines künstlichen Glycerinzusatzes von Bedeutung (vergl. Fleck, X. und XI. Jahresbericht der chemischen Centralstelle für öffentliche Gesundheitspflege in Dresden 1881 und 1882), sondern es ist hierdurch auch die Möglichkeit gegeben, mit relativ grossen Mengen von Alkohol versetzte Weine als solche zu erkennen. — Extrakt reiner freie Säure (Extraktrest) beträgt als Mittel 16.6 pro Mille (Maximum 23.7, Minimum 11.5 pro Mille).

Auf 10 Theile freie Säure kommen im Mittel 3—4 Mineralstoffe (Maximum 5.6, Minimum 1.9); das Verhältniss ist ein sehr schwankendes.

Extrakt verhält sich zu den Mineralstoffen im Mittel wie 11.2 : 1 (Maximum 15.4 : 1, Minimum 7.9 : 1).

Auf 10 Theile Phosphorsäure kommen im Mittel 4.93 Theile Magnesia (Maximum 7.0, Minimum 3.2 Magnesia).

Auf einen Theil Phosphorsäure berechnen sich im Mittel 6.84 Mineralstoffe (Maximum 21.25, Minimum 3.54 Theile Mineralstoffe); das Kali ergab als Verhältniss zu den Mineralstoffen im Mittel 1 : 2.72 (Maximum 1 : 20, Minimum 1 : 2.72). Proskauer.

Ueber das Verhältniss zwischen Glycerin und Alkohol im Weine von Eugen Borgmann (*Zeitschr. anal. Chem.* XXII, 58—60). Aus den vom Verfasser mitgetheilten Versuchen ergibt sich, dass der Glyceringehalt auf 100 Theile Alkohol nie weniger als 7.81 g beträgt und stimmt dies sowohl mit den Angaben von Nessler und Barth

(diese Berichte XV, 1218), als auch mit den im obigen Referate von Fresenius und dem Verfasser gemachten Beobachtungen überein. Das Verhältniss zwischen Alkohol und Glycerin schwankt selbst bei Weinen, die aus ganz verschieden zusammengesetzten Mosten erhalten werden, nur in engen Grenzen. Ein Wein, dessen Analyse einen geringeren Gehalt an Glycerin dem Alkohol gegenüber als 7:100 aufweist, ist als mit Alkohol versetzt zu betrachten. — Aus seinen Gährungsversuchen und analytischen Befunden schliesst der Verfasser, dass der Rohrzucker allein, dem Moste zugesetzt, nicht im Stande ist, den Säuregehalt des sich bildenden Weines (durch Weinsteinabscheidung) wesentlich zu verringern und wird man deshalb in sehr geringen Jahrgängen durch einen solchen Zusatz ohne Anwendung von Wasser oder eines Entsäuerungsmittels nie einen brauchbaren Wein erhalten können.

Proskauer.

Analyse der Quelle des neuen Soolbades zu Melle von Wilh. Thörner (*Repert. anal. Chem.* 1883, 2, 22—23). Die Temperatur der Quelle ist 15.5° C. bei 19.5° C. Luftwärme; ihr spezifisches Gewicht bei 19° C. beträgt 1.0225. Die Soole enthält viel freie, mechanisch beigemengte Gase, deren Quantität bis jetzt noch nicht genauer festgestellt werden konnte. Dieselben bestehen aus 29.20 Vol.-Proc. Kohlensäure, 0.80 Vol.-Proc. Sauerstoff und 70 Vol.-Proc. Stickstoff; ausserdem sind noch in 1 L 365.0 ccm — auf 0° C. und 760 mm Bar. reducirt — Gase absorbirt oder gelöst, die eine von den oben besprochenen freien Gasen durchaus verschiedene Zusammensetzung besitzen; dieselben bestehen aus 92.72 Vol.-Proc. Kohlensäure, 0.88 Vol.-Proc. Sauerstoff und 6.44 Vol.-Proc. Stickstoff. — 1 L Wasser enthält 28.558 Theile Trockenrückstand (bei 160° C.), dessen Bestandtheilen u. A. gehören: 4.0275 pro Mille Calciumsulfat, 0.0420 pro Mille Strontiumsulfat, 3.3683 pro Mille Natrium- und 0.2027 pro Mille Kaliumsulfat, 20.6941 pro Mille Chlornatrium, 0.0023 pro Mille Chlorlithium, 0.0004 pro Mille Brommagnesium, ausserdem Jodmagnesium, Calciumphosphat, Chlorammonium und Titansäure.

Proskauer.

Heizwerth eines Torfes von Edwin Johanson (*Pharm. Zeitschr. f. Russland* 1883, 2, 17—20). Der untersuchte Torf stammt vom nordöstlichen Ufer des Ladoga-Sees, unweit der Grenze des Gouvernement Olonez in Finnland. Eine Durchschnittsprobe dieses Torfes lieferte bei 140° C. getrocknet 21.32 pCt. und 21.90 pCt. Wasser, und 11.12 pCt. Asche; letztere bestand aus 4.81 pCt. in Wasser löslichen Bestandtheilen, 11.81 pCt. in Salzsäure Löslichem und 83.38 pCt. in Salzsäure und Wasser Unlöslichem. Während die obersten Torfschichten nur 0.57 pCt. Asche ergaben, lieferten die untersten

58.71 pCt. davon. — Die Durchschnittprobe enthielt 49.92 pCt. Kohlenstoff, 5.95 pCt. Wasserstoff, 1.88 pCt. Stickstoff (aufgetrocknete Substanz berechnet). Diesen Ergebnissen zu Folge giebt der Torf 4179.8 nutzbare Wärmeeinheiten oder 1 Theil desselben vermag 6.41 Theile Wasser von 0° in Dampf von 150° C. zu verwandeln.

Proskauer.

Bericht über Patente

von Rud. Biedermann.

Verein Chemischer Fabriken in Mannheim. Verfahren zur Darstellung von Schwefelnatrium aus Sodarückstand. (D. P. 20947 vom 24. März 1882.) Frischer Sodaschlamm wird mit der dem Schwefelcalcium äquivalenten Menge Sulfat und wenig Wasser einem Dampfdruck von 5 Atmosphären ausgesetzt. Es entsteht Gips und Schwefelnatrium, welches letzteres ausgelaugt wird.

J. W. Leather in St. Helens. Fabrikation von Salzsäure. (Engl. P. 2493 vom 25. Mai 1882.) Das Patent beschreibt die bekannte Reinigung roher Salzsäure mittelst Schwefelbariums, um Schwefelsäure und Arsen zu entfernen.

Jul. Lohsse in Gruna bei Dresden. Verfahren zur Herstellung von Strontiumoxyd durch Glühen von Cölestin mit Bariumoxyd. (D. P. 21156 vom 16. Mai 1882.) 150 Theile aus Witherit dargestellter roher Baryt werden mit 200 Theilen gemahlenem Cölestin (etwas mehr als theoretisch erforderlich) und Wasser innig gemischt getrocknet und geglüht. Die Masse wird ausgelaugt und die Lauge eingedampft.

Thadée Gladysz in Marseille. Verfahren zur Herstellung von krystallisirtem Chloraluminium. (D. P. 21154 vom 2. Mai 1882.) Aluminiumchlorid kann ohne Zersetzung eingedampft werden, wenn die Verdampfung unter einem geringeren Druck als dem atmosphärischen vorgenommen wird. Rohes Thonerdesulfat wird zweckmässig durch das Chlorcalcium der Sodafabriken zersetzt. Die Aluminiumchloridlösung wird nach dem Eindampfen bis auf 25 bis 30° B. noch einmal filtrirt und dann bei einem Druck von 50 bis 55 mm Quecksilber weiter eingedampft. Man concentrirt bis zum Eintritt der Krystallisation oder bis zur Trockne. Man kann auch die im Vacuum concentrirte Lösung durch Sättigen mit Chlorwasserstoff zur Krystallisation bringen, wobei Verunreinigungen, wie Eisenchlorid, Manganchlorid, Chlorcalcium, in der Mutterlauge bleiben.

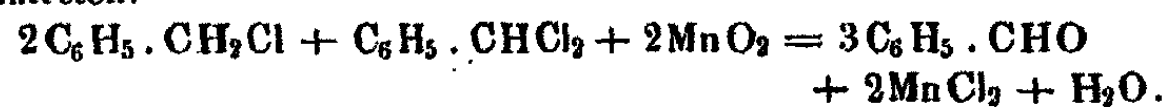
J. Lienau in Uerdingen a./Rh. Verfahren zur Darstellung von neutraler schwefelsaurer Thonerde. (D. P. 21346 vom 23. Juni 1882.) Die Lauge von dem Einwirkungsprodukt der Schwefelsäure auf Bauxit und dergleichen enthält gewisse Mengen freier Säuren, welche die Verwendung solcher schwefelsaurer Thonerde bei Ultramarin, Azofarbstoffen, in der Papierfabrikation u. s. w. ausschliessen. Der Erfinder sättigt die freie Säure durch Magnesia.

Ernst Glanz in Berlin. Darstellung antiseptischer Flüssigkeiten, welche essigsäure und Ameisensäure Thonerde enthalten. (D. P. 20913 vom 22. April 1882.) Die essigsäure, beziehungsweise Ameisensäure Thonerde, wird durch Wechselerzersetzung von schwefelsaurer Thonerde mit den entsprechenden Salzen des Strontiums, die nicht wie diejenigen des Bariums giftig sind, dargestellt. Auch die Sättigung einer Mischung von Essigsäure und Ameisensäure mit colloidalen Thonerde wird beansprucht.

Philipp Pfeuffer in München. Verfahren zur Herstellung eines chemisch-physiologischen Eispräparats. (D. P. 20927 vom 10. Juni 1882.) Dies Präparat besitzt das Eisen in der im Blut vorkommenden Form, ist leicht resorbierbar und soll die Transfusion von Blut ersetzen. Defibrinirtes frisches Blut wird mit der gleichen Menge 5procentiger Kochsalzlösung bei 5° C. 24 Stunden in Berührung gelassen. Dann wird die Kochsalzserumalbuminlösung von den abgesetzten Blutkörperchen decantirt, diese werden mittelst Fliesspapier oder anderer geeigneter Unterlagen von der Kochsalzserumlösung möglichst befreit. Die Masse wird dann mit fein gemahlenem Rohrzucker oder Traubenzucker innig gemischt und bei 5° soweit getrocknet, dass sie, noch eben plastisch, in Pillenform gebracht werden kann. Beim Trocknen wird kühle, aseptisch gemachte Luft aufgeblasen.

J. Gemperlé in Wien. Sprengmittel. (Engl. P. 2407 vom 22. Mai 1882.) Das Mittel besteht aus Salpeter, Schwefel, Kohle, Kleie und Magnesiumsulfat und ist zu Cylindern geformt.

Hermann Schmidt in Frankfurt a. M. Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung von Benzaldehyd. (D. P. 20909 vom 22. März 1882.) Ein Gemisch von 2 Molekülen Benzylchlorid und 1 Molekül Benzalchlorid wird mit Wasser und fein pulverisirtem Braunstein am Rückflusskühler gekocht. Es soll folgende Reaktion eintreten:

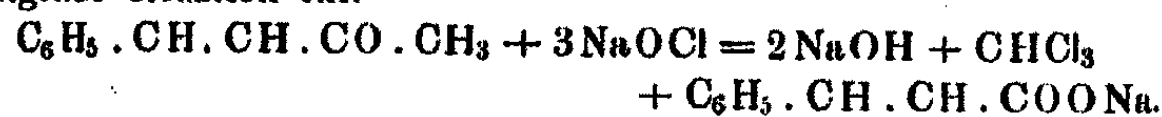


Der Aldehyd wird mit Wasserdampf abdestillirt.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen. Verfahren zur Darstellung einer Monosulfosäure des Betanaphtylamins beziehungsweise des Betanaphtols. (D. P.

20760 vom 17. November 1881.) Durch Einwirkung einer Schwefelsäure von 96—97 pCt. auf Betanaphthylamin bei 100—105° entsteht fast ausschliesslich die schwer lösliche Modifikation der Monosulfosäure. Durch Ueberführung der letzteren in die Diazoverbindung und Zersetzen derselben mit Wasser erhält man die Betanaphtholmonosulfosäure, deren saures Natriumsalz in kochendem Alkohol sehr schwer löslich ist. Beim Eindampfen der wässrigen Lösung der freien Säure zersetzt diese sich in Betanaphthol und Schwefelsäure. Beim Zusammenbringen der alkalischen Lösung der Säure mit der Diazomonosulfosäure des Azobenzols, fällt in orangegelben Flocken ein Azofarbstoff aus, der ponceauroth färbt.

Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst am Main. Verfahren zur Darstellung von Zimmtsäure und von substituirtten Zimmtsäuren aus Benzylidenaceton und dessen Substitutionsprodukten. (P. P. 21162 vom 2. Juli 1882.) Man lässt auf Benzylidenaceton oder dessen Substitutionsprodukte unterchlorig- (unterbromig-, unterjodig-) saure Salze einwirken. Es tritt folgende Reaktion ein:



15 Theile Benzylidenaceton werden mit einer Lösung von 48 Theilen Brom in 650 Theilen 4 procentiger Natronlauge gelinde erwärmt. Nach der Abscheidung des gebildeten Bromoforms fällt man die Zimmtsäure mit Schwefelsäure. Ebenso lässt sich Orthonitrozimmtsäure aus Orthonitrobenzylidenaceton (vergl. D. P. 20255, Bd. XV, S. 2762) darstellen.

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren zur Darstellung von rothen und braunen Azofarbstoffen aus Anthrol, Anthrolsulfosäuren und Bioxyanthracenen¹⁾. (D. P. 21178 vom 26. Februar 1882.) Es wird beansprucht, je eines der links stehenden Anthracenderivate mit je einem der rechts stehenden Körper zu paaren.

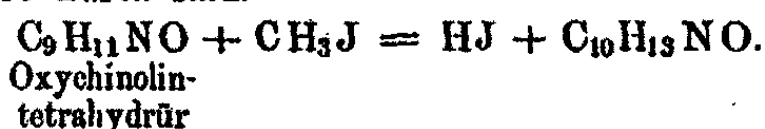
Anthrol $\text{C}_{14}\text{H}_9 \cdot \text{OH}$.
 Anthrolsulfosäure.
 Anthrolbihydrür $\text{C}_{14}\text{H}_{11} \cdot \text{OH}$.
 Anthrolhydrürsulfosäure.
 α - und β -Oxyanthrol.

1. Diazobenzol und Homologe, α - und β -Diazonaphtalin, Diazoamisol.
2. Sulfosäuren der Körper No. 1.
3. Diazoanthraminsulfosäuren, Diazoanthraminhydrürsulfosäure.
4. Diazoamidoazobenzol und Homologe.
5. Mono- und Disulfosäuren der Körper No. 5.

¹⁾ Vergl. Liebermann, diese Berichte XV, 510.

Die Sulfosäuren des Anthrols erhält man am besten durch Verschmelzen der Anthracendisulfosäuren, welche man durch Reduktion der in der Alizarinfabrikation benutzten Anthrachinondisulfosäuren gewinnt, mit Kalihydrat. — Bei der Kalischmelze erhält man eine Anthrolmonosulfosäure und ein Oxyanthrol. Jene löst sich in heissem Wasser, dieses nicht. Wenn eine alkoholische Lösung von Anthrol mit Natriumamalgam erwärmt wird, so bildet sich Anthrolbihydrür, $C_{14}H_{11}OH$, welches in kleinen Nadeln von 132° Schmelzpunkt krystallisirt. Dieser lässt sich, im Gegensatz zu Anthrol, direkt zur Darstellung einer Sulfosäure verwenden. — Anthramin verwandelt sich beim Kochen mit Zink und Salzsäure in Anthraminhydrür, welches aus heissem Wasser oder Alkohol in kleinen weissen Blättchen krystallisirt. Auch dieser Körper liefert leichter eine Sulfosäure als das Anthramin. — Die Farbstoffe, welche die Sulfurylgruppe enthalten, sind wasserlöslich, die übrigen alkohollöslich.

Otto Fischer in München. Verfahren zur Herstellung der methylylirten und äthylirten Abkömmlinge des Oxychinolintetrahydrürs, Methoxychinolintetrahydrürs und Aethoxychinolintetrahydrürs. (D. P. 21150 vom 1. März 1882.) Die aus Chinolinsulfosäure dargestellten Verbindungen, Oxychinolin und Methoxychinolin, lassen sich, wie O. Fischer und Bedall nachgewiesen haben ¹⁾, durch Reduktionsmittel in Tetrahydroverbindungen über. Das Oxychinolin sowohl, wie die Hydrüre geben in Combination mit Basen Azofarbstoffe. Die Tetrahydrüre können durch Einwirkung von Jodalkylen in Methyl- und Aethyl-derivate u. s. w. übergeführt werden, welche tertiäre Basen sind.



Das α -Oxyhydromethylchinolin krystallisirt in Tafeln oder Prismen vom Schmelzpunkt 114° . Die Salze sind meist leicht löslich und geben mit Natriumnitrit eine rothgelbe, durch Einwirkung gelinder Oxydationsmittel eine blauröthliche Färbung. Sie besitzen einen salzigen, nachher bitteren Geschmack. — Die Salze des α -Oxyhydroäthylchinolins sind noch leichter löslich als die der vorigen Base. Das α -Methoxyhydromethylchinolin ist ein dickes, hellgelbes Oel, welches leicht lösliche Salze bildet. — Das β -Oxyhydromethylchinolin krystallisirt, schmilzt nicht ohne Zersetzung und bildet leicht lösliche Salze. — Diese Körper geben mit Diazosalzen gelbrothe und braune Farbstoffe. Wichtiger ist aber der Umstand, dass dieselben hervorragend antipyretische Eigenschaften besitzen und das Chinin völlig zu ersetzen vermögen.

Wilhelm Fischer in Gr. Osterhausen bei Eisleben. Verfahren zur Trennung der Zuckerkristalle aus den Füllmassen von

¹⁾ Vergl. diese Berichte XIV, 1366 und 2570.

dem denselben anhaftenden Syrup. (D. P. 20883 vom 31. März 1882.) Zur Entfernung des Syrups von den Zuckerkrystallen wird nicht die Centrifuge benutzt, sondern comprimirt Luft. Dies geschieht in Gefässen, welche, mit Dampf oder Heisswassermänteln umgeben, an ihrem oberen Ende vollständig geschlossen sind und unten vor der Abflussöffnung einen sehr feinen Siebboden besitzen. An denselben ist eine Armatur zum Anschluss der comprimirt Luft und zur Zu-
leitung von Klärsel oder schwefliger Säure angebracht.

J. M. Cameron und H. J. Anderson in London. Granuliren von Traubenzucker. (Engl. P. 2725 vom 9. Juni 1882.) Der eingedickte Traubenzucker wird mit Stärkemehl vermischt. Die Masse wird zerkleinert und durch Siebe vertheilt. Die wasserentziehende Substanz soll von den Körnern durch wiederholtes Sieben und Anwendung eines Luftgebläses zum grössten Theil wieder getrennt werden.

Morgan und Kidd in Greenwich. Empfindliches Papier für photographische Zwecke. (Engl. P. 2780 vom 13. Jun 1882.) Feines Papier wird erst mit einer Säure behandelt, um Mineralstoffe zu entfernen, ausgewaschen, dann mit einer Lösung von Gelatine, Gummi und Alaun, in welcher Asbest, Talk, Kaolin suspendirt ist, bestrichen, zwischen polirten Platten gepresst, bestrichen wie vorhin, geglättet mit Wachs und schliesslich mit einer Gelatine-Emulsion von Bromsilber überzogen.

Paul Fließbach in Kurow bei Zelasen (Pommern). Filtrationsapparat. (D. P. 19754 vom 25. November 1881.) Der Apparat dient zur Filtration von Wasser, welches zur Stärkefabrikation verwandt werden soll. Dasselbe wird zunächst durch Klärbassins geleitet, welche cylindrisch sind und in die mit Knochenkohle gefüllte, durchlöchernte Holzkästen eingestellt sind. Hierauf fiesst es durch ein gemauertes Bassin, welches Querschnittwände hat, die abwechselnd oben und unten dem Wasser Durchgang gestatten. Die Abtheilungen sind mit Kohle gefüllt.

W. Stanley in Bergen, New-Jersey. Kohlenbrenner für elektrische Lampen. (Engl. P. 2260 vom 7. Juni 1882.) Der Erfinder stellt die Kohlenfäden für Glühlampen aus thierischen Fasern her und giebt an, dass das Haar der Chinesen vor allen anderen grosse Vorzüge für diese Zwecke besitze.

Nächste Sitzung: Montag, 26. Februar 1883 im Saale der
Bauakademie am Schinkelplatz.

Sitzung vom 26. Februar 1883.

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

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Wilhelm Halberstadt, } Aachen;
Oscar Bauer, }
Dr. Cesare Schiaparelli, Turin;
Dr. Max Senff, Rübeland i. H.;
Jacob Bodewig, stud. phil., Berlin;
Samuel Rideal, London;
Dr. G. Burkhard, Berlin;
Alexander Pawlinow, St. Petersburg;
Dr. Robert Brix, }
Rud. Rempel, } Stuttgart;
Joh. Telbisz, }
Hermann Dubois, Strassburg i./E.;
William J. Comstock, }
Benno Homolka, } München;
C. F. Göhring, }
W. Stommenger, }
Karl Pathe, }
Alfred Würthe, } Karlsruhe;
Jacob A. Sesurun, }
Dr. Georg Kauffmann, Tamnhausen bei Wüstegiersdorf
(Pr. Schlesien);
Dr. Arthur Rindell, Hjelt;
Dr. F. Roehmann, Breslau;
Friedrich Kornfeld, Prag;
James Lund, Boston, Mass., U. S. A.;
J. Bavier, Basel;

Karl Hanofsky, Brünn in Mähren;
 Emilio Estacis, Bolem bei Lissabon (Portugal);
 Franz Pallos, Graz (Steiermark);
 M. André,
 Aug. Flammant, } Paris;
 Kasimir Gonsiorowski,
 Adolf Pahl, } Zürich.
 August Franksen,

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Franz Dafert, Wien;
 Friedrich Lampert,
 Wilhelm Koenig, }
 Georg Neumann, } Dresden;
 Michael Buchstab,
 Hans Kohlstock,
 August Hesse,
 Dr. J. K. Crow, } London;
 William Newton,
 Charles Zürcher,
 Axel Vennersten, }
 Alexander Pik, } Mülhausen i./E.
 Georges Serracin,
 Adolf Wöscher,
 Arnold Back,

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

12. Annual Report of the Board of Regents of the Smithsonian Institution etc. for the year 1870. Washington 1871.
12. List of foreign correspondents of the Smithsonian Institution. Corrected to January 1882. Washington 1882.
457. Meyer, Lothar und Karl Seubert. Die Atomgewichte der Elemente aus den Originalzahlen neu berechnet. Leipzig 1883.
893. Wibel, F. Die Aenderung der osmotischen Erscheinungen und Gesetze durch die strömenden Bewegungen der Flüssigkeiten etc. Sep.-Abdr. [Hamburg 1882.]
1412. Beckmann, Ernst. Untersuchungen über die Aluminate und basischen Haloïdsalze des Bariums, sowie Notizen über Baryhydrat und die Haloïdsalze des Bariums. Habil.-Schrift. [Braunschweig.] Leipzig 1883.
1413. Loew, O. Ein weiterer Beweis, dass das Eiweiss des lebenden Protoplasmas eine andere chemische Constitution besitzt als das des abgestorbenen. — Gegenbemerkungen zu Baumann's Kritik. — Bemerkungen über die Constitution des Albumins. Sep.-Abdr. Bonn 1883.

1414. Nafzer, Friedrich. Ueber die Säuren des Bienenwachses. Inaug.-Diss. [Tübingen.] Stuttgart 1882.
1415. Schwalbe, B. Beitrag zur Frage über die Entstehung der Eishöhlen. — Ueber Eishöhlen. Sep.-Abdr.
1416. Kalocsinszky, Alexander. Die quantitative chemische Analyse des Amphibols von Szarvaskö bei Erlau. Sep.-Abdr.

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

Mittheilungen.

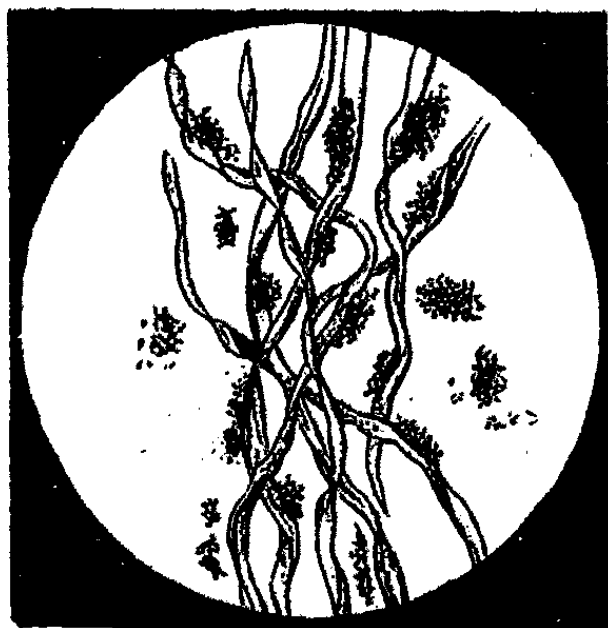
82. Richard Meyer: Mikroskopische Untersuchung bedruckter Baumwollstoffe.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Die »ächte« Färbung der Gewebsfasern beruht bekanntlich darauf, dass der Farbstoff oder die ihn erzeugenden Materialien im gelösten Zustande die Faser durchdringen und dann innerhalb derselben in eine unlösliche Verbindung übergeführt werden; sei es, dass an der Bildung dieses Niederschlages die Substanz der Faser selbst einen aktiven Antheil nimmt, oder dass sie nur als das Gefäss dient, innerhalb dessen die Fällung erfolgt, und welches zwar der Lösung freien Eintritt gewährt, den in ihrem Innern erzeugten Niederschlag aber umhüllt und gewissermaassen gefangen hält. Dieser Vorgang kann entweder durch die Operationen des Färbens herbeigeführt werden, oder, was beim Zeugdruck besonders häufig geschieht, durch Aufdruck und darauf folgendes Dämpfen. Gerade die »Dampffarben« haben in neuerer Zeit mehr und mehr an Terrain gewonnen, wozu besonders das künstliche Alizarin nicht wenig beigetragen hat. Unter ihnen giebt es aber eine Kategorie, deren Fixation auf einem ganz abweichenden Prinzipie beruht: die sogenannten »Albuminfarben«. Sie dienen dazu, um Farbstoffe, welche entweder wegen ihrer Unlöslichkeit, oder wegen ihrer gänzlichen Indifferenz gegenüber der Baumwollfaser nicht ohne weiteres auf der letzteren fixirt werden können, für den Kattundruck verwendbar zu machen. Zu dem Zwecke werden die Farbstoffe mit einer Albuminlösung vermischt, aufgedruckt und gedämpft. Das Albumin wird coagulirt und klebt dadurch den Farbstoff an der Faser fest. Die Verbindung ist eine sehr innige, und wenn der Farbstoff selbst beständig, so werden auf diese Weise vollkommen ächte Färbungen

erzeugt. Die Methode findet besonders Anwendung auf die Anilinfarbstoffe und auf gewisse Mineralfarben, wie Ultramarin, Guignetsches Grün u. s. w.

Bei der Untersuchung von bedruckten Kattunen behufs Feststellung der bei ihrer Herstellung angewandten Farbstoffe und Fabrikationsmethoden entsteht häufig die Frage, ob der Farbstoff als solcher innerhalb der Faser erzeugt oder ob er fertig gebildet angewendet und mittelst Albumin fixirt worden sei. Beide Verfahrensarten können unter Umständen bei ein und demselben Farbstoff in Anwendung kommen. So besteht z. B. ein sehr gebräuchliches Verfahren darin, dass man die Faser mit einem löslichen Bleisalz imprägnirt, dieses als Hydroxyd, Carbonat oder Sulfat niederschlägt, und es dann in das feurig rothgelbe, basische Bleichromat verwandelt. In Combination mit Dampffarben kann es aber weit bequemer sein, das »Chromorange« als fertig gebildeten Niederschlag mit Albumin zu drucken und durch Dämpfen zu fixiren. Wie kann man nun an dem Fabrikate erkennen, welche der beiden Methoden zur Anwendung gekommen ist? Am nächsten liegt der Gedanke, den Nachweis des Albumins beziehungsweise seiner Abwesenheit zu versuchen. Ein Mittel hierzu böte die bedeutende Anziehungskraft dieses Körpers gegenüber den organischen Farbstoffen, welche der Baumwollfaser völlig abgeht. Bringt man aber ein mit Bleichromat bedrucktes Gewebe in eine solche Farbstofflösung, so findet man, dass die betreffenden Stellen, ob Albumin vorhanden ist, ob nicht, doch mehr oder weniger den Farbstoff anziehen, wodurch ein missfarbiger Ton entsteht; eine scharfe Unterscheidung lässt sich auf diesem Wege nicht erzielen. Geradezu überraschend dagegen ist ein Blick durch das Mikroskop. Macerirt man mittelst der Nadel das Gewebe soweit, dass die einzelnen Baumwollfasern isolirt werden, so erscheinen diese, falls sie von den farbstoffbildenden Materialien im gelösten Zustande durchtränkt worden waren, durch ihre ganze Masse hindurch gleichmässig gefärbt und durch-



scheinend. Bei manchen Farbstoffen zeigt sich körniges Gefüge; aber die charakteristische Form der Faser ist ungeändert und deutlich zu erkennen, der Farbstoff innerhalb derselben überall gleichmässig abgelagert. — Ganz anders bei dem Albuminverfahren. Hier erweist sich die Faser selbst als vollkommen ungefärbt. Aber an zahlreichen Stellen findet man einzelne gefärbte Fetzen coagulirten Albu-

mins von aussen angeklebt, hier und da sieht man auch solche in Folge der Maceration von der Faser losgelöst, frei im Gesichtsfelde abgelagert. Ist Bleichromat auf diese Weise fixirt worden, so erscheinen bei Anwendung von durchfallendem Lichte die Farbstoffalbuminflocken undurchsichtig und fast schwarz; bei auffallendem Lichte dagegen tritt die rothgelbe Farbe deutlich hervor. Ultramarin, mittelst Albumin befestigt, erscheint in hübschen, durchscheinenden, hellblauen Flocken, im Uebrigen ist der Charakter des Bildes der Gleiche wie bei Bleichromat.

88. J. M. Crafts: Ueber die Dichte des Chlors bei hohen Temperaturen.

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

In seinen letzten Mittheilungen kündigt Herr Victor Meyer den Beginn einer Reihe von Experimenten an über die Dichte des Chlors und des Broms bei schwächern Tensionen als denjenigen der Atmosphäre. Die Substanzen werden mit Luft vermischt in einen stark erhitzten Porzellancyylinder eingeführt und das Gemisch der Gase wird aus dem Cylinder verdrängt mittelst eines andern durch ein Absorptionsmittel leicht abzutrennenden Gases.

Es ist dies eine sehr nützliche Modifikation des Verdrängungsverfahrens, welches nach einander von Herrn V. Meyer zur Bestimmung der Dichte des Chlors und von Fr. Meier und mir zum Messen der Temperatur unserer Apparate eingeführt wurde.

Wenn ich mich zur Bestimmung der Dichten permanenter Gase nicht auch dieser Methode bedient habe, so war es, weil die Messungen weniger exakt sind, als nach dem von mir vorgeschlagenen Verfahren, welches bis auf 0.05 ccm genaue konstante Resultate giebt; allein es ist sicher, dass die kürzlich von Herrn V. Meyer beschriebene Modifikation sich ganz ausgezeichnet eignet zum Studium eines Theiles der Erscheinungen betreffend die Dichte der Gase und Dämpfe unter atmosphärischem oder vermindertem Druck.

Bei der Beschreibung der gewöhnlichen Form des Apparates zum Bestimmen von Dampfdichten sagte ich schon in einer Mittheilung vom 25. Juni 1880¹⁾: »Man wird später zeigen, dass die Form, der von mir zur Bestimmung der Dichten permanenter Gase und von Fr. Meier und mir für die Dichte des Jods vorgeschlagene Apparat

¹⁾ Diese Berichte XIII, 1319.

sehr geeignet ist, die Dichten unter vom Atmosphärendruck verschiedenen Pressionen zu studiren und ebenso den Gang der Verminderung des Volumens zu verfolgen, — Erscheinungen, die mit dem Apparat von Herrn V. Meyer nicht beobachtet werden können.«

Die so angekündigten Untersuchungen wurden mit Beziehung auf Jod durchgeführt und dazu wurden inwendig und auswendig emaillierte Porzellanapparate benutzt, die sowohl für gleichmässige Erhitzung, als für vollständige Diffusion der Gase die entsprechendste Form besaßen. Die Cylinder hatten eine Capacität von 230 ccm und die Stiele einen innern Durchmesser von bloss 5—6 mm. Zu neuen Experimenten mit permanenten Gasen habe ich in Bayeux kapillare Röhren aus emaillirtem Porzellan machen lassen, die gerade dünn und lang genug sind, um durch den Hals des Cylinders eingeführt werden zu können und bis auf den Boden zu reichen. Man sieht, dass der so disponirte Apparat analog ist demjenigen, welchen Herr V. Meyer beschrieben¹⁾ hat. Das Gas tritt durch die kapillaren Zwischenräume ein und aus. Diese Gefässe sind in meinen Oefen viel leichter zu erhitzen, als diejenigen mit 2 kapillaren Zuleitungsrohren.

Die Verhältnisse, welche mich von dem so vollkommen und prächtig eingerichteten Laboratorium der Universität Genf entfernten, verhinderten leider die Vollendung der anfänglich projektirten Reihe von Experimenten über die Gase. Ich erlaube mir indessen in Folgendem auf verschiedene Details meiner früheren Versuche genauer einzugehen, indem ich hoffe, dass diese Bemerkungen dazu dienen können, die letzten Hypothesen von Herrn Meyer einer ersten Prüfung zu unterwerfen. — Zur Erklärung der schwachen Dichte des aus Platinchlorid entwickelten Chlors nimmt er an, dass eine vollkommene Diffusion des Chlors in der den Porzellancylinder erfüllenden Luft eine ähnliche Dissociation hervorrufen müsse, als diejenige, welche Fr. Meier und ich für das Jod beobachtet haben. Herr V. Meyer nimmt an, dass in meinen Experimenten >10 ccm Chlorgas langsam auf den Boden eines glühenden luftgefüllten vertikal stehenden Porzellancylinders von 100 ccm Inhalt eingeleitet, verdrängten die Luft aus dem untern Theile des Apparates, welche in die Höhe geschoben sich nur wenig mit dem Chlor vermengte. Letzteres würde daher nur an der Grenzschicht verdünnt und demgemäss war die Dissociation eine geringe.«

In dem Fall mit Platinchlorid, denkt Herr V. Meyer, dass die Mischung des Chlors mit der Luft eine vollständige sei und daher die Dissociation der Verminderung der Tension entsprechen müsse.

Ich stimme mit Herrn Meyer in Betreff dieses letzteren Punktes überein und will auch die Genauigkeit seines Vorschlages, der meine Experimente betrifft, annehmen, um die Folgerungen besprechen zu

¹⁾ Diese Berichte XV, 1162.

können, die resultiren aus dieser Art und Weise, die Erscheinungen zu sehen.

Betrachten wir die 4 in den Comptes rendus 90, 185, veröffentlichten Experimente über das Chlor: In einem auf 1300° erhitzten Cylinder hat man 10 ccm Chlor eingeführt, die sich bei dieser Hitze auf 55 ccm ausdehnen mussten. Die Capacität des Cylinderkörpers betrug 90 ccm.

Man fand 10.37 und 10.24 ccm verdrängte Luft, was einer Dichte des Chlors unter gewöhnlichem atmosphärischem Drucke von 2.38 oder 97 pCt. der normalen Dichte entsprechen würde.

In 2 weiteren Versuchen wurde das Verfahren umgekehrt. In einen auf 1300° erhitzten mit Chlor erfüllten Cylinder wurden 10 ccm Luft eingeleitet. Man fand 9.98 und 10.00 ccm durch die 10 ccm Luft verdrängtes Chlor. Wenn die Dichte des Chlors bei 1300° um 3 pCt. schwächer ist als die normale Dichte, so hätten 10 ccm Luft 9.7 ccm Chlor verdrängen müssen.

Man kann diese Verschiedenheit der Zahlen durch eine im zweiten Falle grössere Dissociation erklären. 35 ccm Chlor (gemessen mit der einer Hitze von 1300° entsprechenden Ausdehnung) sind im Cylinder geblieben und man hat die Luft unter diese Schicht eines schwereren Gases eingeführt. Wahrscheinlich hat man eine fast vollständige Mischung erhalten und in Folge dessen eine grössere Dissociation des Chlors. Wir können annehmen, dass die 35 ccm Chlor sich im ganzen Cylinderkörper verbreiten und dass sie während ihrer Diffusion, welche einer Tension von 0.39 Atmosphären entsprechen würde, aus dem Cylinder die 0.3 ccm Gas, welche man zu viel gefunden hatte, verdrängen. Wenn man sich erinnert, dass dies hervorgebracht wird durch 35 ccm, von der Hitze 5.5 fach ausgedehntes Chlor, so kann man berechnen, dass die Verminderung der Tension die relative Dichte auf 2.27 reducirt hat. Diese ist um 95.5 pCt. schwächer, als die in den zwei ersten Experimenten gefundene Dichte, oder 92.6 pCt. der normalen Dichte.

In meinen vor 2 Jahren gemachten Veröffentlichungen habe ich die Aufmerksamkeit nicht auf diese kleinen Variationen gelenkt, weil sie doch nicht im Stande waren das Dunkel aufzuklären über die Unterschiede der Dichte des Chlors¹⁾, wie ich sie fand, indem ich Chlor als Gas anwandte und derjenigen, die Herr V. Meyer annahm, für das aus Platinchlorid entwickelte Chlor.

¹⁾ Die Experimente der Herren Meyer und Züblin (diese Berichte XIII, 399), die gleichzeitig mit den meinigen über gasförmiges Chlor gemacht und kurze Zeit nachher publicirt wurden, geben eine normale Dichte bis zu einer Temperatur von wahrscheinlich ungefähr 1200° . In diesem Falle ist kein Zweifel, dass das Chlor unter atmosphärischem Drucke war.

Heute nimmt Hr. Meyer selbst die Ungenauigkeit seiner früheren Bestimmungen mit Platinchlorid an und in diesen Berichten XIII, 1722 findet er die Dichte des Chlors nach dieser Methode bei 1400° gleich 2.05, eine Zahl, die 83.7 pCt. der theoretischen Dichte ausmacht und sehr gut im Einklang steht mit den Dichten, welche ich bei 1300° gefunden habe. Es ist zu bemerken, dass die Quantitäten, welche zu diesen Experimenten und Rechnungen gedient haben, ähnlich sind denjenigen, welche Hr. Meyer in seinen Versuchen mit Platinchlorid gebraucht hat. In denselben hatten die ungefähr 10 ccm aus diesem Salz entwickeltes Chlor in den Cylindern von 90 — 100 ccm Capacität eine Tension von 0.6 Atmosphären, wenn man annimmt, dass das Chlor vollständig mit der Luft vermischt worden sei. — Um die Resultate der Hypothese Hrn. Meyer's prüfen zu können, habe ich Rechnungen zunächst auf die Voraussetzung basirt, als ob das Chlor sich in der ersten Serie von Versuchen nicht mit der Luft gemischt hätte. Alle meine Beobachtungen drängen mich indessen zu der Annahme, dass die Diffusion bei hohen Temperaturen¹⁾ eine äusserst rasche ist und man kann nicht rechnen, als ob sie gleich Null wäre, wenn Chlor unter eine Schicht Luft eingeführt wird. Doch könnten auch in diesem Falle Differenzen zwischen den beiden Versuchsreihen stattfinden, weil eine vollständige Mischung des Chlors mit der Luft in der ersten Serie eine Tension von 0.6 und in der zweiten Serie von 0.4 Atmosphären gegeben haben würde.

Die Volummessungen sind nach der von mir beschriebenen Beobachtungsmethode so genau, dass letztere sehr gut zum Studium einiger dieser Probleme geeignet ist, besonders wenn man Apparate mit capillaren Stielen anwendet und wenn man die Substanzmengen und die Pression variiren lässt, wie Fr. Meyer und ich es für Jod gemacht haben. Ich will indessen nicht zu viel Gewicht auf die Versuche mit Chlor legen, die doch in dieser Richtung nicht entwickelt waren. Wenn ich sie hier anführe, so ist es hauptsächlich um zu zeigen, in welcher Weise man mit den Einflüssen der Diffusion in allen Dampfdichtebestimmungen, wo eine Zersetzung zu befürchten ist, rechnen muss. Ich habe gesagt, es erscheine mir zweifelhaft, dass man mit Hrn. Meyer annehmen könne, das Chlor habe sich in den oben be-

¹⁾ Messungen über die Geschwindigkeit der Diffusion waren mit dem von mir gebrauchten Apparate nicht schwer zu machen und sie könnten einiges Interesse für die Verbrennungstheorie haben. In den Comptes rendus 90, 310 wurde die Zeit angegeben, die nöthig ist zur Herstellung einer constanten Temperatur und zur Lesung des Volumens, nachdem man eine gemessene Menge Gas in den Cylinder eingeführt hat. Man kann auf diese Weise Beobachtungen anstellen sogar in dem Falle, wo die Apparate bei längerer Einwirkung von den Gasen angegriffen werden.

schriebenen Versuchen nicht mit der Luft vermischt. Ich kann eine Reihe von Versuchen, die nicht publicirt worden sind, anführen, wo Chlor wirklich unter atmosphärischem Druck stand, indem man gerade so viel Substanz nahm als nöthig war, den erhitzten Cylinder zu füllen.

Bei ungefähr 1050° verdrängten 18 ccm Chlor 18.08 und 18.03 ccm Luft.

Bei etwa 1200° verdrängten 18 ccm Chlor 18.02 und 17.85 ccm Luft.

Diese Experimente ergaben für Chlor unter atmosphärischem Drucke eine normale Dichte bis 1200° und stimmen somit überein mit den von Hrn. Meyer erhaltenen Resultaten¹⁾.

Mit einem gut eingerichteten Apparate mit capillarem Stiele sollte man bei den Temperaturen, wo die Diffusion des Chlors eine Dissociation hervorruft, die Volumänderungen von Minute zu Minute beobachten können, und gerade in dieser Richtung wollte ich mit wechselnden Mengen von Chlor und Luft die Versuche fortsetzen.

84. Carl Arnold: Isolirung des in gewissen Lupinen enthaltenen giftigen Stoffes.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 16. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Der in manchen Lupinen enthaltene, die sogenannte Lupinosekrankheit erzeugende Stoff lässt sich, vermengt mit etwas Albumin, nach folgender Methode isoliren: Die fein gemahlene, schädlichen Lupinen werden mit 2 pCt. wasserfreie Soda enthaltendem Wasser von 40 bis 50° C. zu einem dünnen Brei angerührt, und das Gemisch zwei Tage lang bei Zimmertemperatur macerirt. Die hierauf durch Abpressen erhaltene Flüssigkeit wird bei einer 60° C. nicht überschreitenden Temperatur möglichst concentrirt, nachdem sie vorher mit Essigsäure neutralisirt worden. Der erkalteten Flüssigkeit wird hierauf so lange vorsichtig concentrirte Essigsäure zugesetzt, bis eben keine Fällung mehr stattfindet. Die von dem entstandenen Niederschlage (Legumin) abfiltrirte, saure Flüssigkeit wird auf dem Wasserbade bei nicht über 60° C. zur Consistenz eines dicken Syrups abgedampft und dann in das 15fache Volumen 90 procentigen Alkohols gegossen. Der nach 24stündigem Stehen erhaltene Niederschlag wird gesammelt und zwischen Filtrirpapier durch Pressen getrocknet. Die so erhaltene Masse besitzt ein

¹⁾ Diese Berichte XIII, 399 und XVI, 2773.

glänzend braunes, harzartiges Aussehen, angenehm aromatischen Geruch und Geschmack, löst sich in Wasser langsam zu einer trüben Flüssigkeit und ruft bei Thieren schon in kleinen Gaben (circa 10 g) acute Gelbsucht, sowie die sonstigen Symptome der Lupinose hervor, wie die in den Versuchsställen hiesiger Anstalt von Hrn. Repetitor Kreis-thierarzt Schneidemühl damit angestellten Versuche zeigten.

Hannover, Chemisches Laboratorium der Kgl. Thierarzneischule,
den 15. Februar 1883.

85. Iwan Lewinstein: Ueber eine Trisulfosäure des β -Naphtols.
(Eingegangen am 21. Februar.)

Im Anfang des vorigen Jahres fand ich bei der Untersuchung verschiedener Sulfosäuren des β -Naphtols eine Säure, die die auffallende Eigenthümlichkeit zeigte, mit Diazoxytol keine Farbstoffe zu bilden, während dieselbe mit analogen Diazoverbindungen sehr schöne Farbstoffe mit beinahe theoretischer Ausbeute lieferte. Diese eigenthümliche Säure erwies sich bei näherer Untersuchung als eine Trisulfosäure des β -Naphtols. Die Darstellung geschah in folgender Weise: 1 Theil Naphtol wurde langsam in 4 Theile rauchender Schwefelsäure, die 40 pCt. Anhydrid enthält, eingetragen und dann $1\frac{1}{2}$ Stunde auf $130-145^{\circ}$ erwärmt. Darauf wurde mit Baryumcarbonat neutralisirt. Die nähere Untersuchung des Baryumsalzes ergab, dass auf diese Weise ein grosser Theil des Naphtols in anderer noch nicht bekannter Weise verändert wurde und die Ausbeute eine relativ schlechte war. Es wurde daher eine Verbesserung der Methode angestrebt und nach verschiedenen Versuchen ein Weg der Darstellung gefunden, der nicht allein bessere Ausbeuten ergab, sondern den Verbrauch der immerhin theuren, rauchenden Schwefelsäure auf die Hälfte reducirte. 1 Theil Naphtol wird mit 2 Theilen englischer Schwefelsäure bei $70-80^{\circ}$ sulfurirt und so eine Monosulfosäure dargestellt. In das Gemenge dieser mit Schwefelsäure werden zwei weitere Theile Schwefelsäure eingetragen, die Temperatur auf 120° gesteigert und längere Zeit darauf erhalten, wodurch bekanntlich Disulfosäuren gebildet werden. Nun fügt man 2 Theile rauchender Schwefelsäure von 40 pCt. Anhydridgehalt zu und erwärmt längere Zeit bei 150° . Auf diese Weise vermeidet man eine grössere Zerstörung des Naphtols und erhält befriedigende Ausbeute an Trisulfosäure.

Im Januarheft des Journals der Society of Chemical Industry erschien eine Notiz von C. F. L. Limbach (p. 38 IV, New Color) über die Darstellung einer Trisulfosäure des β -Naphtols, die sich der Verfasser hat patentiren lassen. In der Patentbeschreibung sagt Limbach,

dass das Gemenge von Schwefelsäure und Naphtol auf eine bestimmte Temperatur erhitzt wird, bis eine Probe mit Ammoniak eine rein grüne Fluorescenz zeigt und mit Diazoxytol Farbstoff gibt. Die Beschreibung dieser Reaktion ist eigenthümlich, da wie bekannt Diazoxytol mit allen bisher beschriebenen Sulfosäuren des β -Naphtols Farbstoffe erzeugt. Möglich ist es und nach diesen Angaben von Limbach sicher, dass zwei isomere Trisulfosäuren vorliegen und ich beabsichtige diese Säuren und ihre Salze zu vergleichen. Es wird an anderer Stelle über diesen Gegenstand ausführlich berichtet werden.

Manchester, den 18. Februar 1883.

86. Moritz Traube: Berichtigung.

(Eingegangen am 22. Februar.)

Meine in diesen Berichten ¹⁾ jüngst erschienene Abhandlung »über die Oxydation des Kohlenoxyds u. s. w.« ist durch einen Druckfehler theilweis geradezu unverständlich geworden. Es muss dort:

S. 131, Z. 17 u. 29 v. o. gelesen werden »dysoxydabel« statt »desoxydabel«.

Ich theile nämlich die oxydirbaren Körper in 2 Gruppen. Die eine besteht aus denjenigen Körpern, deren Oxydation (bei gewöhnlicher Temperatur und Gegenwart von Wasser) selbst durch passiven Sauerstoff (Sauerstoffgas) erfolgt, z. B. Zink, Blei, Pyrogallussäure u. s. w. Ich nenne sie autoxydabel. Die zweite, weit zahlreichere Gruppe wird von denjenigen Körpern gebildet, die (bei gewöhnlicher Temperatur) nicht durch passiven, sondern nur durch activirten oder schwach gebundenen Sauerstoff oxydirt werden, z. B. Ammoniak, Alkohol, Zucker, Weinsäure, Kohlenoxyd, u. s. w. Ich nannte sie »dysoxydabel« ($\delta\nu\varsigma$ = male) in Analogie mit den längst eingeführten Ausdrücken: »dyspeptisch«, »dyspnoëtisch«.

Um indess weiteren Verwechslungen vorzubeugen, möchte ich vorschlagen, die zweite Gruppe »bradoxydabel« zu nennen ($\beta\rho\alpha\delta\nu\varsigma$, schwerfällig; träge).

¹⁾ Diese Berichte XVI, 123.

87. R. Nietski: Ueber die Farbstoffe der Safraninreihe.

(Eingegangen am 18. Februar; vorlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das Safranin war vor fast 11 Jahren Gegenstand einer ausführlichen Untersuchung der HHrn. A. W. Hofmann und A. Geyger¹⁾. Seit der Publikation dieser Arbeit, welcher wir hauptsächlich die Kenntniss der Zusammensetzung dieses interessanten Farbstoffes verdanken, sind nur einige kurze Notizen über den Gegenstand erschienen.

Hr. O. N. Witt²⁾ theilte zuerst eine in der Technik angewandte Bildungsweise des Safranins »durch Oxydation eines Gemenges von Paradiaminen mit primären Monaminen« mit.

Bindschedler³⁾ machte über diese Methode etwas genauere Angaben und dehnte dieselbe auf einige alkylsubstituirte Diamine und Monamine aus. Hr. Witt hat neuerdings in einer Abhandlung über die Indophenolfarbstoffe⁴⁾ auch die Safraninbildung etwas ausführlicher besprochen. Durch Oxydation eines Gemenges von 1 Molekül Paraphenyldiamin mit 2 Molekülen Anilin stellt dieser Chemiker ein Safranin dar, welches als das erste Glied dieser Farbstoffreihe angesehen werden muss, und widerlegt dadurch selbst die von ihm früher ausgesprochene Ansicht⁵⁾, dass in dem damals allein bekannten Safranin der Toluolreihe eine Methylgruppe die bindende Rolle spiele.

Witt stellt Safraninfarbstoffe durch Oxydation von 1 Molekül des Paradiamins mit 2 Molekülen Anilin oder Orthotoluidin dar, und fand ferner, dass (entgegen der Beobachtung Bindschedler's) nur ein Molekül dieser Monamine durch Paratoluidin ersetzt werden kann, eine Thatsache, welche meine eigenen Versuche bestätigten.

Witt hat ferner beobachtet, dass man die Diamine durch solche Körper ersetzen kann, welche bei der Reduktion in Jene übergehen, wie z. B. die Dichlorchinonimide oder die Nitrosoderivate tertiärer Basen. Da diese Körper selbst wenig Sauerstoff-entziehend wirken, so reagiren sie ohne Oxydationsmittel direkt auf die Monamine.

Als Oxydationsmittel diente mir in allen Fällen Kaliumbichromat, welches in heisser, neutraler Lösung zur Verwendung kam. Das Safranin ist dabei das Produkt einer zweiten Reaktionsphase.

Bei kalter Oxydation entstehen nämlich Körper von blauer, grüner oder violetter Farbe, welche sehr unbeständiger Natur sind und schon

¹⁾ Diese Berichte V, 526.

²⁾ Diese Berichte XII, 939.

³⁾ Diese Berichte XIII, 207.

⁴⁾ Journ. of Chem. Indust. 1882.

⁵⁾ Diese Berichte X, 876.

beim Erhitzen theilweise in Safranine übergehen. Ich habe obige Versuche etwas weiter ausgedehnt und folgende Thatsachen constatirt:

Paraphenylendiamin giebt safraninartige Körper: 1) mit 2 Molekülen Anilin, Ortho- oder Metatoluidin, 2) mit 1 Molekül Anilin, Ortho- oder Metatoluidin und 1 Molekül Paratoluidin, 3) mit 1 Molekül Mono- oder Dimethylanilin und 1 Molekül eines primären Monamins beliebiger Stellung; nicht aber mit sekundären oder tertiären Basen, oder mit Paratoluidin allein.

Alkoholreste in der einen Amidogruppe des Diamins ändern nichts an der Reaktionsfähigkeit desselben, das gewöhnliche Dimethylparaphenylendiamin (aus Nitrosodimethylanilin) bildet, wie Bindschedler fand, Safraninfarbstoffe. Das symmetrische, in beiden Ammoniakresten substituirte Diäthylparaphenylendiamin,



zeigt dagegen dieses Verhalten nicht.

Man erhält letzteren Körper nach gütiger Privatmittheilung des Hrn. Nöltling durch Erwärmen von 1 Molekül Paraphenylendiamin mit 2 Molekülen Bromäthyl. Aus dem entstehenden Basengemenge wird die obige Substanz in Gestalt des Nitrosamins isolirt. Man verwandelt das entstandene Bromhydrat am besten durch Freimachen der Base, Ausschütteln mit Aether und Absättigen mit Salzsäure in das Chlorhydrat. Wird dieses in saurer Lösung mit einem Nitritüberschuss versetzt, so geht beim Ausschütteln mit Aether das Nitrosamin,



in Lösung. Alle übrigen Basen bilden dagegen basische Nitrosoderivate, welche sich nicht ausschütteln lassen. Durch Umkrystallisiren aus Benzol, unter Zusatz von Ligroin, wurde das Nitrosamin in graugelben, bei 90° schmelzenden Blättchen erhalten. Saure Zinnchlorürlösung führte es beim Erwärmen leicht in das symmetrische Diäthylparaphenylendiamin über, welches ich bisher nur in Form des Chlorhydrats in Händen hatte.

Ich habe schliesslich noch eine Bildungswaise der Safranine beobachtet, welche einen weiteren Aufschluss über die Constitution derselben zu geben versprach: Das Paradiamidodiphenylamin, welches ich zuerst unter den Reduktionsprodukten des Anilinschwarz¹⁾ auffand und später gemeinschaftlich mit Hrn. Witt²⁾ aus dem entsprechenden Dinitrodiphenylamin darstellte, bildet Safranine, wenn es mit dem gleichen Molekül eines primären Monamines von beliebiger Stellung zusammen oxydirt wird. Mit sekundären oder tertiären Monaminen konnten dagegen keine Safraninkörper erhalten werden.

¹⁾ Diese Berichte X, 1098.

²⁾ Diese Berichte XI, 1399.

Da obigem Diamidodiphenylamin ohne Zweifel die Constitutionsformel $\begin{matrix} \text{H}_2\text{N} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \\ \text{H}_2\text{N} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \end{matrix} \text{NH}$ zukommt, so ist die Annahme berechtigt, dass auch im Safranin zwei Monaminreste mit ihren Benzolkernen an ein Stickstoffatom gebunden sind. Man könnte sich ja das Diamidodiphenylamin als Paraphenylendiamin denken, in welchem ein Amidwasserstoff durch einen Anilinrest substituiert ist.

Die weiter unten bewiesene Thatsache, dass durch Oxydation gleicher Moleküle Diäthylparaphenylendiamin, Diäthylanilin und Anilin, ein Tetraäthylsafranin entsteht, spricht für die Existenz zweier Amidogruppen im Safraninmolekül, und es liegt die Vermuthung nahe, dass dieses die Amidogruppen des Diamidodiphenylamins sind.

Diese Annahme findet dadurch Bestätigung, dass letztere Base nur mit primären Monaminen Safranin giebt, weitere ersetzbare Wasserstoffatome somit nicht mehr vorhanden zu sein scheinen. Das einfachste Safranin enthält somit ohne Zweifel eine Gruppe



an welche der Rest eines primären Monamins irgendwie angelagert ist. Bei der Safraninbildung aus Paradiaminen greift demnach das eine Stickstoffatom des Letzteren in den Benzolkern des Monamins ein, und zwar in Bezug zur Amidogruppe in die Parastelle. Die Parastellung ergibt sich aus der Thatsache, dass von den beiden Monaminen mindestens in einem diese Stelle unbesetzt sein muss. Da nun das Diamidodiphenylamin auch mit Monaminen von besetzten Parastellen Safranin giebt, so müssen wohl in ersterer Base selbst beide Amidogruppen in der Parastellung zum Bindestickstoff stehen.

Ich habe nun zunächst versucht, durch eingehenderes Studium der nach erwähnten Reaktionen entstehenden Körper weiteres Material herbeizuschaffen. An Stelle der von Bindschedler dargestellten methylirten Safranine untersuchte ich meist die Aethylderivate, da die Analyse bei diesen mit grösserer Sicherheit auf die Zusammensetzung schliessen lässt, als bei jenen.

Phenosafranin.

Der von Witt zuerst dargestellte¹⁾ und mit obigem Namen belegte Körper entsteht durch Oxydation von 2 Molekülen Anilin mit 1 Molekül Paraphenylendiamin oder von gleichen Molekülen Anilin und Paradiamidodiphenylamin. Der Körper unterscheidet sich in der Farbnuance sehr wenig von seinen Homologen, den Safraninen des

¹⁾ Nach gütiger Privatmittheilung hatte Hr. Witt bereits ein Präparat dieses Körpers auf die Pariser Weltausstellung 1878 geschickt.

Handels, zeichnet sich vor diesen jedoch durch die ausserordentliche Krystallisationsfähigkeit seiner Salze aus.

Die Analyse dieses Körpers war in so fern von Interesse, als hier die Möglichkeit vorlag, über die Zahl der darin vorhandenen Wasserstoffatome definitiv zu entscheiden.

Hofmann und Geyger entschieden sich nicht mit völliger Sicherheit zwischen den Formeln $C_{20}H_{20}N_4$ und $C_{21}H_{20}N_4$ für das von ihnen untersuchte Safranin. Nach den jetzt vorliegenden Thatsachen existiren nun aber Safranin mit 20 und mit 21 Kohlenstoffatomen, und beide sind wohl im käuflichen Farbstoff enthalten.

Beide Formeln unterscheiden sich aber im relativen Wasserstoffgehalt.

War die erste Formel richtig, so müsste das höhere Homolog $C_{21}H_{22}N_4$, das Phenosafranin somit $C_{18}H_{16}N_4$ zusammengesetzt sein. Im anderen Falle hätte jedoch das Phenosafranin die Zusammensetzung $C_{18}H_{14}N_4$.

Das Chlorhydrat des Phenosafranins bildet cantharidengrüne, flache Nadeln, welche sich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser lösen. Ein Zusatz von Salzsäure scheidet das Salz aus der Lösung fast völlig ab. Die Analyse des Chlorhydrats, welches erst bei 130° völlig wasserfrei wurde, entschied zu Gunsten der Formel $C_{18}H_{16}N_4 \cdot HCl$.

	Berechnet für		Gefunden			
	$C_{18}H_{15}N_4Cl$	$C_{18}H_{17}N_4Cl$	I.	II.	III.	IV.
C	66.97	66.56	66.20	66.16	66.45	— pCt.
H	4.65	5.23	5.50	5.61	5.20	— »
N	17.36	17.25	—	—	—	— »
Cl	11.00	10.94	—	—	—	11.20 »

Die Analyse III. wurde im offenen Rohr mit Sauerstoffgas ausgeführt, weshalb hier das übliche Wasserstoffplus fortfällt.

Das Nitrat ist dem Chlorhydrat ähnlich, und fast noch schöner krystallisirend. Es wurde durch doppelte Zersetzung des ersteren mit Silbernitrat dargestellt. In verdünnter Salpetersäure ist es fast unlöslich.

	Berechnet für		Gefunden
	$C_{18}H_{15}N_5O_3$	$C_{18}H_{17}N_5O_3$	
C	61.91	61.54	61.46 pCt.
H	4.29	4.84	5.12 »

Das Sulfat bildete lange stahlblaue Nadeln.

Wurde die wässrige Lösung des Chlorhydrats mit Platinchlorid versetzt, so fiel ein rother, käsiger Niederschlag aus, der sich nach

wenigen Augenblicken in prachtvoll goldglänzende Blättchen verwandelte.
Dieses Platinsalz wurde bei 100° getrocknet.

	Berechnet	Gefunden
	für $(C_{18}H_{17}N_4Cl)_2PtCl_4$	
Pt	20.04	19.86 pCt.

Das Phenosafranin zeigt das der ganzen Körperklasse zukommende Verhalten gegen concentrirte Säuren: starke Schwefelsäure färbt es grün, etwas verdünntere Schwefelsäure oder concentrirte Salzsäure dagegen blau. Offenbar beruht dieser Farbenwechsel auf der Existenz von ebensoviel verschiedenen Salzen, welche mit Ausnahme des einsäurigen, rothen, unbeständig sind. Das eine Säuremolekül wird jedoch sehr energisch festgehalten, und die einsäurigen Salze selbst durch kaustische Alkalien nicht zersetzt. Das Safranin stellt sich hierin den Ammoniumbasen an die Seite, obwohl hier, bei Abwesenheit aller Alkylreste von einer eigentlichen Ammoniumgruppe kaum die Rede sein kann.

Ich versuchte zunächst das Phenosafranin zu acetyliren. Da die freie Base schwer zugänglich ist, mengte ich das Chlorhydrat mit trockenem Natriumnitrat und erhitzte mit einem Essigsäureanhydridüberschuss zum Sieden des letzteren.

Die zu Anfang rothe Lösung nahm ziemlich rasch eine gelbbraune Färbung an, und gleichzeitig schieden sich metallisch glänzende, braune Blättchen ab. Die Masse wurde mit verdünntem Weingeist gewaschen, welcher die Krystalle ungelöst zurückliess.

Der Körper war in den gewöhnlichen Lösungsmitteln fast unlöslich, und nicht ohne Zersetzung schmelzbar. Das Resultat der Analyse war so lange etwas räthselhaft, bis ich durch Zufall den Chlorgehalt der Substanz entdeckte. Der Körper ist das Chlorhydrat des Diacetylsafranins und besitzt die Zusammensetzung:



	Berechnet	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	64.65	64.49	65.0	—	— pCt.
H	5.11	5.14	5.22	—	— »
N	13.71	—	—	13.99	— »
Cl	8.69	—	—	—	8.30 »

Ich habe ebenso das entsprechende Jodhydrat aus dem jodwasserstoffsäuren Safranin dargestellt.

Der Jodgehalt bestätigte ebenfalls die Formel $C_{22}H_{21}N_4O_2J$.

	Berechnet	Gefunden
J	25.50	25.40 pCt.

Aus den basischen Eigenschaften des Diacetylsafranins geht die interessante Thatsache hervor, dass die im Safranin enthaltene, stark basische Gruppe bei der Acetylierung nicht angegriffen wird. Das salzsaure Diacetylsafranin löst sich in schwacher, alkoholischer Natronlauge mit violettrother Farbe und wird daraus durch Salzsäure wieder abgeschieden. Augenscheinlich wird ihm durch das Alkali die Säure entzogen.

Erwärmen mit starker Lauge oder mit verdünnter Schwefelsäure spaltet es in Safranin und Essigsäure.

Versetzt man eine mit Salzsäure angesäuerte, wässrige Lösung von Phenosafranin mit verdünnter Natriumnitritlösung, so geht die rothe Farbe derselben allmählich in eine blaue über. Auf Zusatz von Platinchlorid fällt ein blauer Niederschlag, der, ähnlich wie beim Safranin selbst, zuerst amorph ist, und sich dann plötzlich in schöne, lange Nadeln verwandelt. Letzteren ist stets noch eine andere Krystallform beigemischt, und die erhaltenen Platinzahlen stimmten wenig scharf mit einander überein. Bessere Resultate gab mir das Goldsalz, welches feine, grünlichgraue Nadeln bildet. Der Goldgehalt der schwefelsäuretrocknen Substanz zeigte, dass hier an das Safraninmolekül 2 Moleküle Goldchlorid gebunden waren, und ich glaubte schon, dass hier zwei Amidgruppen in Diazogruppen verwandelt worden wären.

War es nun aber schon bei der Diazotirung des Safranins aufgefallen, dass hier nur ein Molekül Natriumnitrit nöthig war, um die rothe Farbe in eine blaue zu verwandeln, so zeigte die Zusammensetzung des Goldsalzes, sowie die daraus beim Erhitzen abgespaltene Stickstoffmenge noch deutlicher, dass hier nur eine Diazogruppe gebildet sei.

Das Goldsalz besass die Zusammensetzung $C_{18}H_{15}N_5Cl_2(AuCl_2)_2$, entsprach somit einem Diazokörper: $C_{18}H_{14} \cdot \begin{matrix} N_3HCl \\ N::NCl \end{matrix}$

	Berechnet	I.	II.	Gefunden	
				III.	IV.
Au	40.16	39.91	40.01	40.00	— pCt.
N	7.15	—	—	—	7.53 »

Beim Kochen des Salzes mit verdünnter Schwefelsäure entweichen annähernd 2 Atome Stickstoff.

	Berechnet für N ₂	Gefunden
N	2.85	2.76 pCt.

Da das Safranin, welches für sich einsäurig ist, durch Einführung einer Diazogruppe zweisäurig wird, so kann man daraus schliessen, dass die salzbildende, starkbasische Gruppe des Safranins hier ebenso wenig angegriffen wird, wie bei der Acetylierung. Diese Gruppe,

welche sich weder acetyliret, noch diazotiret lässt, kann aber offenbar keine Amidogruppe sein. Interessant ist es, dass die Salze dieser zweisäurigen Diazoverbindung des Safranins die blaue Farbe zeigen, welche auch den zweisäurigen (labilen) Salzen des Safranins selbst zukommt. Es führte mich dieser Umstand zur Darstellung des zweimal diazotirten Safranins, welches ich zwar nicht isoliren konnte, an dessen Existenz aber kaum zu zweifeln ist. — Löst man Safranin in concentrirter Schwefelsäure, so entsteht die grüne Lösung des vermuthlich dreisäurigen Salzes. Wird diese Lösung mit so viel Wasser versetzt, dass die grüne Farbe eben beginnt in eine blaugraue umzuschlagen, darauf mit Eis gekühlt und vorsichtig eine möglichst concentrirte Lösung von Natriumnitrit im Ueberschuss zugesetzt, so behält die Flüssigkeit nach dem Verdünnen ihre grüne Farbe bei. Der grüne Körper besitzt alle Eigenschaften einer Diazoverbindung, und es unterliegt keinem Zweifel, dass hier die zweite Amidogruppe des Safranins in Reaction gezogen ist. Die Unbeständigkeit der Substanz verhinderte eine genauere Untersuchung.

Da die zweisäurige Diazoverbindung blaue Lösungen bildet, also dem unbeständigen blauen Salz entspricht, so ist es wohl anzunehmen, dass die vorliegende grüne Diazoverbindung dem grünen, dreisäurigen Safraninsalz entspricht. Wurde der blaue Diazokörper mit Wasser aufgeköcht, so entstand ein grauvioletter, noch basischer Farbstoff, dessen Chlorhydrat in Wasser löslich, daraus durch Salzsäure gefällt wird. Durch Zersetzung des Diazokörpers mit Alkohol entsteht ein fuchsinrother Farbstoff. Beide Körper habe ich nicht im, für die Analyse genügend reinen Zustande in Händen gehabt.

Der grüne Diazokörper gab Zersetzungsprodukte, welche keinen Farbstoffcharakter mehr zeigten.

Diäthylsafranin.

Oxydirt man das aus Nitrosodiäthylanilin dargestellte Diäthylparaphenylendiamin bei Gegenwart von 2 Molekülen Anilin, so entsteht ein fuchsinrother Farbstoff, dessen Chlorhydrat in schönen, grünschillernden Nadeln krystallisirt. Das Platinsalz, welches gleichfalls grüne Nadeln bildet, zeigte bei 100° getrocknet die Zusammensetzung $(C_{18}H_{14}N_4(C_2H_5)_2HCl)_2PtCl_4$.

	Berechnet	Gefunden
Pt	18.00	17.86 pCt.

Oxydirt man in derselben Weise ein Gemenge von 1 Molekül Paraphenylendiamin mit 1 Molekül Diäthylanilin und 1 Molekül Anilin, so entsteht ein Körper, welcher in der Farbnuance dem obigen sehr ähnlich, mit demselben jedoch nicht identisch, sondern nur isomer ist.

Letzteres ergibt sich aus der viel grösseren Löslichkeit des Chlorhydrats, namentlich in salzsäurehaltigem Wasser.

Das Platinsalz, welches dem vorigen ähnlich ist, bestätigte die Formel $(C_{17}H_{25}N_4Cl)PtCl_4$.

	Berechnet	Gefunden
Pt	18.00	18.30 pCt.

Essigsäureanhydrid wirkt auf die beiden isomeren Diäthylsafranine, von denen ich das erste mit α , das zweite mit β bezeichnen will, sehr ähnlich ein.

Die mit Natriumacetat gemischten Chlorhydrate gingen in violette Körper über, welche ein nur geringes Färbvermögen besaßen und in alkoholischer Lösung (im Gegensatz zur Ursubstanz) nicht fluorescirten.

Das Chlorhydrat des noch basischen Acetylderivats der α -Modification ist in Wasser leicht löslich und wird daraus durch Kochsalz, in Gestalt braunschillernder Nadeln, abgeschieden. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird es in Essigsäure und Diäthylsafranin gespalten, welches letzteres leicht an der Fluorescenz der mit Alkohol versetzten Lösung zu erkennen ist.

Die Zusammensetzung des Platinsalzes bestätigte die Vermuthung, dass hier nur eine Acetylgruppe eingetreten war.

	Ber. für $(C_{18}H_{13}(C_2H_5)_2N_4 \cdot C_2H_3O \cdot HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt	16.63	16.61 pCt.

Die β -Modification verhielt sich der vorigen ganz ähnlich. — Wurde die salzsäurehaltige Lösung des α -Diäthylsafranins mit Natriumnitrit versetzt, so färbte sich dieselbe grünlichblau. Der entstandene Körper zeigt die Eigenschaften einer Diazoverbindung. Platinchlorid bildet ein in hübschen, fast schwarzen Nadeln krystallisirendes Platinsalz, dessen Analyse zu der Formel



führte.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Pt	25.82	25.53	25.42 pCt.

Der Körper entspricht somit dem obigen blauen Diazosafranin und hat wie dieses einen zweisäurigen Charakter angenommen. Das β -Diäthylsafranin zeigt fast genau dieselben Erscheinungen, obwohl hier der Diazogruppe eine andere Stellung zukommen muss. Das kupferschillernde Platinsalz ergab 25.90 Pt anstatt 25.82.

Wie zu erwarten, liess sich aus keinem der beiden Diäthylsafranine eine grüne Diazoverbindung erhalten, obwohl beide mit Schwefelsäure grüne Salze bilden.

Es ist dadurch bewiesen, dass bei Bildung dieses grünen Diazo-körpers beide Amidogruppen beteiligt sind, denn sonst würde das Besetzen der einen oder anderen dieser Gruppen die Bildung derselben nicht verhindern.

Tetraäthylsafranin.

Oxydirt man ein Gemenge gleicher Moleküle Diäthylparaphenylen-diamin, Diäthylanilin und Anilin, so entsteht ein Farbstoff, der sich von dem vorigen durch eine viel violetttere Nuance auszeichnet. Noch reiner erhält man denselben, wenn man, wie Bindschedler bei Darstellung des entsprechenden Methylderivats gethan hat, das grüne Oxydationsprodukt aus den erstgenannten Basen (vergl. weiter unten) unter Zusatz von etwas Bichromat in wässriger Lösung mit salzsaurem Anilin erhitzt.

Der Farbstoff bildet ein sehr leicht lösliches Chlorhydrat, dagegen ein schwieriger lösliches, sehr schön krystallisirendes Chlorzinkdoppelsalz. Letzteres bildet goldglänzende grössere Blättchen. Auf Wolle und Seide erzeugt der Farbstoff eine violette Nuance, auf letzterer mit schöner Fluorescenz. Für die technische Verwendung ist der Körper zu wenig lichtecht.

Das Platinsalz bestätigte die Zusammensetzung:

		Gefunden	
Berechnet		I.	II.
	$(C_{18}H_{13}(C_2H_5)_4N_4Cl)_2PtCl_4$		
Pt	16.25	16.21	16.30 pCt.

Das Tetraäthylsafranin wird weder von salpetriger Säure noch durch Essigsäureanhydrid angegriffen, ein Beweis, dass hier alle angriffsfähigen Gruppen besetzt sind. Trotzdem hat es nichts von seinem starken Basencharakter verloren: Gegen concentrirte Säure zeigt es noch die charakteristischen Safraninreaktionen.

Alle durch Alkoholreste substituirten Safranine, ebenso die Aethyl-derivate zeigen ferner die Eigenschaft wie das Safranin selbst, bei der Reduktion sehr leicht oxydirbare, der Indigküpe analoge Leukokörper zu bilden.

Zwischenprodukte der Safraninbildung.

Wie schon oben bemerkt, sind die Safranine das Produkt einer zweiten Reaktionsphase. Bewirkt man die Oxydation in der Kälte, so entstehen meist blau- oder grünesfärbte Körper, welche sehr veränderlicher Natur sind, und sich beim Erwärmen unter Bildung von Safranin zersetzen.

Ein offenbar zu dieser Klasse gehöriger, ziemlich beständiger Körper ist das Toluylenblau von Witt¹⁾. Dasselbe enthält nach

¹⁾ Diese Berichte XII, 931.

den Untersuchungen dieses Chemikers zwei Wasserstoffatome mehr als das dazu gehörige Safranin, das Tolnylenroth.

Ebenso stellt Bindschedler ¹⁾ einen ziemlich beständigen grünen Körper durch Oxydation eines Gemenges von Dimethylparaphenyldiamin mit Dimethylanilin dar. Der Umstand, dass letztere Basen für sich kein Safranin bilden können, trägt augenscheinlich zur Beständigkeit des Körpers bei. Nach Bindschedler entsteht der Körper aus 2 Molekülen Dimethylanilin und 1 Molekül des Diamins.

Die Substanz bildet ein sehr schön krystallisirendes, ebenfalls schon von Bindschedler beschriebenes Chlorzinkdoppelsalz, welches sich in reinem Wasser leicht mit grüner Farbe löst. Diese Farbe wird durch Alkalien in ein schönes Blau, durch Säure in ein schmutziges Violett umgeändert. Erhitzt man die saure Lösung, so wird sie unter starker Chinonbildung entfärbt.

Versetzt man die Lösung des Zinkdoppelsalzes mit Jodkaliumlösung, so scheiden sich prachtvoll grüne Nadeln eines Jodürs ab. Dasselbe ist ziemlich leicht in reinem Wasser löslich, schwer löslich in Jodkaliumlösung. Es wurde deshalb durch Lösen in Wasser und Fällen mit Jodkaliumlösung gereinigt, schliesslich mit möglichst wenig Wasser, dann mit Aetherweingeist und zuletzt mit Aether gewaschen.

Die lufttrockne Substanz konnte bei 100° ohne Zersetzung getrocknet werden, während die feuchte sich unter Chinonbildung zersetzt.

Die Analyse zeigt, dass hier, entgegen der Bindschedler'schen Ansicht, gleiche Moleküle Dimethylanilin und Dimethylphenyldiamin in Reaktion getreten waren.

Das Jodid zeigte die Zusammensetzung: $C_{16}H_{20}N_2J$.

	Berechnet	Gefunden				pCt.
		I.	II.	III.	IV.	
C	50.39	50.00	—	—	—	
H	5.25	5.27	—	—	—	„
N	11.02	—	11.66	—	—	„
J	33.33	—	—	33.79	33.37	„

Das Platinsalz entsprach der Formel: $C_{16}H_{21}Cl_2PtCl_4$.

	Berechnet	Gefunden.
Pt	29.62	29.37 pCt.

Die Base war somit gegen Platinchlorid zweisäurig, gegen Jodwasserstoff nur einsäurig.

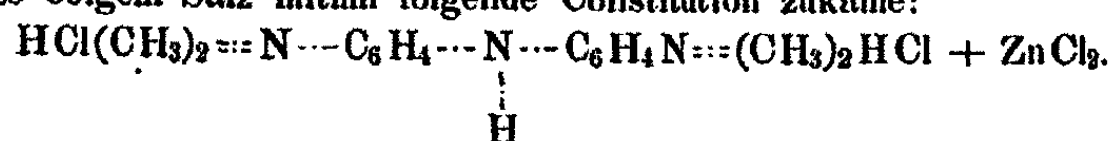
Reducirende Agentien führen den Körper in eine Leukobase über. Zur Darstellung derselben wurde das grüne Zinkdoppelsalz in stark saure Zinnchlorürlösung eingetragen, so lange es sich unter sofortiger Entfärbung löste. Wurde die Lösung durch Schwefelwasserstoff ent-

¹⁾ Diese Berichte XIII. 207.

zinn und eingedampft, so schossen farblose, lange Nadeln eines Zinkdoppelsalzes an, welche durch Umkrystallisiren unter Zusatz von etwas Chlorzink gereinigt wurden. Die Analyse dieses Salzes führte zu der Formel:

	Berechnet	C ₁₆ H ₂₃ N ₃ Cl ₂ + ZnCl ₂ .				
		Gefunden				
		I.	II.	III.	IV.	
C	41.38	41.55	—	—	—	pCt.
H	4.96	5.40	—	—	—	»
N	9.05	—	9.70	—	—	»
Cl	30.60	—	—	31.04	—	»
Zn	14.00	—	—	—	13.61	»

Die Entstehung des Körpers lässt vermuthen, dass die ihm zu Grunde liegende Base ein Tetramethyldiamidodiphenylamin sei, und dass obigem Salz mithin folgende Constitution zukäme:

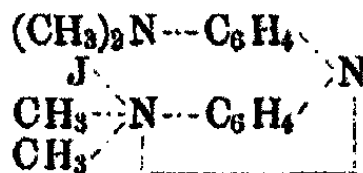


Träfe diese Voraussetzung zu, so müsste das blaue Oxydationsprodukt aus Anilin und Paraphenylendiamin bei der Reduktion in Diamidodiphenylamin übergehen. Es wurde deshalb eine eiskalte Lösung des Basengemisches mit chromsaurem Kali oxydirt, dann mit einem Ueberschuss von Zinkstaub versetzt und unter allmählichem Zusatz von Salzsäure bis zur Entfärbung erwärmt. Wurde die filtrirte und etwas durch Eindampfen concentrirte Lösung mit Schwefelsäure versetzt, so krystallisirte das sehr charakteristische Sulfat des Diamidodiphenylamins heraus.

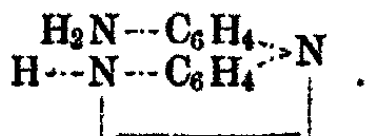
Die aus dem mehrfach umkrystallisirten Salz abgeschiedene Base schmolz bei 158° und zeigte überhaupt alle Eigenschaften des früher von mir beschriebenen Diamidodiphenylamins.

Danach unterliegt es wohl keinem Zweifel, dass die Leukobase des grünen Körpers ein Tetramethyldiamidodiphenylamin ist. Durch Oxydation wird es wieder in den grünen Körper übergeführt. Dieser enthält zwei Wasserstoffatome weniger und gehört offenbar zu den Imidkörpern. Durch Oxydation des Diamidodiphenylamins entsteht ein blauer Körper, welcher offenbar dem grünen analog ist. Jodkalium bewirkt in der Lösung desselben ebenfalls die Abscheidung eines sehr schön krystallisirenden Jodhydrats, welches sich jedoch sehr schnell zersetzt. Es liegt nun sehr nahe, dass hier den beiden Amidgruppen je ein Wasserstoffatom entzogen wird, und die beiden Imidgruppen in eine chinonartige Bindung treten. Es ist nun nicht anzunehmen, dass bei dem Tetramethyldiamidodiphenylamin dieser Wasserstoff den Methylgruppen entzogen wird, ich glaube vielmehr, dass das grüne Jodid ein Jodmethylat ist, wie ja überhaupt die meisten grünen Farbstoffe Am-

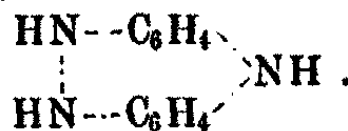
moniumgruppen enthalten. Der Umstand jedoch, dass das Jodid nur ein Jodatome enthält, macht es unwahrscheinlich, dass beide Amidgruppen in Angriff genommen wären. Ich glaube vielmehr annehmen zu müssen, dass dem Körper folgende Constitution zukommt:



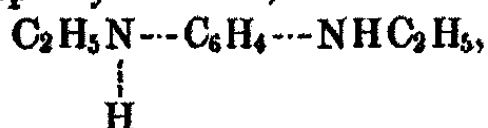
Das Produkt aus Diamidodiphenylamin wäre alsdann:



Käme letzterem Körper die Constitution

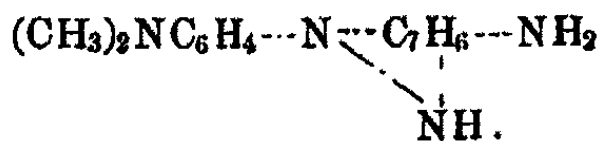


zu, so müsste der erstere noch ein zweites Jodatome oder doch ein Hydroxyl an einer Methylgruppe tragen, denn da das andere Stickstoffatom nur einen ersetzbaren Wasserstoff besitzt, wären die beiden Methylgruppen an demselben nur durch Annahme einer zweiten Ammoniumgruppe erklärlich, welche dem Körper auf jeden Fall einen zweibasischen Charakter verleihen würde. Die Thatsache, dass das symmetrische Diäthylphenylendiamin,



keinen derartigen Körper bildet, zeigt ferner, dass der beide Kerne bindende Stickstoff keinen ersetzbaren Wasserstoff trägt.

Offenbar sind diese Körper dem Toluylenblau von Witt analog, welchem demnach folgende Constitutionsformel zukäme:



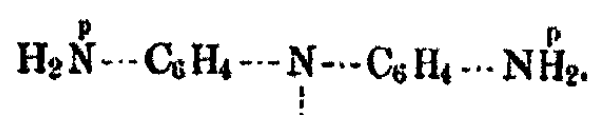
Der grüne Körper geht beim Erhitzen mit salzsaurer Anilinlösung, offenbar unter Reduktion eines Theiles, in das Bindschedler'sche Tetramethylsafranin über.

Ob der blaue Körper, welcher durch Oxydation von 1 Mol. Paraphenylendiamin mit 2 Mol. Anilin entsteht, dem Oxydationsprodukte des Diamidodiphenylamins identisch ist, oder ob sich hier sogleich 2 Anilinreste anlagern, wage ich nicht zu entscheiden. Ersterer gab, soweit ich ihn von der Mutterlauge zu trennen vermochte, beim Erhitzen stets Safranin, das Produkt aus Diamidodiphenylamin jedoch erst auf Zusatz von Anilinsalzen. Beide Produkte sind einander sehr ähnlich, und es ist wohl möglich, dass hier der oben beschriebene

Körper eine Verbindung mit Anilin eingeht, wie dieses die Chinone und die Nitrosokörper thun. Bei der Reduktion giebt das letztere Produkt Diamidodiphenylamin, auch wenn ein Ueberschuss von Anilin angewandt wurde.

Theorie der Safraninfarbstoffe.

Aus den vorliegenden Thatsachen geht hervor, dass in den Safraninfarbstoffen zwei amidirte Reste durch ein Stickstoffatom verkettet sind, und dass letzteres zu den beiden Amidgruppen in der Parastellung steht. Das einfachste Safranin enthält mithin die Gruppe:



den Rest des Paradiamidodiphenylamins. Dass die bindende Stickstoffgruppe keinen vertretbaren Wasserstoff mehr enthält, geht aus dem Umstande hervor, dass die Base $\text{C}_2\text{H}_5\text{HN---C}_6\text{H}_4\text{---NHC}_2\text{H}_5$ zur Safraninbildung ungeeignet ist. Das vierte Stickstoffatom scheint ebenfalls an keinen ersetzbaren Wasserstoff gebunden zu sein, denn Diamidodiphenylamin giebt weder mit Di- noch mit Monomethylanilin einen Safraninfarbstoff, ebenso wenig Paraphenylendiamin mit 2 Mol. dieser Basen. Ausser den beiden Amidgruppen enthält nun das Safranin eine sehr stark basische, den Ammoniumgruppen analoge Gruppe.

Dieselbe kann weder acetylirt werden, noch wird sie von salpetriger Säure angegriffen.

Diese Gruppe kann nur aus einem oder aus beiden letzterwähnten Stickstoffatomen gebildet sein. Die Bildung des leicht oxydirbaren Leukokörpers lässt nun ziemlich sicher vermuthen, dass diese beiden Stickstoffatome unter einander verbunden sind und dass bei der Reduktion eine Wasserstoffaddition an den gelösten Bindestellen stattfindet.

Es fragt sich nun weiter, in welcher Weise der dritte Benzolrest mit dem Molekül vereinigt ist. Er könnte, wie die beiden anderen, an demselben Stickstoff angelagert sein, andererseits wäre auch eine blosse Stickstoffverkettung möglich.

Letztere Annahme wird aber durch die grosse Beständigkeit des Safranins gegen Reduktionsmittel unwahrscheinlich gemacht.

Eine Bindung zweier Stickstoffatome wird erfahrungsgemäss bei der Reduktion gelöst; nach Analogie der Azokörper würde das Molekül zerfallen und Diamidodiphenylamin und Anilin würden hier die wahrscheinlichen Spaltungsprodukte sein.

Das Safranin wird jedoch zunächst nur in den obigen Leukokörper übergeführt, erst bei längerem Kochen mit Zinn und Salzsäure erleidet es Zersetzung.

lichkeit mit Anilinschwarz, und zwar mit dem niedriger oxydirten (dem sogenannten Emeraldin) zeigt. Ich habe diese Thatsache bis jetzt noch nicht eingehend genug verfolgt, um die Identität beider Körper bestimmt behaupten zu können, hoffe jedoch bei Gelegenheit auf diese Versuche zurück zu kommen.

88. Oscar Jacobsen: Notiz über die Phosphorescenz des Schwefels.

(Eingegangen am 19. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im letzten Heft dieser Berichte wurden von K. Heumann Beobachtungen über die Phosphorescenz des in niedriger Temperatur sich oxydirenden Schwefels mitgeteilt. Auch ich hatte vor einiger Zeit einen Schüler veranlasst, die bei dieser Art der Verbrennung sich bildenden Produkte näher zu untersuchen, da der dabei auftretende eigenthümliche Geruch die Entstehung einer noch unbekanntes niedrigen Oxydationsstufe des Schwefels anzudeuten schien. Es wurde indess, wie von Heumann, ausser der schwefligen Säure kein fassbares Oxydationsprodukt erhalten. Ueberrascht wurde ich hingegen durch die von Heumann ausgesprochene Meinung, dass die Phosphorescenzerscheinung selber, die ich für eine ganz allgemein bekannte gehalten hatte, bisher stets übersehen worden sei. Eine Durchsicht der betreffenden chemischen Litteratur zeigte mir, dass in der That in den meisten neueren Lehrbüchern die Phosphorescenz des Schwefels keine Erwähnung findet. Dass sie aber keineswegs überall mit Stillschweigen übergangen wird, mögen die folgenden Citate beweisen, die sich vermuthlich noch sehr wesentlich würden vermehren lassen: Gren. Handb. d. Chem. II. Aufl. 1, S. 353. — Hermbstädt. Experimentalchemie II. Aufl. 1, S. 339. — Berzelius, Lehrb. d. Chemie IV. Aufl. 1, S. 211. — Schützenberger, Traité de Chim. 1, p. 425. — Mulder, Journ. pr. Chem. 91, S. 112. — Joubert, Compt. rend. 78, p. 1853. (Daraus im Jahresber. 1874, S. 147. — Naturforscher 1874, S. 408. — Dictionn. de Chim. 2, p. 1601.)

Im täglichen Leben wurde früher die Phosphorescenzflamme des Schwefels besonders häufig und sehr schön an den jetzt fast ganz ausser Gebrauch gekommenen einfachen Schwefelhölzern wahrgenommen, wenn man diese zum Trocknen in eine etwas zu heisse Ofennische gelegt hatte.

89. K. Heumann und P. Köchlin: Zur Kenntniss des Pyrosulfurylchlorids.

(Eingegangen am 21. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Dampfdichte des Pyrosulfurylchlorids ist schon mehrfach, aber mit sehr verschiedenen Resultaten bestimmt worden. Rose¹⁾ fand 4.3 bis 4.5, Rosenstiehl²⁾ 3.7 und 5.6 (bei 202°) und Lieben bemerkte hierzu, dass die Formel $S_2O_5Cl_2$ nicht mit diesen Zahlen übereinstimme, und vielleicht Dissociation in Schwefelsäureanhydrid und Sulfurylchlorid stattfinde.

Ogier³⁾, welcher dieses Thema neuerdings aufnahm, konnte indess weder aus Schwefelsäureanhydrid und Sulfurylchlorid, noch aus anderen vielleicht bei einer Dissociation des Pyrosulfurylchlorids zu erwartenden Produkten letzteres synthetisch darstellen und folgerte daher, dass dasselbe ohne Dissociation oder Zersetzung, also normal verdampfe. Da er indess bei einer Reihe von Dampfdichtebestimmungen niemals die der Theorie entsprechende Dichte 7.42, sondern nur 3.3 bis 3.8 fand, so schloss er daraus, dass Pyrosulfurylchlorid im normalen Dampfzustand nur die Hälfte der Dichte besitze, welche die jenem Körper seither beigelegte Formel $S_2O_5Cl_2$ erfordert.

Um die Richtigkeit dieser höchst auffallenden Versuchsergebnisse zu prüfen, haben wir (schon im vergangenen Herbst) verschiedene Dampfdichtebestimmungen ausgeführt, welche indess mit denjenigen Ogier's nicht übereinstimmen.

Zunächst hatte Ogier die Möglichkeit einer Dissociation des Pyrosulfurylchlorids in Chlor und die von Rose⁴⁾ beschriebene Verbindung S_2O_5 nicht in Betracht gezogen, und so versuchten wir, nachdem es uns ebenfalls nicht gelungen war, Pyrosulfurylchlorid durch Vereinigung von Sulfurylchlorid und Schwefeltrioxyd darzustellen, die Synthese aus Chlor und dem gemeinsamen Anhydrid der Schwefel- und schwefligen Säure zu bewerkstelligen.

Trotzdem genau nach Rose's Angaben verfahren wurde, konnten wir nicht die geringste Einwirkung des Schwefeldioxyds auf Schwefelsäureanhydrid beobachten, und es gelang auch nicht einen Tropfen der von Rose allerdings auch nur in sehr geringer Menge erhaltenen Flüssigkeit, welche die Formel S_2O_5 besitzen soll, zu isoliren. Auch als ein Gemenge von trockenem Chlorgas und Schwefeldioxyd zu auf 0° abgekühltem Schwefelsäureanhydrid geleitet wurde, blieben die Gase

¹⁾ Pogg. Ann. 44, 291.

²⁾ Compt. rend. 53, 658.

³⁾ Compt. rend. 94, 217.

⁴⁾ Pogg. Ann. 39, 173.

unabsorbirt und eine Synthese des Pyrosulfurylchlorids konnte somit auch auf diesem Wege nicht bewirkt werden.

Zur Darstellung des Pyrosulfurylchlorids, welches zu Dampfdichtebestimmungen dienen sollte, benutzten wir die Methoden von Michaelis (SO_3 und PCl_5) und Rose ($\text{SO}_3 + \text{S}_2\text{Cl}_4$), erhielten aber bei Anwendung der ersteren, trotz vielfachen Fraktionirens, kein absolut phosphorfrees Produkt. Das nach der zweiten Methode dargestellte, durch Fraktionirung gereinigte Produkt kochte bei $145\text{--}147^\circ$ und erwies sich bei der Analyse als rein.

0.9230 g Pyrosulfurylchlorid wurden im Glaskügelchen unter Wasser zersetzt. Die eine Hälfte der auf 500 ccm verdünnten Flüssigkeit wurde mit Silbernitrat, die andere mit Chlorbaryum gefüllt.

	Theorie für $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$	Gefunden
S	29.77	29.77 pCt.
Cl	33.02	32.74 >

Die Dampfdichtebestimmungen wurden mit dem ganz frisch destillirten Material nach der V. Meyer'schen Luftverdrängungsmethode unter möglichster Vermeidung der Berührung der Substanz mit feuchter Luft ausgeführt. (Das Quecksilberverdrängungsverfahren konnte nicht angewandt werden, da das Metall angegriffen wird.) Die genannte Methode bietet neben ihren sonstigen bekannten Vorzügen für die vorliegende Untersuchung den besonderen Vortheil, dass sich ein normales Verdampfen der Substanz durch rasch beendeten, gleichmässigen Luftaustritt aus dem Apparat dokumentirt, während bei allmählicher Dissociation oder Zersetzung längere Zeit hindurch vereinzelte Luftbasen sich entwickeln.

Bei der Bestimmung im Anilindampf (184°) entwickelte sich in kaum einer halben Minute fast die ganze überhaupt austretende Luftmenge, dann aber, als wir den Versuch schon fast als beendet ansahen, kamen noch während einer Viertelstunde in grossen Zeitintervallen einzelne Blasen. Eine scharfe Grenze zwischen der ersten Entwicklung und der nachträglichen Luftverdrängung war jedoch nicht gut fest zu halten. Dass die Luft im Apparat vor Beginn des Versuches vollkommen stabiles Volumen angenommen hatte, und selbst nach längerer Zeit das Wasser in der Luftaustrittsröhre noch denselben Stand einnahm, braucht kaum besonders erwähnt zu werden.

Versuch I. Im Anilindampf. 184° .¹⁾

0.0812 g Substanz gaben 12.35 ccm Volum.

$B = 724$ mm; $t^Q = 23.5^\circ$; $t^W = 18^\circ$.

$D = 5.84$.

¹⁾ t^Q = Temp. des Quecksilbers im Barometer.

t^W = Temp. des über Wasser gemessenen Luftvolums.

Versuch II. Im Naphtalindampf. 212°.
 0.0701 g Substanz gaben 13.05 ccm Vol.; $t^q = 24^\circ$; $t^w = 18^\circ$. $B = 724$ mm.
 $D = 4.77$.

Bei Versuch II dauerte der Luftaustritt im Ganzen 25 Minuten, was auf fortschreitende Zersetzung hindeutet.

Versuch III. Im Schwefeldampf 442°.

a) 0.0754 g Substanz gaben 25.55 ccm Volum.
 $B = 725.3$; $t^q = 20.5$; $t^w = 18^\circ$.
 $D = 2.58$.

b) 0.0744 g Substanz lieferten 25.95 ccm Volum.
 $B = 722.5$; $t^q = 24.5$; $t^w = 18.5^\circ$.
 $D = 2.55$.

Die beiden letzten Versuche waren jeweilen in etwa 30 Sekunden beendigt, ein Beweis, dass bei der sehr hohen Temperatur die völlige Zersetzung der Substanz sehr rasch erfolgte.

Diese Bestimmungen zeigen, dass der Dampf des Pyrosulfurylchlorids nicht zwischen 160 bis 442° constant die Hälfte der normalen Dichte zeigt, wie Ogier gefunden zu haben glaubt, sondern dass die Dichte bei nicht zu weit über dem Siedepunkt liegenden Temperaturen der normalen Grösse 7.42, welche die Formel $S_2O_5Cl_2$ verlangt, nahe kommt.

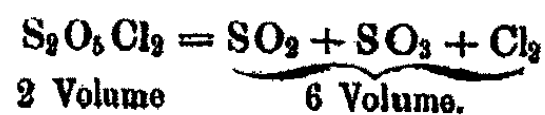
Hr. Konowaloff¹⁾ gab neuerdings an, bei Anwendung eines aus Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelsäureanhydrid dargestellten Pyrosulfurylchlorids noch höhere, der Theorie entsprechende Zahlen erhalten zu haben; ein etwaiger Gehalt des von uns benutzten Pyrosulfurylchlorids an Chlorsulfonsäure kann jedoch nicht die Ursache der von uns gefundenen niedrigeren Dichten sein, weil — wie die folgende Abhandlung zeigt — Pyrosulfurylchlorid, welches unmittelbar vor der Dampfdichtebestimmung über Phosphorpentoxyd fraktioniert wurde und also keine Chlorsulfosäure enthalten konnte, nicht höhere Zahlen ergab.

Bei Anwendung stärkerer Hitze macht sich die Zersetzung des Pyrosulfurylchlorids in bedeutenderem Maasse geltend; aber wenn auch vorübergehend Zahlen erhalten werden können, welche der Hälfte der normalen Dampfdichte entsprechen, so wird man sie nur auffassen dürfen als bedingt durch Zwischenstufen der fortschreitenden Zersetzung.

Bei der Temperatur des siedenden Schwefels (442°) erscheint das Molekül des Pyrosulfurylchlorids völlig gespalten, denn die hier gefundene Dampfdichte beträgt $\frac{1}{3}$ der normalen und entspricht also vollkommen der von Rose bei höherer Temperatur beobachteten Zer-

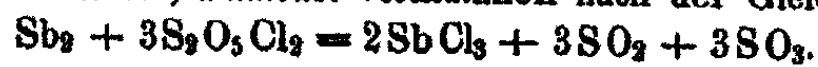
¹⁾ Compt. rend. 45, 1284.

setzung des Pyrosulfurylchlorids in Chlor, Schwefeldioxyd und Schwefelsäureanhydrid, denn



Die Reaktionen des Pyrosulfurylchlorids sind noch wenig untersucht worden. Mit Ammoniak zusammengebracht liefert es nach Rose eine weisse krystallinische Masse, deren wässrige Lösung gleiche Theile Salmiak und pyrosulfaminsaures Ammonium enthält; nach Rosenstiehl bildet es mit Chromaten Chromylchlorid und mit Natriumacetat Acetylchlorid, und Armstrong und Pike erhielten bei Einwirkung von Pyrosulfurylchlorid auf aromatische Kohlenwasserstoffe Sulfosäuren, Sulfochloride und Sulfone. — Die nahen Beziehungen des Pyrosulfurylchlorids zu Sulfurylchlorid und Chlorsulfonsäure liessen auch anderen Reagentien gegenüber ein ähnliches Verhalten erwarten.

Auf Antimon wirkt das Dischwefelsäurechlorid unter Selbsterhitzung lebhaft ein, zunächst vermuthlich nach der Gleichung:



Zu 24 g gepulvertem Antimon wurden jener Gleichung entsprechend 34.5 g Pyrosulfurylchlorid tropfenweise zugefügt und zur Beendigung der Reaktion das Produkt noch am Rückflusskühler erwärmt.

Es entwichen Ströme von Schwefeldioxyd, aber auch die Bildung von Schwefelsäureanhydrid wurde beobachtet. Bei der Destillation konnten 26 g Antimontrichlorid (statt 45 g) erhalten werden, welches durch seinen Schmelzpunkt (72°) und Siedepunkt (210°), sowie durch die Reaktion mit Wasser identificirt wurde. In der Retorte aber blieben etwa 20 g weissen, nichtflüchtigen Antimonulfates zurück, welches als secundäres Produkt durch Einwirkung des gebildeten Schwefelsäureanhydrids auf Antimon oder Antimontrichlorid zu betrachten ist.

Beim Erhitzen von Pyrosulfurylchlorid mit Schwefelblumen destillirte Chlorschwefel, und auf rothen Phosphor reagirte es äusserst lebhaft unter Bildung von Phosphortrichlorid. Auch auf Metalle, z. B. Eisen, Kupfer, Zink u. s. w. wirkt das Dischwefelsäurechlorid (theils unter Selbsterwärmung) unter Entwicklung von Schwefelgas chlorirend ein.

Wie frühere Versuche gezeigt hatten, vermag Chlorsulfonsäure aromatische Sulfosäuren oder deren Salze in Sulfochloride zu überführen, und ebenso liess sich auch mit Hilfe des Pyrosulfurylchlorids diese Reaktion herbeiführen, doch musste, um ein gleichmässiges Durchtränken des Salzes zu erzielen, ein Ueberschuss an Pyrosulfurylchlorid angewandt werden. Dabei zeigte es sich jedoch, dass alsbald Disulfochloride gebildet werden.

20 g getrocknetes benzolsulfosaures Natrium wurden mit 40 g Pyrosulfurylchlorid kurze Zeit am Rückflusskühler erhitzt, worauf durch Zusatz von Wasser und Ausschütteln mit Aether 21 g (statt 30) Metabenzoldisulfochlorid erhalten wurde, dessen Amid, durch Behandlung mit concentrirtem Ammoniak und Umkrystallisierung in reinem Zustand gewonnen, den Schmelzpunkt 227° zeigte.

Ganz analog erhielten wir aus 20 g paratoluolsulfosaurem Natrium 24 g (statt 29) aus Aether krystallisirtes Paratoluoldisulfochlorid, dessen Amid dargestellt und durch den Schmelzpunkt 184° identificirt wurde.

Das Pyrosulfurylchlorid vermag also wie die Chlorsulfonsäure nicht nur das Chlor ohne Ersatz an Metalle und Metalloide abzutreten, sondern auch durch Austausch von Hydroxylgruppen gegen sein Chlor Säurechloride zu bilden, wobei dann gleichzeitig auch die sulfrende Wirkung mit zur Geltung kommt.

Zürich, chem. techn. Laborat. des Polytechnikums.

90. G. Billitz und K. Heumann: Neue Bildungsweisen des Pyrosulfurylchlorids und der Chlorsulfonsäure.

(Eingegangen am 21. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Bildung der Pyroschwefelsäure durch Einwirkung von Phosphorperoxyd auf Schwefelsäure veranlasste uns zu dem Versuche, das Chlorid der Pyroschwefelsäure aus dem ersten Chlorid der Schwefelsäure, der Chlorsulfosäure, mit Hilfe von Phosphorperoxyd als wasserentziehendem Mittel darzustellen.

Um eine durchgreifende Einwirkung zu erzielen, verwendeten wir einen Ueberschuss von Phosphorperoxyd und erwärmten 140 g Chlorsulfosäure mit 130 g Phosphorperoxyd am Rückflusskühler. Nachdem die von Salzsäure- und Schwefligsäureentwicklung begleitete Reaktion beendet war, wurde abdestillirt und 121 g einer bei $135-150^{\circ}$ übergehenden Flüssigkeit erhalten. Dieselbe sinkt in Wasser in Form von Oeltropfen unter und löst sich erst nach längerer Zeit in demselben ruhig auf, während die Chlorsulfosäure sich mit dem Wasser unter heftigem Zischen momentan vereinigt.

Die Ausbeute des erhaltenen rohen Pyrosulfurylchlorids betrug 93 pCt. der theoretischen. Zum Zweck der Analyse wurde die Flüssigkeit unter Zusatz von Phosphorperoxyd, um etwa noch vorhandene Spuren von Chlorsulfosäure zu zersetzen, fraktionirt und ein bei $145-147^{\circ}$ ($B = 724$ mm) siedendes Produkt erhalten, welches folgende analytische Resultate ergab:

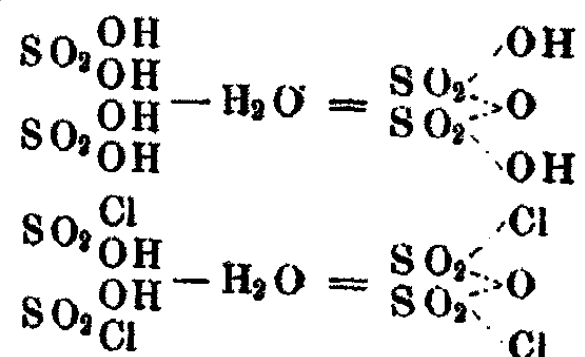
0.8266 g Substanz wurden im Glaskügelchen abgewogen, unter Wasser zersetzt und auf 500 ccm verdünnt. Die eine Hälfte wurde mit Silbernitrat, die andere mit Chlorbaryum gefällt.

0.4133 g Substanz ergaben 0.5512 g Chlorsilber, entsprechend 0.1363 g Chlor.

0.4133 g Substanz ergaben 0.9060 g Baryumsulfat, entsprechend 0.1245 g Schwefel.

	Gefunden	Theorie für $S_2O_5Cl_2$
S	30.12	29.77 pCt.
Cl	32.97	33.02 »

Die Bildung des Pyrosulfurylchlorids aus Chlorsulfosäure mittelst Phosphorpentoxyd steht somit ganz im Einklang mit der Bildung der Pyroschwefelsäure aus Schwefelsäure bei Einwirkung desselben wasserentziehenden Reagenses:



Das analysirte, ganz frisch über Phosphorpentoxyd abdestillirte Präparat wurde zu einer Dampfdichtebestimmung benutzt, da bekanntlich die seither publicirten Bestimmungen sehr differiren.

Wir bedienten uns der V. Meyer'schen Luftverdrängungsmethode und benutzten den Dampf des Anilins (184°) als Wärmequelle; der Apparat wurde zuvor mit trockener Luft gefüllt.

Wie bei den in vorstehender Mittheilung erwähnten Versuchen, so war auch hier der Luftaustritt anscheinend nach etwa $\frac{1}{2}$ Minute beendet, das erhaltene Volum 8.76 ccm ergibt $D = 5.89$. Doch begann ungefähr von hier an eine Zersetzung anzeigende, $\frac{1}{4}$ Stunde dauernde Entwicklung von weiteren 5 Luftblasen, bei deren Berücksichtigung das Volum 9.96 ccm und die Dichte zu 5.18 gefunden wird.

0.0585 g Substanz gaben 1) 8.76 ccm Volumen, 2) 9.96 ccm Volumen.

($B = 724$ mm. $t^a = 16.5^\circ$. $t^r = 17^\circ$.)

$D_1 = 5.89$

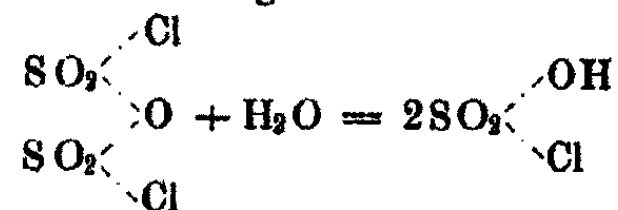
$D_2 = 5.18$.

Dieser Versuch bestätigt somit die in vorstehender Abhandlung erwähnte langsame Zersetzung des Pyrosulfurylchlorids während der Bestimmung seiner Dampfdichte.

Wie soeben nachgewiesen, entsteht Pyrosulfurylchlorid aus Chlorsulfosäure durch Wasserentziehung; aber auch die umgekehrte Reak-

tion, die Bildung der Chlorsulfosäure aus Pyrosulfurylchlorid durch Wasseraufnahme, ist uns gelungen. Wie schon Hr. P. Köchlin in seiner Dissertation vermuthet und auch neuerdings Hr. Konowaloff für möglich hält, zeigt Pyrosulfurylchlorid nach dem Verweilen an feuchter Luft einen Gehalt an Chlorsulfosäure, welcher die Dampfdichte herabzudrücken vermag.

Entsprechend der Gleichung:



wurden 40 g Pyrosulfurylchlorid mit 3 g Wasser erwärmt und das Produkt destillirt. Das Destillat ging zum grössten Theile zwischen 154—158° (B = 723 mm) über und zischte nunmehr mit Wasser sehr lebhaft. Einige selbst bei 280° nicht übergehende Tropfen verkohlten Papier, lösten sich ruhig in Wasser und bestanden der qualitativen Prüfung zufolge aus schwach chlorhaltiger Schwefelsäure. Die bei 154—158° übergegangene Flüssigkeit ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für	
		SO ₂ HCl	S ₂ O ₅ Cl ₂
S	27.69	27.46	29.77 pCt.
Cl	31.22	30.47	33.02 »

Hieraus ergibt sich, dass durch Zusatz von Wasser zu Pyrosulfurylchlorid in der That Chlorsulfosäure gebildet worden war, welcher jedoch noch etwas Pyrosulfurylchlorid anhing, das durch fraktionirte Destillation der naheliegenden Siedepunkte wegen, wie auch Konowaloff hervorhob, schwierig oder kaum zu trennen ist. Dass auch durch Berührung des Pyrosulfurylchlorids mit feuchter Luft Chlorsulfosäure gebildet wird, zeigte die Thatsache, dass reines Pyrosulfurylchlorid nach eintägigem Stehen im offenen Gefäss lebhaft bei Wasserzusatz zischte und dass bei der Destillation ein Theil der Flüssigkeit nun einen höheren Siedepunkt ergab; als Rückstand fand sich auch hier ein wenig Schwefelsäure.

Durch die hiermit nachgewiesene Bildung dieser Produkte des Pyrosulfurylchlorids mit feuchter Luft erklären sich z. Th. die so verschieden gefundenen Dampfdichten, erwähnen doch sogar Schützenberger und Rosenstiehl, dass das nach ihrer Methode dargestellte Pyrosulfurylchlorid mit Wasser lebhaft zischt, was nur durch die darin enthaltene Chlorsulfosäure erklärt werden kann.

Zürich, chem.-techn. Laboratorium des Polytechnikums.

91. Wladimir Pawlow: Ueber die Tetrinsäure.

[Vorläufige Mittheilung.]

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

Wie bereits bekannt, hat Demarçay aus Methylacetessigester und seinen Homologen eine ganze Reihe von Körpern erhalten, die mit der Tetrinsäure anfangen und deren Bildung und Constitution noch unauferklärt sind. Die unten beschriebene Reaction ist ihrer Einfachheit wegen hoffentlich berufen eine nähere Aufklärung des Ueberganges von Methylacetessigester $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot (\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ zur Tetrinsäure Demarçay's, sowie der Natur der letzteren zu gestatten.

Monobrommethylacetessigester, entstanden durch Einwirkung von Brom auf Methylacetessigester in Gegenwart von Wasser (nach Demarçay), wird sorgfältig durch Waschen mit Wasser von Bromwasserstoff befreit, mit CaCl_2 getrocknet und in zugeschmolzenen Röhren auf 100° im Verlaufe von 5—6 Stunden erhitzt. Schon nach einstündigem Erhitzen erstarrt die ganze Masse krystallinisch, doch ist es von Vortheil die Reaction weiter fortzusetzen, da die zwischen den Krystallen enthaltene Flüssigkeit, wie direkte Versuche es bewiesen haben, noch ferner Krystalle abzuscheiden vermag. Die krystallinische Masse, durch Absaugen und Pressen von der Mutterlauge befreit, stellt Tetrinsäure von grosser Reinheit vor. Von den bei dieser Reaction entstehenden Nebenprodukten sind vorläufig constatirt worden: Aethylbromid und Kohlensäure in beträchtlichen Mengen. Was die Ausbeute an Tetrinsäure anbelangt, so führe ich, in Ermangelung einer einfachen theoretischen Beziehung zwischen Methylacetessigester und Tetrinsäure, folgende durch die Praxis erhaltene Zahlen an: 15 g Methylacetessigester lieferten 7.8 g Säure, während Demarçay aus derselben Quantität nur 2.4 g Tetrinsäure von weit geringerer Reinheit erhielt. Die theoretisch grösstmögliche Ausbeute wäre 9.3 g; in diesem Falle betrüge die von mir erhaltene Ausbeute 83.8 pCt.

Die Vergleichung der von mir dargestellten Säure mit der nach Demarçay bereiteten Tetrinsäure ergab völlige Uebereinstimmung in Eigenschaften und Reactionen. Geprüft wurden: der Schmelzpunkt (189°), der Siedepunkt (262°), das Verhalten zu den Lösungsmitteln, wie kaltes und heisses Wasser, heisser Alkohol, Aether und Chloroform (unlöslich) und die Eisenchloridreaction (violette Färbung). Zur weiteren Identificirung der beiden Säuren wurde noch die Einwirkung von Phosphor-pentachlorid studirt: es entsteht ein Produkt, das mit dem nach Demarçay dargestellten ($\text{C}_4\text{H}_4\text{OCl}_2$) gleiche Siedepunkte (172 — 174°) und gleiche Farbenreaction mit concentrirter Schwefelsäure hat (violette Färbung, die mit Zusatz von Wasser verschwindet).

Ich behalte mir vor, sowohl die oben angeführte Reaktion und ihre Anwendbarkeit zur Darstellung der Homologe der Tetrinsäure, als auch die hierher bezüglichen Bromderivate des Aethylmethylketons, einem näheren Studium zu unterwerfen.

Universitätslaboratorium, St. Petersburg; Abtheilung des Herrn Prof.
A. Butlerow. Den 8./20. Februar 1883.

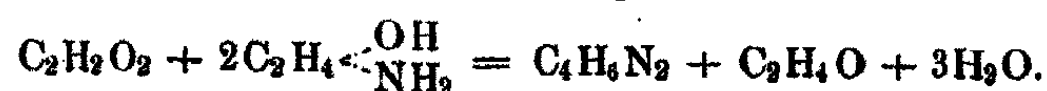
92. Br. Radziszewski: Ueber die Synthese der Oxalinbasen.
(Eingegangen am 24. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In meiner letzten Notiz über Glyoxalin und dessen Homologe (diese Berichte XV, 2706) erwähnte ich, es wäre höchst wahrscheinlich möglich, in gleicher Weise wie Goldschmidt aus Glyoxalin Methylglyoxalin, das sich nach Wallach's Untersuchungen mit dem Oxalmethylin identisch zeigte, erhalten hat, aus den Homologen des Glyoxalins, und ein solches ist in erster Linie, wie ich es schon bewiesen habe das Paraoxalmethylin, das Oxaläthylin zu erhalten. Aus den anderen Homologen wird man alsdann andere Oxaline erhalten können. Das Experiment hat diese Vermuthung vollkommen bestätigt. Ehe ich jedoch meine in dieser Richtung ausgeführten Untersuchungen in Kürze beschreibe, erlaube mir zu erwähnen, es wäre vielleicht passend, den Namen Glyoxalin für $C_3H_4N_2$ zu behalten, seine Homologe aber $C_4H_6N_2 =$ Glyoxaläthylin (anstatt Paraoxalmethylin); $C_5H_8N_2$ Glyoxalpropylin, weiterhin die Benennung Oxalin auch für die Derivate zu behalten und somit $C_3H_3(CH_3)N_2 =$ Oxalmethylin; $C_3H_3(C_2H_5)N_2 =$ Oxaläthylmethylin; $C_4H_5(CH_3)N_2 =$ Oxalmethyläthylin; $C_4H_5(C_2H_5)N_2 =$ Oxaläthyläthylin u. s. w. zu nennen.

I. Glyoxaläthylin (Paraoxalmethylin) = $C_4H_6N_2$.

Schon früher habe ich gezeigt, dass diese Verbindung alsdann entsteht, wenn man auf eine kalte wässerige Lösung von Glyoxal und Acetaldehyd Ammoniak einwirken lässt. Noch schneller und bequemer gelangt man in nachstehender Weise zum Ziele. Rohes, aus Paroaldehyd erhaltenes Glyoxal löst man in Wasser auf und setzt der Lösung in kleinen Mengen eine wässerige Aldehydammoniaklösung hinzu. Dabei erwärmt sich die Mischung sehr stark, so dass für gehörige Kühlung Sorge zu tragen ist. Bald darauf macht sich starker Aldehydgeruch bemerkbar, dem sich nach einiger Zeit ein stark reizender, höchstwahrscheinlich vom Crotonaldehyd stammender Geruch beigesellt. (Operirt man mit reinem Glyoxal, so tritt dieser stark reizende Nachgeruch ebenfalls auf.) Sobald nun ein weiterer Zusatz

von Aldehydammoniak die Temperatur der Mischung nicht mehr erhöht, überlässt man das Ganze einige Stunden der Ruhe, dampft alsdann im Wasserbade bis zur Syrupconsistenz ein und destillirt den Rückstand aus kleinen Retorten. Der bis 160° C. übergehende Antheil besteht hauptsächlich aus dem überschüssigen Aldehydammoniak und Wasser, die Antheile von 160—200°, von 200—260° und endlich von 260—290° C. aber enthalten schon das gewünschte Produkt aber in variabler Menge. Man fraktionirt sie abermals, wobei der bei 260—270° C. übergehende Körper sofort krystallisirt und es ist nur einmaliges Umkrystallisiren aus kochendem Benzol nothwendig, um C₄H₅N₂ in reinem Zustande zu erhalten. Die Reaktion verläuft augenscheinlich nach folgender Gleichung:



Besitzt man eine hinreichende Menge von rohem Glyoxal und Aldehydammoniak, so ist man, nach obiger Methode arbeitend, im Stande, binnem einem Tage die Verbindung in jeder gewünschten Quantität zu erhalten.

Was die Eigenschaften dieser Verbindung anbelangt, so kann ich zu dem schon früher Gesagten noch hinzufügen, dass ihre wässrige Lösungen sich ebenso verhalten, wie solche der Alkaloide; mit Salzen der schweren Metalle, Gerb-, Pikrin- und Phosphormolybdänsäure geben sie Niederschläge. Diese Eigenschaft besitzen auch alle ihre durch Einwirkung von Jod und Bromalkylen entstehenden Derivate — natürlich nach Entfernung der Elemente der Jodwasserstoff- respective Bromwasserstoffsäure vermittelt concentrirter Kalilauge.

a) Oxalmethyläthylin, C₄H₅(CH₃)N₂. — Vermischt man eine ätherische Lösung von Glyoxaläthylin mit Methyljodid, so findet nach Verlauf einiger Zeit Temperaturerhöhung statt, die Lösung wird trübe und theilt sich endlich in zwei Schichten, von denen die untere dick und krystallinisch erscheint. Nach dem Verjagen des überschüssigen Aethers und Methyljodids wird der Rest in wenig Wasser gelöst und mit KOH behandelt, wobei sich ein Theil in Form einer öligen mit Krystallen vermischten Schicht absondert. Von den Krystallen befreit und mittelst Destillation gereinigt ist es eine constant bei 205—206° C. siedende, narcotisch riechende, in Wasser, Alkohol, Aether u. dergl. lösliche Flüssigkeit, die bei 11° C. ein spezifisches Gew. = 1.0051 besitzt und deren Zusammensetzung der Formel C₅H₈N₂ entspricht. Mit CuSO₄ giebt sie einen blauen, im Ueberschuss des Reagens zu einer schön blauen Flüssigkeit sich lösenden Niederschlag; Traubenzucker reducirt aber eine solche Lösung nicht. HgCl₂ ruft einen weissen, Hg₂(NO₃)₂ einen grauen, Silbernitrat einen schön krystallinischen, Gerb- und Phosphormolybdänsäure weisse und Pikrinsäure

einen gelben Niederschlag hervor. Diese Niederschläge sind im kochenden Wasser löslich, scheiden sich jedoch nach dem Erkalten wieder aus. Mit Salzsäure und Zinkchlorid liefert Oxalmethyläthylin schöne, durchsichtige, prismatische Krystalle, die aus Alkohol umkrystallisirt bei 137—138° C. schmelzen. Weiterhin ruft Platinchlorid einen gelben ebenfalls krystallinischen Niederschlag und Methyljodid giebt eine krystallinische Verbindung, $C_4H_5(CH_3)N_2CH_3J$, die sich identisch mit den Krystallen erwiesen hat, welche entstehen, wenn man Methyljodid direkt auf Glyoxaläthylin einwirken lässt.

b) Oxaläthyläthylin, $C_4H_5(C_2H_5)N_2$. — Glyoxaläthylin wird in Bromäthyl aufgelöst. Die Lösung, einige Zeit im Wasserbade erwärmt, wird trübe. Man dampft nun den Ueberschuss an Bromäthyl ab, löst den Rest in wenig Wasser, versetzt die Lösung mit Kalilauge und erhält eine ölige Substanz, die, durch Destillation gereinigt, der Formel $C_6H_{10}N_2$ entspricht. Es ist das eine farblose, narcotisch riechende, constant bei 212° C. siedende Flüssigkeit, die ein spec. Gew. 0.980 besitzt und in Wasser, Alkohol u. s. w. löslich ist. Sie giebt mit $Hg(CN)_2$ und Silbernitrat schön krystallisirende, mit $HgCl_2$ einen weissen und mit Quecksilbernitrat graue Niederschläge, gerade so wie die sub a) beschriebene Base. Mit Salzsäure und Zinkchlorid giebt sie ein schön krystallisirendes Doppelsalz, das aus Alkohol umkrystallisirt, constant bei 159—160° C. schmilzt. Endlich mit Platinchlorid giebt sie ein rothgelbes Doppelsalz. Diese Eigenschaften beweisen bestimmt, dass dieser Körper mit Wallach's Oxaläthylin identisch ist. Diese Verbindung giebt mit Bromäthyl einen schön krystallisirenden Körper, der bei 174—175° schmilzt.

c) Oxalpropyläthylin, $C_4H_5(C_3H_7)N_2$. Wird in gleicher Weise wie das obige aus Glyoxaläthylin und normalem Propylbromid erhalten. Es stellt eine farblose, weniger unangenehm (als die oben beschriebene) riechende, constant bei 224—225° C. siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0.9641 dar. Gegen Mercur- und Mercuri- wie auch Kupfersalze, ebenso gegen Gerbsäure u. s. w. verhält sie sich gleich den obigen. Mit Platinchlorid giebt sie ebenfalls einen gelben, krystallinischen Niederschlag; ein Doppelsalz mit Zinkchlorid konnte ich im krystallinischen Zustande jedoch nicht erhalten. Mit Propylbromid giebt diese Flüssigkeit wohl eine krystallinische Verbindung, allein diese zerfließt an der Luft.

II. Glyoxalpropylin. $C_5H_8N_2$.

Dieses neue Homolog des Glyoxalins erhält man leicht folgendermaassen: Zu einer Lösung von Propylaldehyd in 5—6 Theilen Wasser setzt man eine entsprechende Menge wässeriger Lösung des rohen Glyoxals, berechnend, dass dasselbe 45—50 pCt. reines Glyoxal ent-

hält, also z. B. auf 100,0 Propylaldehyd in 550—600,0 Wasser gelöst setzt man 300,0 rohen vorher in der gleichen Menge Wassers gelösten Glyoxals. Unbestreitbar befördert sich hier Propylaldehyd im Ueberschuss, allein dies erleichtert sehr die Reinigung des erhaltenen Produktes. Diese Mischung wird nun unter fortwährendem Abkühlen so lange mit Ammoniak behandelt, bis sie deutlich danach riecht. Vollkommenes Sättigen mit Ammoniak ist überflüssig. Man nimmt alsdann den Kolben aus dem Wasser heraus und lässt das Gemisch die Nacht hindurch in Ruhe. Am nächsten Tag dampft man es im Wasserbade ein, destillirt den Rest ohne Zusatz von Kalk und fraktionirt das erhaltene Destillat in der bei Glyoxaläthylin angegebenen Weise, denn das Glyoxalpropylin besitzt fast denselben Siedepunkt wie das erstere. Die erhaltene krystallinische Verbindung wird alsdann aus einer Mischung von Benzol, Ligroin und Aether umkrystallisirt. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_5H_8N_2$. Das so gereinigte Glyoxalpropylin krystallisirt in schönen, einige Centimeter langen Säulen, die, zwischen Fliesspapier gepresst, ihre Durchsichtigkeit einbüßen und sich in lauge, spitzige, dünne Zwillingsnadeln theilen, sich leicht in Wasser, Alkohol, Aether, kaltem Benzol, aber nur schwer in Ligroin auflösen, bei $79-80^\circ C.$ schmelzen und constant bei $268^\circ C.$ sieden. Gegen Metallsalze, Gerbsäure u. s. w. verhält sich das Glyoxalpropylin genau ebenso wie die oben beschriebene Base. Mit Platinchlorid giebt es ein krystallisirendes, in Wasser nur schwer lösliches, gelbes Salz. Behandelt man es mit Brom, so resultirt ein krystallinischer, in Wasser unlöslicher Körper, doch habe ich diesen noch nicht näher untersucht.

a) Oxalmethylpropylin, $C_5H_7(CH_3)N_2$ habe ich bis jetzt noch nicht erhalten. Löst man Glyoxalpropylin in Jodmethyl auf, so tritt sofort starke Temperaturerhöhung ein, so dass die Lösung siedet. Nach dem Verjagen des Jodmethylüberschusses resultirt ein krystallinischer Körper, der mit Kalilauge Jodkalium und eine schön krystallisirende Verbindung liefert, allein diese entspricht der Formel $C_7H_{13}N_2J$ und ist somit $C_5H_7(CH_3)N_2CH_3J$, aus dem Silbernitrat die ganze Menge Jod auszuscheiden im Stande ist. Vielleicht wird es mir gelingen, durch Auflösen des Materials in Aether Oxalmethylpropylin zu erhalten, doch konnte ich wegen Mangels an Material die Probe derzeit nicht ausführen.

b) Oxaläthylpropylin, $C_5H_7(C_2H_5)N_2$. Dieser Körper wird mit Leichtigkeit aus Glyoxalpropylin und C_2H_5Br in der schon öfters erwähnten Darstellungsweise der Oxalinbasen erhalten. Es ist ebenfalls eine farblose, stark narcotisch riechende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 0,9813, die constant bei $219-220^\circ C.$ siedet und leicht in Wasser, Alkohol und Aether löslich ist. Gegen Lösungen von Mineralsalzen und Reagentien für Alkaloide verhält sie sich ebenso wie die

oben beschriebenen Oxalinbasen. Mit Platinchlorid liefert sie einen gelben, aus schönen Nadeln bestehenden, in Wasser schwer löslichen Niederschlag und mit Salzsäure und Zinkchlorid verbindet sie sich leicht zu einem schön krystallisirenden Doppelsalze, das bei 172 bis 173° C. schmilzt.

β -Oxalpropylpropylin, $C_5H_7(C_3H_7)N_2$. Man erhält und reinigt diese Verbindung in gleicher Weise, wie die soeben beschriebene. Es ist ebenfalls ein farbloses, narcotisch riechendes Liquidum vom specifischen Gewicht 0.951, das bei 229—230° C. constant siedet. Gegen Reagentien verhält es sich wie die schon beschriebenen Basen, mit Platinchlorid giebt es einen gelben, krystallinischen Niederschlag, mit Salzsäure und Zinkchlorid verbindet es sich zu einem schön krystallisirenden Doppelsalze, das jedoch schwieriger zu reinigen ist, wie das entsprechende Salz des Oxaläthylpropylins. Aus Alkohol umkrystallisirt, schmilzt das Salz bei 92° C. Aus dieser Beschreibung erhellt zur Genüge, dass diese Base mit Wallach's Oxalpropylin identisch ist.

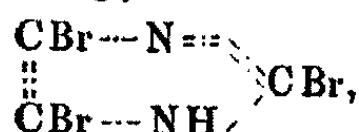
Die Darstellung anderer Homologe des Glyoxalins und der Oxalinbasen sind schon in Angriff genommen und werde ich wohl baldigst im Stande sein, Näheres über dieselben zu berichten.

An dieser Stelle sei es mir auch erlaubt, einige Worte darüber zu sagen, wie ich mir beim jetzigen Stande unserer Kenntnisse die Constitution des Glyoxalins und der Oxalinbasen vorstelle. Ich fühle mich zu dem schon aus dem Grunde verpflichtet, weil das, was ich vor kurzem über die Constitution des Lophins und des Glyoxalins sagte, von Seite des Hrn. Japp (diese Berichte XV) einer Kritik unterzogen wurde.

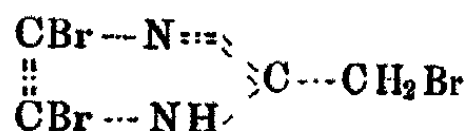
Wenn ich auch weit entfernt bin, bei meiner eigenen Anschauungsweise durchaus beharren zu wollen, so muss ich doch gestehen, dass die von Hrn. Japp angeführten Argumente keineswegs im Stande waren, mich von der Richtigkeit seiner Anschauungsweise zu überzeugen. Die Vorlage experimenteller Beweise, was die Constitution des Lophins anbelangt, vorläufig bei Seite lassend, werde ich mich heute ausschliesslich nur mit Glyoxalin und den Oxalinbasen beschäftigen. Nur eines möchte ich nicht unerwähnt lassen, nämlich dass ich die Synthese des Lophins noch im Mai 1881 ausführte. Ich schrieb damals darüber an die HHrn. Nencki (Bern) und Kekulé (Bonn) und letzterer veröffentlichte sogar einen Theil meiner diesbezüglichen Untersuchungen als »Privatmittheilung« in seinem Lehrbuche. Ende Juli 1881 hielt ich darüber in der chemischen Sektion der dritten allgemeinen Versammlung der polnischen Aerzte und Naturforscher, die zu Krakau tagte, einen Vortrag, der in den Protokollen dieser Versammlung und zwar im »Dziennik 3 zjazdu polsk. lekarzy i przyrod.« vom 30. Juli 1881 zum Abdruck gelangte. Lediglich nur aus Verschen

habe ich in den deutschen Zeitschriften darüber nicht referirt, was mir um so mehr leid thut, als alsdann wohl keinem Zweifel unterliegen möchte, dass ich die Synthese des Lophins eher als Hr. Japp, was er übrigens selber bestätigt, ausgeführt habe, aber dass auch die Reaktion, mit Hilfe welcher ich die Synthese ausführte, von mir ganz unabhängig von Hrn. Japp ermittelt wurde und zwar in Folge meiner jahrelangen Studien über Lophin, mit dem ich mich schon, wie diese Berichte am besten beweisen, seit 1876 befasste.

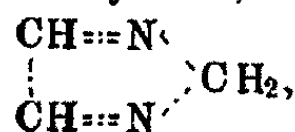
Was nun das Glyoxalin selbst anbelangt, so sehe ich in der That keinen Grund, der dafür sprechen möchte, dass in demselben die Gruppe $C \equiv C$ vorhanden ist. Im Gegentheile die Darstellung der dreifach substituirten Produkte, falls solche wirklich Substitutionsprodukte sind — beweist entschieden das Entgegengesetzte. Nach der Meinung des Hrn. Japp hätte das Tribromglyoxalin die Formel:



und sein von mir beschriebenes Homolog, das Tribromglyoxaläthylin, müsste wahrscheinlich der Formel:



entsprechen, allein die Constitution dieses Körpers möchte eine wirkliche Homologie nicht anzeigen. Hr. Japp kann, für den Fall der Annahme meiner Formel für Glyoxalin, nämlich



keineswegs einen Grund finden, weshalb ein Wasserstoffatom sich anders als die übrigen verhalte. Auf diesen Vorwurf kann ich nur soviel antworten, dass derselbe auch auf CH_3NO_2 passe, wo man auch nicht weiss, warum ein Wasserstoffatom sich anders als die zwei übrigen, trotzdem sie alle drei mit einem und demselben Kohlenstoffatom verbunden sind, verhält. Wir können nur sagen, dass es so ist, wie weit sich aber der Wirkungskreis der Atome und Atomgruppen auf das chemische Verhalten benachbarter Atome erstreckt, darin haben wir bis jetzt noch keine klare Einsicht und erst weitere Thatsachen werden uns darüber belehren können.

Das Subsummiren des Lophins und Glyoxalins unter Hübner's Anhydrobasen ist vielleicht für die Systematik wichtig, allein es erklärt die von Hrn. Japp berührten Fragen nicht. Will man bei dem heutigen Stande unseres Wissens über die Constitution der Oxalinbasen sich klare Vorstellung verschaffen, so muss man meiner Ansicht nach, in gleicher Weise die von Wallach entdeckte Entstehungsweise,

Schliesslich erlaube ich mir noch zu bemerken, dass die Glyoxalin-körper gewisse Aehnlichkeit mit Cholin zeigen, welches auch die Imid-gruppe nicht enthält und dennoch Alkoholgruppen enthaltende Derivate liefert¹⁾; — die Oxalinbasen aber erinnern an Carbylamine.

Lemberg, Universitätslaboratorium, 20. Februar 1883.

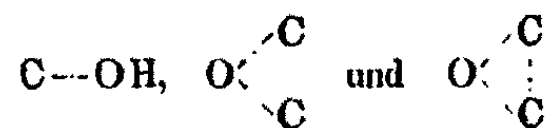
93. E. Nägeli: Zur Kenntniss der Hydroxylaminreaktionen.

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

Die Untersuchungen, welche in den letzten Monaten im hiesigen Laboratorium ausgeführt wurden, zeigten, dass Aldehyde und Ketone der verschiedensten Reihen durch Hydroxylamin glatt in Isonitrosokörper verwandelt werden, während viele andere organische Sauerstoffverbindungen auf Hydroxylamin nicht reagiren. Dies giebt Hoffnung, dass das Hydroxylamin sich als ein allgemeines und sehr bequemes Reaktiv wird verwenden lassen, um zu entscheiden, ob in Körpern, die Kohlenstoff, Wasserstoff und ein Atom Sauerstoff enthalten, die Gruppe $C=O$ oder eine andere, wie



u. s. w., enthalten sei. Um nun aus dem Ausbleiben einer Reaction bei Behandlung eines Körpers mit Hydroxylamin künftig sicher schliessen zu können, dass er keine Aldehyd- oder Ketongruppe enthalte, und umgekehrt die Bildung eines Isonitrosokörpers als Beweis der Anwesenheit von Aceton- oder Aldehydcarbonyl benutzen zu können, war es unumgänglich nöthig, zunächst eine grössere Anzahl Körper der verschiedensten Gruppen, deren Constitution bekannt ist, in dieser Weise zu prüfen. Dies habe ich gethan und dabei in der That die Regel immer bestätigt gefunden. Alle von mir geprüften Ketone gaben Acetoxime; die Körper aber mit den Gruppen



erweisen sich, gerade wie Alkohol, Aether, Aethylenoxyd, unwirksam gegenüber dem Hydroxylamin.

Die Ausführung der Versuche geschah stets so, dass zu der in Alkohol gelösten Substanz überschüssiges salzsaures Hydroxylamin und Soda in concentrirter wässriger Lösung gesetzt wurden; hierauf

¹⁾ Claus und Himmelmann, diese Berichte XIII, 2045.

ward, wenn nöthig, noch Alkohol zugegeben, bis eine klare Lösung entstand; diese wurde 8 Tage an einem nicht zu kühlen Orte stehen gelassen, was bei einfachen Fettkörpern zwar unnöthig, bei aromatischen Ketonen, Kampher u. s. w., aber zur Vervollständigung der Reaktion erforderlich ist. Dann wurde der Alkohol abgedampft, mit Wasser verdünnt und mit Aether extrahirt. Nach Verdunsten desselben auf dem Wasserbade erhielt ich die gesuchten Körper fast rein, so dass einmaliges Destilliren oder Umkrystallisiren genügte, dieselben gänzlich von Beimengungen zu befreien; diejenigen Produkte aber, die nicht destillirbare Oele darstellten, mussten nur im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet werden, um sogleich analytisch rein zu sein.

Janny hat gezeigt, dass die Acetone Dimethylketon, Aethylmethylketon, Methylpseudobutylketon, Acetophenon und Benzophenon mit Hydroxylamin Acetoxime liefern. Ich habe nun zunächst geprüft, wie sich die ungesättigten Ketone gegen dieses Reaktiv verhielten, ob in denselben auch nur der Sauerstoff angegriffen würde, oder ob vielleicht die doppelten Bindungen einen anderen Verlauf bedingten.

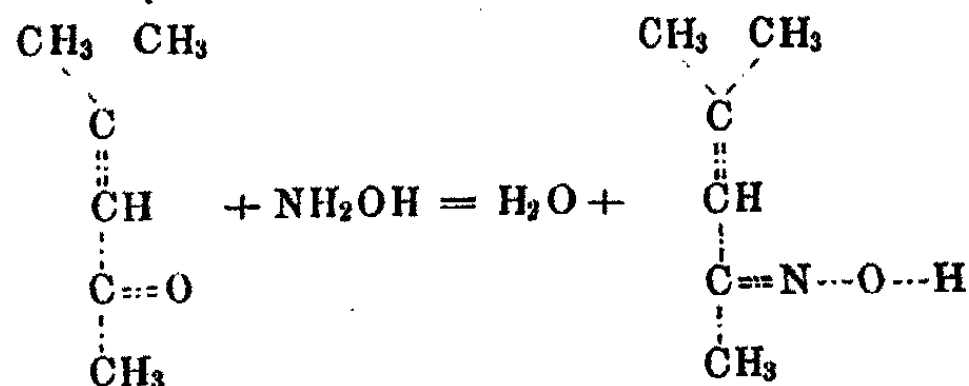
Wie sich aus den folgenden Versuchen ergibt, wird nur der Sauerstoff durch die Gruppe ---N---O---H ersetzt, die doppelten Bindungen aber bleiben unangegriffen.

I. Mesityloxyd; Mesityloxim, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{---N---O---H}$.

Mesityloxyd vom Siedepunkte 135° , in der oben angegebenen Weise mit Hydroxylamin behandelt, lieferte ein Oel, das sich nicht destilliren lässt, aber doch, auf die unten beschriebene Weise gereinigt, sogleich der Theorie sehr nahe kommende Zahlen ergab:

	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{---N---O---H}$	Gefunden
N	12.38	12.06 pCt.
C	63.71	63.12 „
H	9.73	10.14 „

Das Mesityloxim, das nach der Gleichung:



entsteht, bildet ein nicht ganz unzersetzt destillirbares Oel von schwachem Geruche; es ist mit Wasser nicht mischbar, löst sich aber,

Das Allylacetoxim bildet eine ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeit von unangenehm, durchdringendem Geruche und dem Siedepunkte 187.5° (corrigirt). Mit Brom verbindet es sich leicht zu einem schwer beweglichen, zähen Oele, das nicht destillirbar ist und die erwartete Zusammensetzung eines Dibromids hat.

Eine Analyse ergab:

	Berechnet für $C_6H_{11}NOBr_2$	Gefunden
Br	58.60	58.14 pCt.

Da die Substanz nicht destillirbar ist und nicht krystallisirt, also nicht eigentlich gereinigt werden kann, ist diese Zahl wohl als genügend genau anzusehen.

Mit Säuren gekocht, spaltet das Allylacetoxim Hydroxylamin ab; gleichzeitig tritt der intensive Geruch des Allylacetons auf, was schliessen lässt, dass die Zersetzung in derselben Weise wie bei den übrigen Acetoximen verläuft.

Die Verbindung zeigt ebenfalls die den Acetoximen zukommende Eigenschaft, sich sowohl in Säuren als in Alkalien zu lösen; mit Wasser ist sie nicht mischbar, dagegen leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroin und Schwefelkohlenstoff.

IV. Suberon; Suberoxim, $C_7H_{12}:::N---OH$.

In Rücksicht auf das in der Einleitung Gesagte, schien es von Wichtigkeit, auch Ketone mit geschlossener Kohlenstoffkette auf ihr Verhalten gegen Hydroxylamin zu prüfen. Bei der Untersuchung des Suberons zeigte sich nun, dass ein solches sich den andern Ketonen ganz analog verhält.

Ich verdanke der Güte des Herrn Prof. C. Schorlemer eine Probe dieses werthvollen Präparates.

0.5 g Suberon wurden mit der entsprechenden Menge Hydroxylamin behandelt und die Lösung 8 Tage stehen gelassen. Nach dem Extrahiren mit Aether und Verdunsten desselben hinterblieb eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit von angenehmem, pfeffermünzartigem Geruche, die mit Wasser nicht mischbar ist und sich unzersetzt destilliren lässt.

Eine Stickstoffbestimmung derselben ergab:

	Berechnet für $C_7H_{12}:::N---OH$	Gefunden
N	11.02 pCt.	11.43 pCt.

Das Suberoxim zeigt die allgemeinen Eigenschaften, Löslichkeitsverhältnisse etc. der Acetoxime.

V. Campher; Camphoroxim, $C_{10}H_{16}:::N---OH$.

Zu in Alkohol gelöstem Campher wurde salzsaures Hydroxylamin in kleinem Ueberschusse in concentrirter wässriger Lösung gesetzt;

zu der alkoholischen Lösung hierauf Soda bis zur alkalischen Reaktion und dann Alkohol bis sich alles klar löste gegeben, und die Mischung während 8 Tagen sich selbst überlassen. Nun dampfte ich den Alkohol ab und extrahirte mit Aether. Auf diese Art erhielt ich schöne, weisse, nadelförmige Krystalle von intensiv campherartigem Geruche; dieselben wurden zwischen Papier gut abgepresst und im Vacuum getrocknet. Die Substanz kann auch, statt durch Extraktion mit Aether, durch Ausfällen mit Wasser aus der alkoholischen Lösung des Reaktionsgemisches gewonnen werden.

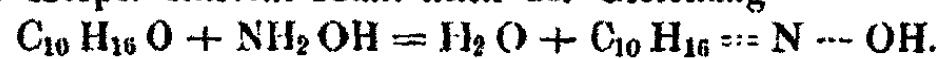
Eine Analyse ergab:

Berechnet für $C_{10}H_{16}:::N-OH$		Gefunden
C	71.85 pCt.	71.43 pCt.
H	10.17 „	11.04 „
N	8.38 „	8.19 „

Da die Wasserstoffbestimmung etwas hoch ausgefallen, führte ich, um die Zusammensetzung des Körpers sicher fest zu stellen, noch eine Wasserstoffbestimmung nach dem von Treadwell¹⁾ angegebenen Verfahren aus, welche ergab:

	Berechnet	Gefunden
H	10.17 pCt.	9.86 pCt.

Der Körper entsteht somit nach der Gleichung



Das Camphoroxim darf wohl zu den am schönsten krystallisirenden organischen Körpern gezählt werden. Beim 8tägigen Stehen einer wässrig alkoholischen Lösung von Hydroxylamin und Campher schied es sich einmal, als in etwas grösserem Maassstabe gearbeitet wurde, in breiten, decimeterlangen, schwertartig geformten Krystallen ab, die wasserhell und durchsichtig waren. Durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol lässt es sich leicht in Nadeln von bedeutender Länge erhalten.

Camphoroxim schmilzt bei 115° und destillirt unter ganz geringer Zersetzung bei $249-254^{\circ}$; dabei spaltet sich etwas Wasser ab. Leicht löslich ist das Camphoroxim in Alkohol und Aether, desgleichen in Säuren, aus welchen es durch vorsichtigen Zusatz von Alkalien, die es im Ueberschusse lösen, wieder abgeschieden wird.

Die Substanz zeichnet sich durch einen intensiven Camphergeruch aus und gleicht auch sonst — es rotirt, wenn auch weniger auffallend als Campher, auf Wasser, fühlt sich campherartig an u. s. w. — ihrer Muttersubstanz.

Während sonst die Oximidogruppe beim Kochen mit Säuren leicht abgespalten wird, ist sie im Camphoroxim sehr fest gebunden. Mit concentrirter Salzsäure in zugeschmolzener Röhre mehrere Stunden auf $100-120^{\circ}$ erhitzt, blieb das Camphoroxim unzersetzt; beim Er-

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1465.

hitzen mit der Säure auf 150° verkohlte es zum Theil. In der Röhre hatten sich einige Krystalle abgeschieden, welche, durch Abpressen gereinigt, mit Natron Ammoniakgeruch gaben; auf Hydroxylamin reagierten sie nicht. In der salzsauren Lösung konnte ebenfalls kein Hydroxylamin nachgewiesen werden; dieselbe mit Aether extrahirt, gab wenige Tropfen eines dunkelbraunen Oeles von brenzlichem Geruche. — Ich beabsichtige das Camphoroxim und seine Derivate einer eingehenden Untersuchung zu unterziehen.

Die Thatsache, dass Campher ein Acetoxim giebt, ist wohl als Stütze für Kékulé's Ansicht anzusehen, dass Campher ein Keton und kein Alkylenoxyd sei. Es war nun interessant zu sehen, ob Borneol und Menthol, die doch sicher Alkohole sind, aber sich dem Campher äusserlich so ähnlich verhalten, mit Hydroxylamin nicht reagiren würden.

VI. Borneol und Menthol.

Diese beiden Körper zeigten, auf gleiche Weise wie Campher mit Hydroxylamin behandelt, keine Einwirkung auf die Base. Die Stickstoffprobe mit den wiedergewonnenen Körpern ergab ein negatives Resultat. Dieselben zeigten die Schmelzpunkte des Borneols (198°) und Menthols [gegen 40°], mit denen sie auch im Geruch und äusseren Ansehen völlig übereinstimmen.

VII. Benzylalkohol und Benzyläther.

Wie zu erwarten war, lieferten beide Körper mit Hydroxylamin keine Stickstoffverbindungen, obwohl die Versuche sorgfältig und genau wie die vorhergehenden ausgeführt wurden.

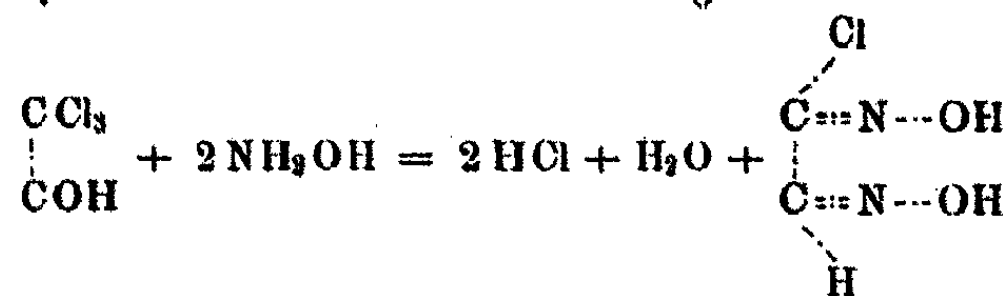
Zum Schlusse sei hier noch die Einwirkung von Hydroxylamin auf Chloral

angeführt. Wegen des Chlorreichthums der Substanz, der leicht zu Nebenreaktionen führt, geht hier die Einwirkung nicht so glatt vor sich, wie in den übrigen Versuchen, aber ich erhielt doch schöne Krystalle, wenn auch die Ausbeute meist gering war. Die Versuche wurden ebenso wie alle schon beschriebenen angestellt, nur dass zur Lösung des Chloralhydrats natürlich kein Alkohol nöthig war. Vor dem Ausziehen mit Aether wurde die Lösung unter gleichzeitiger guter Kühlung mit Eis stark alkalisch gemacht, um das überschüssige Chloral zu zerstören, da sonst dasselbe dem Produkt beigemischt ist. Hierauf ward, abermals unter Kühlung, mit Schwefelsäure neutralisirt und mit Aether extrahirt.

Die Analyse ergab:

Berechnet für $C_2H_3O_2N_2Cl$		Gefunden
C	19.60	19.53 pCt.
H	2.44	3.23 »
N	22.85	22.57 »
Cl	28.97	29.14 »

der Körper entsteht somit nach der Gleichung:



und ist somit das Monochlorsubstitutionsprodukt des in der folgenden Abhandlung beschriebenen »Glyoxims«.

Derselbe bildet schöne, glänzende, prismatische Nadeln, die in Büscheln krystallisiren; die anfangs durchsichtigen Krystalle werden nach einiger Zeit weiss und matt. Sie sind in Wasser und Alkohol leicht löslich und zeigen einen Schmelzpunkt von 151°.

Da die Substanz schwierig in grösserer Menge erhalten wird, habe ich dieselbe nicht näher untersucht.

Diese Versuche erlauben mit ziemlicher Bestimmtheit zu schliessen, dass die Hydroxylaminreaktion in der That in der oben angegebenen Weise verwerthet werden kann, um zu entscheiden, ob organische Verbindungen den Sauerstoff als Carbonyl enthalten oder nicht.

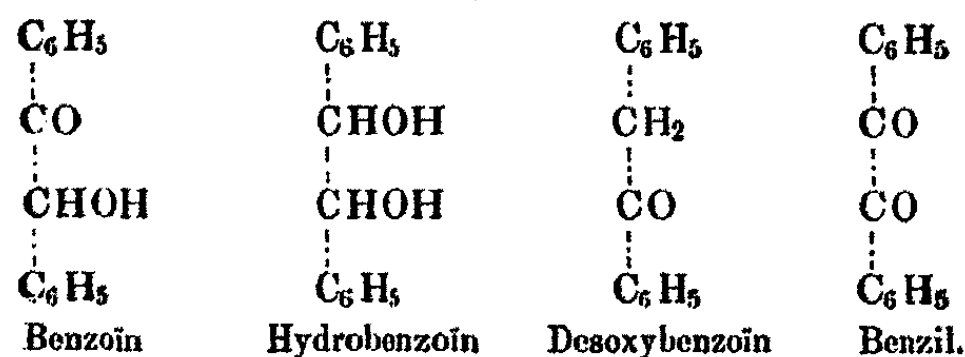
Ich setze die Versuche fort und denke zunächst noch andere campherartige Körper, wie z. B. Menthon, Oxycampher, Absinthol, Aniscampher, in den Bereich meiner Arbeit zu ziehen.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

94. Max Wittenberg und Victor Meyer: Ueber das Benzil.

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

Die Constitution des Benzoïns und seiner hauptsächlichsten Verwandten wird jetzt gewöhnlich folgendermaassen ausgedrückt:



Wenn nun auch diese Formeln grosse Vorzüge bieten, so darf man doch nicht vergessen, dass dieselben keineswegs alle Umsetzungen

in jener Gruppe verständlich machen, dass sie die Isomeren der Hydrobenzoinne unexplirt lassen, und dass sie, wie andere, ebenfalls vorgeschlagene Formeln, bei gewissen Reaktionen die Annahme complicirter intramolekularer Umlagerungen nöthig machen.

Von den 4 obigen Formeln ist wohl nur die des Desoxybenzoinns als sicher bewiesen anzusehen; die verschiedenen Synthesen und Umsetzungen desselben stellen seine Natur als gemischtes Keton der Benzoesäure und Phenyllessigsäure ausser Zweifel.

Weniger sicher sind die immerhin wahrscheinlichen Formeln des Benzoinns und Hydrobenzoinns. Die übliche Formel des Benzils aber erscheint nur als ein Nothbehelf, den man in Ermangelung von etwas besserem gelten lässt, ohne sich zu verhehlen, dass er die wichtigste und am meisten charakteristische Umsetzung dieses

Körpers, seine Umwandlung in Benzilsäure, $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \text{---} \text{OH} \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$, absolut un-

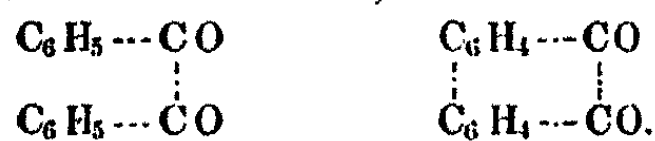
explirt lässt.

Diese Erwägungen veranlassten uns, die Frage nach der Constitution des Benzils einer neuen Prüfung zu unterwerfen. Wir gingen dabei von keiner vorgefassten Ansicht über die Natur dieses Körpers aus, und gelangen auch heute nicht dazu, für die Constitution des Benzils einen sicheren oder auch nur wahrscheinlichen Ausdruck geben zu können. Das aber glauben wir aus unsern Versuchen schliessen zu dürfen, dass die gegenwärtig übliche Formel des Benzils, $\text{C}_6\text{H}_5\text{---CO---CO---C}_6\text{H}_5$, ebenso wie das ältere

Schema $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \text{---} \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$ als unzulässig angesehen werden muss.

Einwirkung erhitzten Bleioxyds auf Benzil.

Die übliche Formel des Benzils stellt diesen Körper in nächste Beziehung zu Phenanthrenchinon,



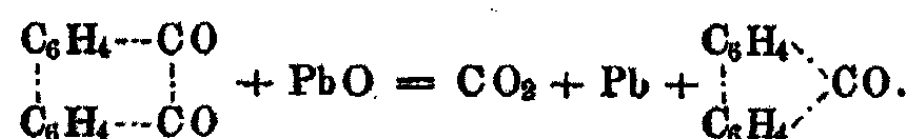
Es lag nahe, zu versuchen, ob sich etwa nach den, für die »Diphenylbildung innerhalb des Moleküls« geltenden Regeln Benzil werde in Phenanthrenchinon verwandeln lassen. Der Versuch ergab indess ein anderes Resultat. Benzildampf, über erhitztes Bleioxyd geleitet, verwandelt sich in Benzophenon, das durch die

Beobachtung seines Siedepunktes, Schmelzpunktes sowie aller seiner charakteristischen Eigenschaften unzweifelhaft identifiziert wurde. Diese Reaktion ist natürlich mit allen Schemen, die man für das Benzil aufgestellt hat, ganz gut vereinbar, sie erlaubt daher keinen Einblick in die Constitution desselben, und ist für die uns beschäftigende Frage irrelevant.

Wir wollen bei diesem Anlasse mittheilen, dass wir den unseres Wissens bisher nirgends angegebenen Siedepunkt des Benzils bestimmt haben. Reines Benzil siedet unter einer sehr geringen Zersetzung und Entwicklung von schwachem Bittermandelölgeruch bei 346—348° C. [corr.].

Einwirkung erhitzten Bleioxyds auf Phenanthrenchinon.

Phenanthrenchinon verhält sich gegenüber erhitztem Bleioxyd ganz analog dem Benzil. Es liefert ziemlich glatt Diphenylenketon:



Der erhaltene Körper schmolz bei 83—84° C. und besass alle Eigenschaften des Diphenylenketons.

Zur Vervollständigung dieser Versuche haben wir auch

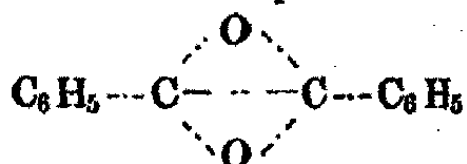
Benzoin und erhitztes Bleioxyd

auf einander einwirken lassen. Da Benzoin durch Oxydationsmittel in Benzil verwandelt wird, so war zu erwarten, dass dasselbe Produkt entstehen würde wie bei Anwendung von Benzil. Das ist in der That der Fall. Wir erhielten eine Mischung von Benzil und Benzophenon, Produkte, welche die stufenweise Oxydation des Benzoin bei dieser Umsetzung beweisen.

Die Untersuchungen, welche Hr. Nägeli im hiesigen Laboratorium angestellt hat (s. die vorstehende Abhandlung), haben die von Einem von uns aufgestellte Regel auf's vollkommenste bestätigt, dass der Sauerstoff organischer Verbindungen bei Einwirkung von Hydroxylamin nur dann durch die Gruppe =N---OH ersetzt wird, wenn er in Form von Carbonyl vorhanden ist [Aldehyd- und Keton-Sauerstoff], dass dagegen die Gruppen C---OH , $\text{O} \begin{array}{c} \diagup \text{C} \\ \diagdown \text{C} \end{array}$, $\text{O} \begin{array}{c} \diagup \text{C} \\ \diagdown \text{C} \end{array}$ von Hydroxylamin nicht angegriffen werden.

Diese Reaktion suchten wir für die Frage nach der Constitution des Benzils zu verwerthen. Es war zu erwarten, dass der Körper eben so viel Stickstoffatome, resp. N---OH -Gruppen aufnehmen

würde, als er Sauerstoffatome enthält, wenn die übliche Formel der wahren Constitution des Benzils entsprach. Die Formel



dagegen liess gar keine Reaktion des Benzils gegenüber dem Hydroxylamin erwarten.

Einwirkung von Hydroxylamin auf Benzil.

2 g salzsauren Hydroxylamins wurden in wenig Wasser gelöst und mit der äquivalenten Menge Soda versetzt. Diese concentrirte wässrige Lösung von Hydroxylamin ward zu einer alkoholischen Lösung von 2.5 g Benzil hinzugefügt und einige Tage (5—6) stehen gelassen. Nach dem Verjagen des Alkohols hinterbleibt ein zäher, öliger Rückstand, in welchem nach einiger Zeit Krystallbildung eintritt. Nach vollständigem Ausrystallisiren wird die anhängende ölige Substanz durch Pressen zwischen Fliesspapier oder auf einer Thonplatte entfernt und die Krystallmasse aus verdünntem (etwa 30—35 procentigen) Alkohol umkrystallisirt. Die sich ausscheidenden Krystalle sind kleine quadratische, weisse, in Alkohol und Aether leicht, in Wasser schwer lösliche Blättchen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 130—131°.

Die Analysen ergaben Folgendes:

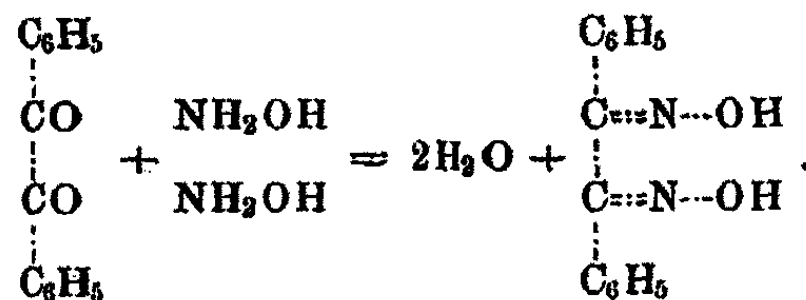
	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_5\text{---CNOH---CO---C}_6\text{H}_5$
C	74.37	74.66 pCt.
H	5.32	4.9 >
N	6.67	6.22 >

Es ist somit unzweifelhaft, dass die Reaktion zwischen Benzil und Hydroxylamin folgendermaassen verläuft:



Dieser Verlauf schliesst die Formel $\text{C}_6\text{H}_5\text{---C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{---} \quad \text{---} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} \text{---C---C}_6\text{H}_5$

aus, bei welcher eine stickstoffhaltige Verbindung überhaupt nicht hätte erhalten werden können, und ist ebenso unvereinbar mit der üblichen Formel, denn diese hätte folgende Reaktion erwarten lassen:



Allein es trat nur ein Stickstoffatom ein, trotz dem bedeutenden Ueberschusse an Hydroxylamin, den wir angewandt hatten.

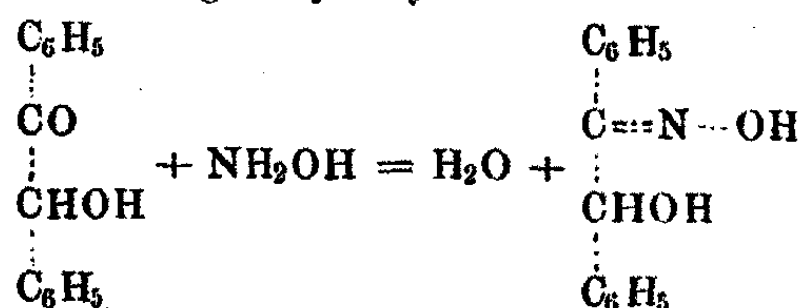
Gegen diese Schlussfolgerung hätten noch zwei Einwände erhoben werden können. Man könnte zunächst sagen, dass die Reaktion des Hydroxylamins vielleicht in der Benzoinreihe nicht in derselben Weise durchführbar sei, wie bei anderen Ketonen und es liesse sich weiter einwenden, dass die Gruppe CO nicht in gleicher Weise auf zwei



Moleküle Hydroxylamin einwirke, wie einzelne CO-Gruppen auf eines. Wir haben deswegen zunächst die

Einwirkung von Hydroxylamin auf Benzoin

in den Kreis der Versuche gezogen. Wie zu erwarten aber zeigte sich hier ein vollkommen normaler Verlauf. Ganz entsprechend der herrschenden Annahme, dass das Benzoin eine CO- und eine C---OH-Gruppe enthält, nahm der Körper bei Einwirkung von von selbst überschüssigem Hydroxylamin nur ein Atom Sauerstoff auf:



Der Versuch ward in folgender Weise ausgeführt:

Eine alkoholische Lösung von Benzoin wurde mit einer wässrigen Hydroxylaminlösung im Ueberschuss vermengt und das Gemisch etwa eine Woche lang stehen gelassen. Darauf wurde der Alkohol abdestillirt. Das Reaktionsprodukt stellte eine ölige Flüssigkeit dar, aus welcher ein fester Körper sich abschied.

Die weitere Verarbeitung des letzteren geschah in ganz analoger Weise, wie es oben für das Produkt aus Benzil geschildert worden ist, mit der einzigen Modification, dass anstatt Alkohol hier als Lösungsmittel Benzol diente. Die reinerhaltene, schneeweiße Substanz stellte makroskopisch ein Pulver dar, unter dem Mikroskope erwies sie sich aber als aus kleinen Prismen bestehend. Schmelzpunkt 151 bis 152°.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}_2$
C	74.12	74.00 pCt.
H	5.79	5.72 „
N	6.50	6.17 „

Den zweiten Einwand, welchen man gegen unsere Ansicht und für die übliche Benzilformel ins Feld führen könnte: dass vielleicht

auf Körper, die die Gruppe $\begin{array}{c} \text{CO} \\ | \\ \text{CO} \end{array}$ enthalten, das Hydroxylamin nicht

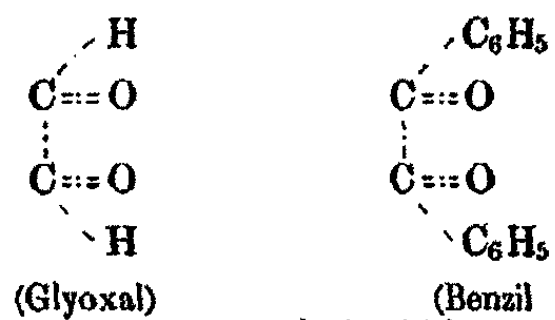
ebenso einwirke wie auf einfache Carbonylverbindungen, widerlegt zwar schon der Umstand, dass die Acetoximsäuren, die die Gruppe

$\begin{array}{c} \text{C}=\text{N}-\text{OH} \\ | \\ \text{C}=\text{N}-\text{OH} \end{array}$ enthalten, sich noch leichter bilden als die einfachen

Acetoxime, $\text{H}_2=\text{N}-\text{OH}$ [Treadwell und Westenberger, Janny]. Wir haben indessen diesen Einwurf durch das Studium der

Einwirkung von Hydroxylamin auf Glyoxal

noch besonders geprüft und, wie wir glauben, völlig entkräftet. Die bisher gebräuchliche Formel des Benzils lässt diesen Körper als zweifach phenylirtes Glyoxal erscheinen:



Wenn sich nun zeigen liess, dass das Glyoxal, dessen Constitution nicht zweifelhaft ist, mit Hydroxylamin glatt in normaler Weise, d. h. unter Aufnahme von 2 Atomen Stickstoff, reagirt, so war damit wohl hinlänglich bewiesen, dass das Benzil, welches nur ein Atom Stickstoff aufnimmt, kein substituirtes Glyoxal ist.

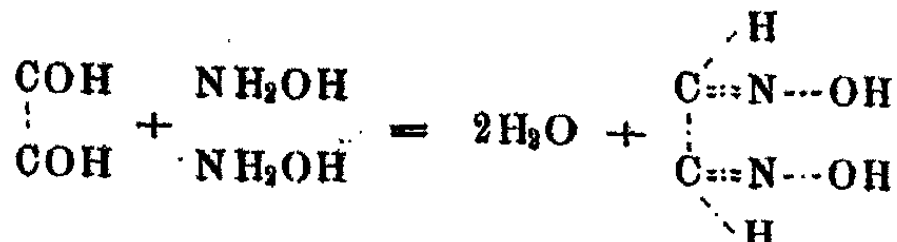
Wir gingen beim Versuche von der reinen, schön krystallisirten Bisulfitverbindung des Glyoxals aus. Eine wässrige, 3 g dieses Salzes enthaltende Lösung ward mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure versetzt und auf dem Wasserbade so lange gelinde erwärmt, bis der Geruch nach schwefliger Säure verschwand. So erhielten wir eine reine, wässrige Lösung von Glyoxal. Nach dem Erkalten und vorsichtigen Neutralisiren mit verdünnter Natronlauge wurde freies Hydroxylamin hineingebracht, und zwar etwas mehr als 2 Moleküle auf je 1 Molekül freien Glyoxals.

Um die Reaktion sicherer zu vollenden, wurde das Gemenge 24 Stunden sich selbst überlassen. Bei nachheriger Extraktion mit Aether und darauf folgender Verdunstung desselben blieb die neue Substanz als krystallinischer, farbloser Körper zurück, für dessen

vollständige Reindarstellung ein einmaliges Umkrystallisieren aus Wasser genügte. Die Analyse zeigte, dass zwei N---OH-Gruppen eingetreten sind.

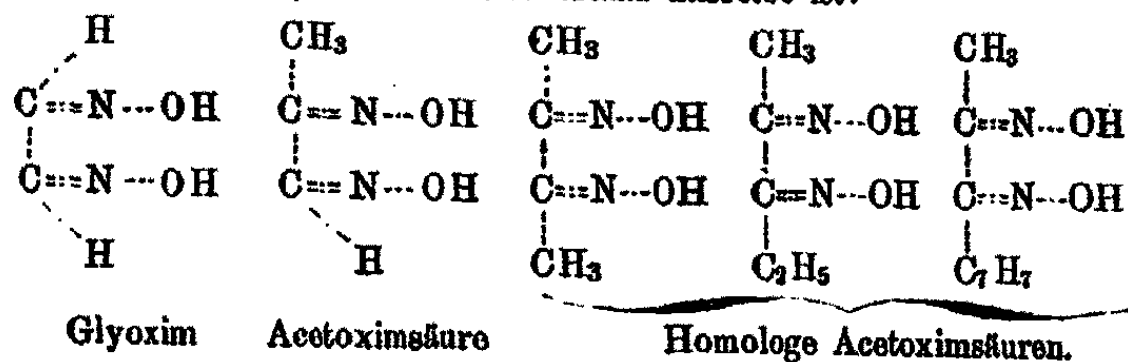
	Gefunden	Berechnet für C ₂ H ₄ N ₂ O ₂
C	27.62	27.27 pCt.
H	5.01	4.54 »
N	31.66	31.81 »

Sonach ist es unzweifelhaft, dass die Reaktion von Hydroxylamin auf Glyoxal nach folgendem Schema verläuft:



Was die Eigenschaften und den chemischen Charakter der neuen Substanz anbelangt, so bildet dieselbe farblose, durchsichtige, schön ausgebildete, rhombische Tafeln, die bei 178° schmelzen, leicht sublimierbar und in Wasser, namentlich heissem, sowie auch in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Ihre wässrige Lösung reagiert schwach sauer. Mit Säuren gekocht, spaltet der Körper Hydroxylamin ab. Wir wollen diese Verbindung als Glyoxim bezeichnen¹⁾. Es schien uns nun von Interesse, auch ein Salz dieses Körpers darzustellen.

¹⁾ Das Glyoxim steht in nächster Beziehung zu den sogenannten Acetoximsäuren, deren Muttersubstanz dasselbe ist:



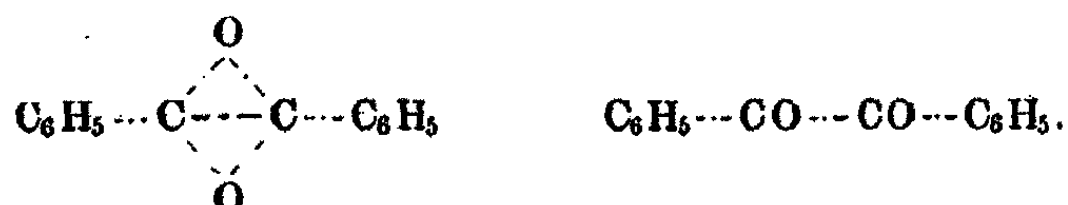
Diese Körper können den Namen »Acetoximsäuren« nicht wohl behalten, nachdem sich gezeigt hat, dass nur die ersten beiden Glieder dieser Reihe, das Glyoxim und die Acetoximsäure, saure Eigenschaften haben, dass aber die ganze Reihe der Homologen solche nicht mehr besitzt. Dies erklärt sich, wie schon neulich hervorgehoben, aus dem Umstande, dass der am Kohlenstoff befindliche Wasserstoff der durch Metalle ersetzbar ist; in den Homologen ist solcher nicht mehr vorhanden, daher bleibt die Salzbildung aus. Diese Körper werden daher wohl besser nicht mehr Acetoximsäuren, sondern »Glyoxime« genannt. Die oben formulirten, bis jetzt bekannten 5 Glieder der Reihe würden dann heißen: Glyoxim, Methylglyoxim, Dimethylglyoxim, Methyläthylglyoxim, Methylbenzylglyoxim.

Eine wässrige, mit Ammoniak neutralisirte Lösung des Glyoxims lieferte auf Zusatz von Silbernitrat sofort einen weissen Niederschlag, der, getrocknet und analysirt, folgende Zahl ergab:

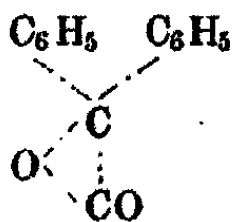
	Gefunden	Berechnet für $C_2 N_2 O_2 H_3 Ag$
Ag	55.10	55.38 pCt.

Die Zahlen zeigen, dass nur 1 Atom Silber in diesem Salze enthalten ist. Das Salz ist ein weisses, in der Hitze verpuffendes Pulver.

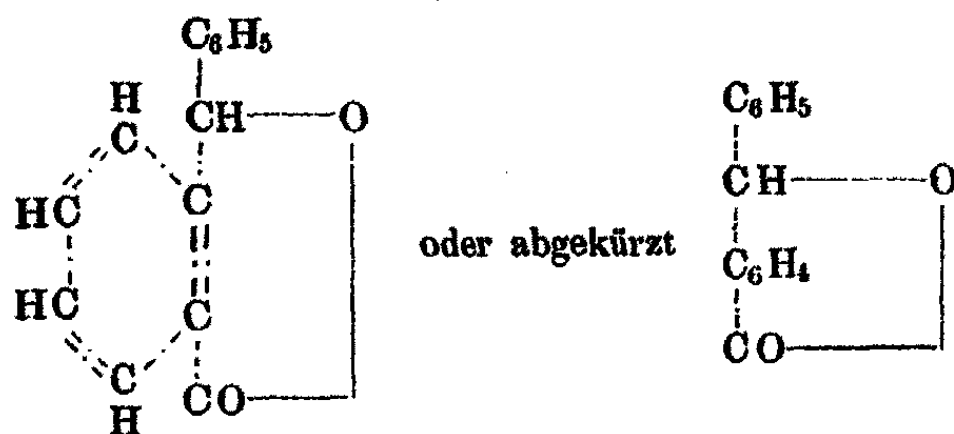
Durch diese Untersuchung halten wir es für erwiesen, dass das Benzil nur eine Carbonylgruppe enthält. Wenn wir nun hiernach die Formeln



für das Benzil als unzulässig ansehen, so sind wir doch, wie schon erwähnt, nicht im Stande, eine genügend gestützte Constitutionsformel an deren Stelle zu setzen. Wir möchten zwar darauf hinweisen, dass die früher gebrauchte Formel



mit dem, was wir bezüglich der Stellung des Sauerstoffs gefunden haben, im Einklang steht, wollen auch nicht unerwähnt lassen, dass unseren Beobachtungen ebenfalls Rechnung getragen würde, wenn man das Benzil als ein Lacton, etwa von der folgenden Formel, auffasste:



Allein auch gegen diese Formeln lässt sich vielerlei sagen, so dass wir sie nur anführen, um darauf hinzuweisen, dass Untersuchungen über die Natur dieses räthselhaften Körpers noch nach verschiedenen Richtungen fortgeführt werden können. Noch sei hervorgehoben, dass unsere Ansicht, welche das Benzil nicht als »Säureradikal« gelten lässt, mit Gräbe's Arbeit über das Diphtalyl harmonirt; denn diese

führt zu dem Schlusse, dass auch dieser Körper wahrscheinlich kein Säureradical, sondern eine lactonartige Substanz sei. — Im Anschluss an die mitgetheilten Versuche ist im hiesigen Laboratorium das Studium der Einwirkung von Hydroxylamin auf Säureanhydride (Phtalsäureanhydrid u. s. w.) und auf die Lactone in Angriff genommen worden. Ueber die betreffenden Arbeiten kann hoffentlich bald berichtet werden.

Zürich, Februar 1883.

95. Otto Freih. v. d. Pfordten: Zur Reduktion der Wolframverbindungen.

[Aus dem chem. Laborat. der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 26. Februar.)

Im Anschluss an eine frühere Abhandlung¹⁾ »zur Reduktion der Molybdänverbindungen« theile ich hier die Resultate des Studiums der analogen Verhältnisse beim Wolfram mit, indem ich mir wie dort eine ausführliche Besprechung, sowie insbesondere die Vergleichung der Reduktionsprodukte der vier Elemente: Chrom, Molybdän, Wolfram und Uran, auf eine andere Stelle verspare.

Die Reduktion der Wolframsäure durch Zink in saurer Lösung ist von Wöhler als Darstellungsmethode des Wolframdioxyds benutzt worden. Eine Angabe, ob diese Reaktion quantitativ verläuft und sich zu einer maassanalytischen Bestimmung des Wolframs mittelst Kaliumpermanganat verwerthen lässt, habe ich in der Literatur nicht gefunden. Nur Pisan²⁾ sagt gelegentlich seiner Notiz über die Reduktion der Molybdänsäure, er habe beim Wolfram keine befriedigenden Resultate erhalten. Es erschien daher wünschenswerth festzustellen, ob das Wolframdioxyd das Endprodukt der Reduktion der Wolframsäure bildet und ob sich auf den Reduktionsvorgang eine Bestimmungsmethode derselben gründen lässt.

Gewichtsanalytische Methoden.

Es wurde zunächst mittelst der für die quantitative Analyse von Wolframverbindungen zu Gebote stehenden Methoden das anzuwendende Präparat, welches aus dem käuflichen, mehrmals umkrystallisirten, normalen Natriumwolframat von der Formel $\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ bestand, auf seine Reinheit geprüft. Dasselbe wird zum Zweck der

¹⁾ Diese Berichte XV, 1925; vergl. auch XV, 2975.

²⁾ Compt. rend. 59, 301.

Analyse am besten durch Umschmelzen entwässert, worauf es genau nach der Formel Na_2WO_4 zusammengesetzt ist.

Die quantitative Bestimmung des Wolframs ist durch die Beständigkeit der Säure beim Glühen gegenüber der des Molybdäns wesentlich vereinfacht. Die von Berzelius empfohlene und von H. Rose auch auf das Molybdän angewandte Methode der Fällung der Säure mit Mercuronitrat wird dadurch bequem und giebt sehr gute Resultate.

Die von Scheibler¹⁾ und Gibbs²⁾ empfohlenen Zusätze von Ammoniak, resp. Quecksilberoxyd, sind ganz unnöthig, wenn man die concentrirte Auflösung des Wolframat in der Kälte durch einen Ueberschuss von concentrirter Mercuronitratlösung unter starkem Umrühren versetzt, bis der Niederschlag sich zusammenballt; er sitzt dann wasserklar ab, ohne jedoch krystallinisch zu werden.

Berechnet 78.91 pCt. WoO_3 ; gefunden 78.71—79.01 pCt.

Auch die zuerst von Scheele angegebene Methode, das Wolframat durch Abdampfen mit Salzsäure zu zersetzen, ist sehr empfehlenswerth.

Berechnet 78.91 pCt. WoO_3 ; gefunden 78.75—78.95 pCt.

Die auf beiden Wegen erhaltenen übereinstimmenden Resultate beweisen genügend die richtige Zusammensetzung meines Präparates.

Reduktion der Wolframsäure.

Im Allgemeinen findet die Reduktion der Wolframsäure durch Zink in saurer Lösung weit schwieriger statt, als die der Molybdänsäure. Bei Anwendung von Schwefelsäure oder verdünnter Salzsäure erhält man lediglich blauschwarze, trübe Flüssigkeiten, welche bei der Titration mit Kaliumpermanganat keine übereinstimmenden Zahlen geben; man gelangt nur mit stärkerer Salzsäure, am besten mit der schon bei der Molybdänsäure verwendeten 27 procentigen, zum Ziel. Die Reduktionsversuche wurden sämmtlich in circa 250 ccm fassenden Kölbchen mit kleinem Kugelaufsatz und Kautschukventil ausgeführt. Versetzt man die Auflösung einer geringen Menge von Wolframat mit Salzsäure von obiger Concentration und einer genügenden Menge Zink, so wird bei äusserst heftiger Reaktion die Lösung blau, dann schwarz, schwarzgrün und endlich nach circa 10 Minuten dunkel rothbraun; ein weiterer Farbenwechsel tritt nicht ein.

Diese rothe Lösung zeigt zwar im Spektralapparat kein charakteristisches Absorptionsspektrum, sondern lediglich einseitige Absorption; jedoch lässt sich mittelst des Spektroskops leicht erkennen, ob man das Ende der Reduktion erreicht hat, da alsdann das Spektrum

¹⁾ Journ. f. pract. Chem. 83, 273.

²⁾ Americ. Chem. Journ. 1, 219.

ein rothes Band zeigt, dem mehr oder weniger Gelb und Grün beigemischt ist, während die vorhergehenden trüben Lösungen keinerlei Farbenercheinung geben. — Titirt man nun die so charakterisirte Lösung auf die übliche Weise mit Permanganat, so erhält man Zahlen, die den für Reduktion zu Wolframdioxyd berechneten nahe stehen, dieselben jedoch nie erreichen. Trägt man dieselbe jedoch nach dem Zimmermann'schen¹⁾ Verfahren in überschüssiges Permanganat ein, so erhält man genaue, auf das Dioxyd stimmende Zahlen.

Das Endprodukt der Reduktion der Wolframsäure auf nassem Wege durch Zink ist also das Dioxyd W_2O_5 . Die Lösung desselben oxydirt sich theilweise an der Luft, wesshalb man nur mit der Zimmermann'schen Methode richtige Resultate erhält.

1 ccm $KMnO_4$ = 0.000285 Sauerstoff
 1 ccm Salzlösung = 0.0127 Salz
 1 ccm „ = 0.01004 W_2O_5
 1 ccm Ferrosulfat = 2.06 ccm Permanganat.

(30 g Eisendoppelsalz im Liter.)
 Salzsäure enthielt 27 pCt. HCl.

Ver- suche	Salz- lösung	HCl	Zn	über- schüssiges $KMnO_4$	$FeSO_4$	$KMnO_4$	Procente Sauerstoff
1.	10	80	16	38.4	7.0	24.0	6.81
2.	5	50	11	32.8	10.0	12.2	6.92
3.	10	70	14	34.8	5.0	24.5	6.95
4.	10	80	14	28.8	2.0	24.2	6.86
5.	10	80	15	51.2	13.0	24.4	6.92
6.	5	70	13	30.6	9.0	12.1	6.86

Berechnet für W_2O_5 6.89 pCt.

Maassanalytische Methode.

Auf die im Vorhergehenden besprochene Reduktion der Wolframsäure in salzsaurer Lösung lässt sich eine maassanalytische Bestimmungsmethode derselben gründen. Die Lösung des Salzes in wenig Wasser, welche nur 0.1 g W_2O_5 enthalten darf, wird auf dem Wasserbade erwärmt und sogleich mit 70—80 ccm 27 procentiger Salzsäure

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 213, 304.

versetzt; hierzu fügt man 14—15 g Zink in Stangenform und möglichst grossen Stücken, dessen etwaiger Eisengehalt durch Titration festgestellt ist. Die anfängliche Erwärmung verhindert eine Abscheidung von Wolframsäure in fester Form; eine spätere Erwärmung der Lösung ist unnöthig. Hat dieselbe die rothe Farbe angenommen, so kühlt man das Kölbchen völlig ab und spült den Inhalt desselben rasch und vorsichtig unter Umrühren in eine Porcellanschale, in welche man überschüssiges Permanganat, Mangansulfatlösung (40 ccm) und verdünnte Schwefelsäure (70—100 ccm), jedoch sonst kein Wasser gebracht hatte. Erst nach dem Ausspülen des Kölbchens verdünnt man auf circa 1 L, lässt überschüssige Ferrosulfatlösung einfließen und titirt mit Permanganat bis zum Eintritt der rosa Färbung. Die Methode hat den Nachtheil, dass sich nur sehr kleine Mengen Wolframsäure auf diese Weise reduciren lassen, wodurch die procentischen Fehler leicht gross werden; man kann jedoch durch Verdünnung einer grösseren Salzmenge auf bestimmtes Volum und Abziehen einer Anzahl Cubikcentimeter leicht der gestellten Bedingung genügen. Dass sich bei Einhaltung der gegebenen Vorschriften eine für maassanalytische Bestimmungen genügende Genauigkeit erzielen lässt, beweisen die erhaltenen Resultate.

1 ccm KMnO_4 = 0.000273 Sauerstoff,

1 ccm > = 0.00396 W_2O_3 .

1 ccm FeSO_4 = 2.34 ccm Permanganat.

(30 g Eisendoppelsalz im Liter.)

Salzsäure wie oben.

No.	Salz	KMnO_4 über- schüssig	FeSO_4	KMnO_4	Procente W_2O_3
1.	0.0868	43.0	11.0	17.26	79.2
2.	0.1027	41.7	9.0	20.64	79.6
3.	0.1177	40.1	7.0	23.72	79.8
4.	0.0987	50.2	13.0	19.78	79.3
5.	0.1042	46.5	11.0	20.76	78.9
6.	0.1229	47.6	10.0	24.20	77.9
7.	0.1236	43.1	8.0	24.38	78.1
8.	0.1267	55.6	13.0	25.18	78.7

Berechnet: 78.91 pCt. W_2O_3 .

96. M. Grodzki: Ueber den qualitativen Nachweis von Acetal.
(Eingegangen am 27. Februar.)

Da in neuerer Zeit das Acetal häufiger zu medicinischen Zwecken angewendet wird, war es wünschenswerth, eine Methode zu besitzen, welche gestattet, noch geringe Mengen dieses Körpers nachzuweisen.

Wie bekannt, ist Acetal gegen Alkalien ziemlich beständig, während es von Säuren bei Gegenwart von Wasser in Aldehyd und Alkohol übergeführt wird und zwar tritt diese Zersetzung in der Verdünnung äusserst leicht und schon in der Kälte ein. Da nun beide Zersetzungsprodukte, namentlich aber Aldehyd in reichlicher Menge, in alkalischer Lösung mit Jod, Jodoform geben, während reines Acetal diese Erscheinung durchaus nicht zeigt, ist man mit Leichtigkeit im Stande, hierauf eine Erkennungsmethode zu gründen.

Versetzt man eine verdünnte wässrige Lösung von Acetal auf die übliche Weise mit Normal-Natronlauge und Normal-Jodlösung, so erhält man eine völlig klare farblose Flüssigkeit. Säuert man dagegen dieselbe Acetalösung mit einigen Tropfen Salzsäure an und fügt alsdann Natronlauge und Jodlösung hinzu, so entsteht ein dichter gelber Niederschlag von Jodoform.

Bei dem so hohen Molekulargewicht des Jodoform ist man im Stande, noch ganz geringe Mengen Acetal nachzuweisen. So giebt z. B. 1 ccm einer $\frac{1}{10}$ procentigen Acetalösung nach obiger Methode noch deutlich wahrnehmbare Mengen von Jodoform.

97. V. Merz: Umwandlung von Phenolen in Nitrile und Carbonsäuren.

(Eingegangen am 28. Februar.)

Wie Weith und ich (diese Berichte X, 746) mitgetheilt haben, lassen sich aus den Monohalogenderivaten der Benzolkohlenwasserstoffe durch Erhitzen mit Cyanmetallen die entsprechenden Nitrile erhalten.

Ueber die Umwandlung der Phenole in Nitrile scheint nur eine einzige und zwar recht alte Angabe von Scrugham¹⁾ vorzuliegen.

Das aus Phenol durch Phosphorpentachlorid erhaltene Triphenylphosphat soll mit Cyankalium Benzonitril liefern.

Scrugham's Mittheilung ist im Laufe der Zeit, ungeachtet des erheblichen Interesses, welches sie bietet, vielfach in Vergessenheit

¹⁾ Jahresber. für Chemie 1854, 605.

gerathen und wird ihrer in manchen Lehrbüchern gar nicht mehr gedacht.

Die neutralen Phosphorsäureäther der Phenole können nun aus diesen durch Einwirkung von Phosphoroxchlorid leicht und in grosser Ausbeute¹⁾ dargestellt werden.

Ich habe daher Hrn. R. Heim veranlasst, erwähnte Ester auf ihr Verhalten beim Erhitzen mit Cyankalium eventuell Blutlaugensalz zu untersuchen. In der That entstehen Nitrile — und sind daraus durch Verseifung die erwarteten Säuren erhalten worden.

Derart hat Hr. Heim aus dem Triphenyl-, *o*- und *p*-Trikrätyl-, dann α - und β -Trinaphtylphosphat die Benzoesäure, *o*- und *p*-Toluylsäure, sowie die beiden Naphtolsäuren dargestellt.

Bleibt auch die Ausbeute an diesen Verbindungen erheblich hinter der Theorie zurück, so ist sie immerhin eine solche, dass die Gewinnung selbst grösserer Mengen von Monocarbonsäuren aus den Phenolen keine erheblichen Schwierigkeiten machen dürfte.

Auffallender Weise entstehen neben den einfachen Nitrilen, obschon nur spärlich, auch höhere Nitrile.

Hr. Heim wird über die Versuchseinzelheiten in Bälde ausführlich berichten.

Die Untersuchung über die Umwandlung von Phenolen in Nitrile beziehungsweise Säuren soll auf mehrwerthige Phenole ausgedehnt — und weiter ermittelt werden, ob sich statt der Phosphorsäureäther nicht auch andere Ester anwenden lassen.

Dann liegt natürlich nahe, die Ueberführung der Phenolester in Halogenkohlenwasserstoffe, Schwefelkohlenwasserstoffe u. s. w. zu versuchen.

Universität Zürich, Februar 1883.

98. Emil Jacobsen und C. L. Reimer: Ueber die Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Chinolinbasen.

(Eingegangen am 1. März.)

Im letzten Hefte der Berichte (S. 297) beschreibt M. Traub einen Körper, den er durch Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Chinolin erhalten hat, und welchem er die Formel $C_{17}H_9NO_2$ zuschreibt. Wir haben uns bereits seit längerer Zeit mit der Reaktion zwischen Phtalsäureanhydrid und Chinolin-, beziehungsweise Pyridinbasen beschäftigt und sind dabei auch dem von Traub beschriebenen Körper begegnet.

¹⁾ Diese Berichte XV, 639.

Bereits im Juli v. J. beobachtete der eine von uns, dass sogenanntes »Chinolin« aus Steinkohlentheer beim Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid einen gelben Farbstoff liefert, welcher Wolle und Seide ähnlich wie Pikrinsäure färbt. Weitere Versuche zeigten, dass auch viele andere Chinolinbasen, sowie Pyridinbasen ähnliche Farbstoffe geben. In Folge dessen meldete der eine von uns am 3. November v. J. ein Patent auf ein Verfahren zur Darstellung gelber Farbstoffe aus Chinolin- und Pyridinbasen an, in welchem die Darstellung dieser Farbstoffe mittelst Phtalsäureanhydrid, sowie auch ihre Ueberführung in Sulfosäuren etc. beschrieben ist. Diese Patentanmeldung liegt, wie aus der Patentliste ersichtlich, bereits seit dem 25. Januar d. J. im Kaiserlichen Patentamt aus. Die Eigenschaften der von Traub beschriebenen Verbindung lassen über ihre Identität mit dem von uns aus Steinkohlentheerchinolin erhaltenen Farbstoff kaum einen Zweifel, wenn auch Traub die färbenden Eigenschaften derselben nirgends erwähnt.

Indem wir somit die Priorität unserer Entdeckung dieses Farbstoffes constatiren, bemerken wir, dass wir bei der Analyse desselben etwas andere Resultate als Traub erhalten haben.

Wir beabsichtigen die Ergebnisse unserer jetzt nahezu abgeschlossenen Untersuchung demnächst ausführlich mitzutheilen und gehen deshalb jetzt nicht weiter auf diesen Gegenstand ein.

Zum Schluss wollen wir noch bemerken, dass unsere Versuche die völlige Verschiedenheit des Steinkohlentheerchinolins von dem nach Skraup's Methode dargestellten, künstlichen Chinolin, sowie dem Cinchonin-Chinolin erwiesen haben, so dass es nicht mehr zulässig erscheint, für alle diese Verbindungen kurzweg denselben Namen zu gebrauchen.

Berlin, den 1. März 1883.

99. J. Zimmermann und M. Knyrim: Einwirkung von Chloroessigsäureäther auf primäre Diamine.

(Vorgetragen von Hrn. Zimmermann.)

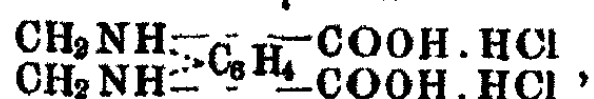
Durch die Einwirkung von Chloroessigsäureäther auf *m*-Phenylen-diamin entsteht, wie der Eine¹⁾ von uns gezeigt hat, *m*-Phenylen-diglycocoläthyläther neben salzsaurem Phenylen-diamin. Da es nicht gelungen war durch Einwirkung von Chloroessigsäure auf Phenylen-diamin direct zum zugehörigen Glycocol zu gelangen, so versuchten wir, den Aether zu verseifen, um auf diese Weise das Glycocol abzuschneiden. Digerirt man Phenylen-diglycocoläther mit starker Salzsäure, worin sich derselbe sehr leicht löst, einige Zeit am Rückfluss-

¹⁾ Diese Berichte XV, 518.

kühler oder im geschlossenen Rohr bei 100°, so scheiden sich beim Erkalten gut ausgebildete Krystallaggregate ab, die sich aus concentrirter Salzsäure umkrystallisiren lassen, in Wasser leicht löslich sind und deren Analyse folgende Zahlen ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	40.37	40.40 pCt.
H	5.24	4.72 »
N	9.51	9.43 »
Cl	23.58	23.90 »

Die berechneten Werthe beziehen sich auf die Formel $C_{10}H_{14}N_2O_4Cl_2$, welche den Körper als

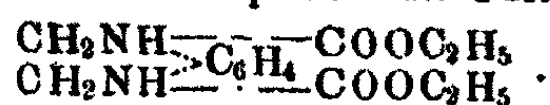


d. h. als salzsaures Phenylendiglycocol aufzufassen lässt. Aus dem Salz die Basis abzuschneiden, ist uns trotz mannigfacher Versuche nicht gelungen, wir erhielten stets unkrystallisirte Produkte. Auch ein Platinsalz konnte nicht erhalten werden. — *p*-Phenylendiamin wirkt, obgleich schwieriger, in demselben Sinne auf Chloroessigsäureäther. Das Reaktionsprodukt, welches der Masse mit Aether entzogen wird, ist in den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich und krystallisirt aus Wasser in farblosen, oft auch in braunen, derben Nadeln, welche bei 83° schmelzen.

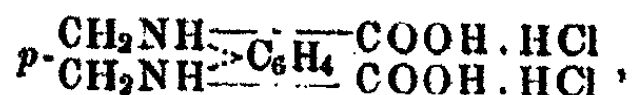
Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	59.62	60.00 pCt.
H	7.54	7.14 »

Die berechneten Werthe entsprechen der Formel:



Auch der *p*-Phenylendiglycocoläthyläther ist leicht löslich in Salzsäure; durch Digestion mit Salzsäure entsteht das salzsaure *p*-Phenylendiglycocol:



welches ebenfalls leicht löslich in Wasser ist, aus Salzsäure in farblosen Blättchen krystallisirt und mit Platinchlorid kein Platindoppelsalz liefert. Eine Chlorbestimmung ergab 24.27 pCt. Chlor, während die Theorie 23.90 pCt. verlangt.

Dass *o*-Phenylendiamin analog seinen beiden Isomeren auf Chloroessigsäureäther einwirkt, glauben wir annehmen zu dürfen, obgleich wir den bei 135° schmelzenden, in lungen, gelben Nadeln krystallisirten Körper noch nicht analysirt haben.

Toluyldiamin giebt mit Chloressigsäureäther digerirt Toluyldiglycocoläther; dieser Körper krystallisirt aus Petroleumäther in glasigen, meist etwas grünlich gefärbten Krystallen, aus Wasser in hellgelben Nadeln und lässt sich aus der alkoholischen Lösung durch Wasser fällen; der Schmelzpunkt liegt bei 70°, die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	61.56	61.22 pCt.
H	7.94	7.48 »
N	9.70 u. 9.61	9.52 »

Abweichend von den Phenylendiglycocoläthern gelang es nicht, diesen Aether mit Salzsäure zu verseifen.

100. H. von Pechmann: Synthese der Dihydronaphtoësäure.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Aus dem Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.)

(Eingegangen am 2. März.)

Im vorigen Jahre¹⁾ habe ich ausführlich darauf hingewiesen, dass Benzolabkömmlinge mit einer normalen Seitenkette von mindestens vier Kohlenstoffatomen sich bei geeigneter Behandlung in Naphtalin-Derivate überführen lassen müssen. Die in der damals angedeuteten Richtung unternommenen Versuche haben zu wohl charakterisirten Condensationsprodukten geführt, deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist.

Unterdessen ist es mir von Acetessigester ausgehend gelungen, in der erwarteten Weise ganz glatt zu Naphtalinabkömmlingen zu gelangen.

Mischt man Benzylacetessigäther mit 6—8 Theilen concentrirter Schwefelsäure, die vorher mit einigen Tropfen Wasser versetzt worden ist, und giesst ihn nach mehrstündigem Stehen in kaltes Wasser, so scheidet sich ein feinvertheiltes, weisses Pulver ab, welches nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Aether rein ist und bei der Analyse Zahlen giebt, die mit der Formel $C_{11}H_{10}O_2$ übereinstimmen.

	Berechnet	Gefunden	
C	75.9	76.0	76.0 pCt.
H	5.8	5.9	5.9 »

Die neue Verbindung entsteht demnach aus der freien Benzylacetessigsäure einfach durch Austritt eines Moleküls Wasser und ist zweifellos nichts anderes als eine Dihydronaphtoësäure.

¹⁾ Diese Berichte XV, 885.

Alle ihre Eigenschaften sprechen für diese Auffassung. In verdünntem, kohlensaurem Natrium löst sie sich schon in der Kälte unter Kohlensäureentwicklung. Mit Brom liefert sie ein Additionsprodukt. Durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure oder alkalischer Permanganatlösung können reichliche Mengen von Phtalsäure gewonnen werden. Erhitzt man die Säure im Reagenrohr, so destillirt sie grösstentheils unzersetzt, bei anhaltendem Kochen zerfällt sie jedoch in Kohlensäure und einen Kohlenwasserstoff, welcher ganz glatt durch Destillation der Säure mit Natronkalk erhalten werden kann. Derselbe bildet eine unzersetzt bei 199—201° siedende, nach Naphtalin riechende Flüssigkeit und gab für Analyse und Dampfdichte Zahlen, welche auf die Formel $C_{10}H_{10}$ stimmen.

	Berechnet	Gefunden
C	92.3	91.9 pCt.
H	7.7	7.9 »
Dichte	4.5	4.2 »

Der Körper ist demnach als ein Dihydronaphtalin aufzufassen und scheint mit der von Berthelot¹⁾ durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf Naphtalin dargestellten Dihydroverbindung identisch zu sein.

Die nähere Untersuchung der genannten Verbindungen wird binnen Kurzem beendet sein. Durch diese kurze Mittheilung möchte ich mir die weitere Bearbeitung dieses Gebietes, insbesondere das Studium der durch Einwirkung von Condensationsmitteln auf andere substituirte Acetessigäther entstehenden Körper, gewahrt haben.

München, den 1. Februar 1883.

101. S. Gabriel: Beitrag zur Kenntniss aromatischer Nitrosokörper.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DXIV.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 12. Februar.)

Durch die gegen Ende des vorigen Jahres mitgetheilten Versuche²⁾ ist gezeigt worden, dass Nitrosomethyl-*m*-nitrobenzol aus der Reihe der wahren Nitrosokörper — selbige enthalten die Gruppe (NO), — auszuschliessen ist; es kann, da es sich aus Hydroxylamin und *m*-Nitrobenzaldehyd unter Wasseraustritt bildet, der von Petraczek³⁾ benutzten Nomenclatur gemäss als *m*-Nitrobenzaldoxim oder nach

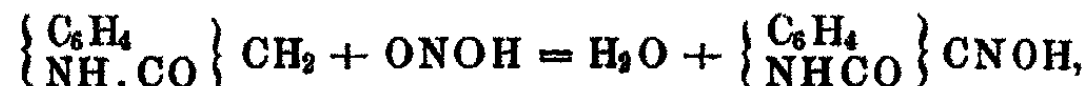
¹⁾ Bulletin de la soc. chim. 9, 288.

²⁾ Diese Berichte XV, 3057.

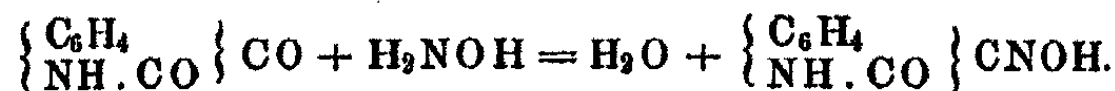
³⁾ Diese Berichte XV, 2783.

Maassgabe der von V. Meyer und Ceresole¹⁾ vorgeschlagenen Benennungen als Isonitrosomethyl-*m*-nitrobenzol bezeichnet werden, gehört also zur Klasse der Isonitrosokörper²⁾, welche durch die Gruppe $C \equiv N \cdot OH$ charakterisirt sind. Derselben Körperklasse musste in Folge analoger Bildung aus *o*-Nitrobenzaldehyd und Hydroxylamin das Nitrosomethyl-*o*-nitrobenzol zugezählt werden. Ueber die Constitution der übrigen, gelegentlich früherer Arbeiten mit der Phenylsäure erhaltenen Nitrosokörper sollten weitere, ähnliche Versuche entscheiden. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich nun mit zweien der aus Phenyllessigsäure resultirenden Nitrosoverbindungen, dem Nitrosooxindol und dem *o*-Nitrophenylnitrosoessigäther.

I. Nitrosooxindol, $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} CHNO \cdot CN \\ NH \end{array} \right.$, war aus dem *p*-Amidooxindol, d. h. dem inneren Anhydrid der *p*-*o*-Diamidophenyl-essigsäure, durch Behandlung mit Amylnitrit und Kochen des zunächst entstandenen *p*-Diazonitrosooxindolchlorids mittelst Alkohols erhalten worden.³⁾ Zuerst hat bekanntlich Baeyer dieselbe Verbindung und zwar aus Oxindol und salpetriger Säure dargestellt. Wenn sie eine Isonitrosoverbindung ist, kann ihre Bildung aus salpetriger Säure am einfachsten durch folgendes Schema gegeben werden:



und aus dem Hydroxylamin und einem Körper, der die Gruppe CO an Stelle von CH₂ enthält, konnte sie vielleicht folgendermaassen entstehen:



Die als erstes Glied der letzten Gleichung fungirende Formel bezeichnet aber das innere Anhydrid der *o*-Amidophenylglyoxylsäure, d. h. das Isatin.⁴⁾

Lässt man ein Gemisch von 1 Molecül Isatin und 1 Molecül Hydroxylaminchlorhydrat und $\frac{1}{2}$ Molecül Soda in wässrig-alkoholischer Lösung einige Stunden stehen, so fallen auf Zusatz von Wasser orangegelbe Nadeln aus; um indess sicher zu sein, dass die Einwirkung beendet ist, fällt man erst nach 24stündigem Stehen das Reactionsproduct mit Wasser, sammelt die Fällung und krystallisirt sie zur Reinigung einige Male aus einem Gemisch gleicher Volumina Wasser und Alkohol um; die nachstehenden Analysen

¹⁾ Diese Berichte XV, 3067.

²⁾ Diese Berichte XV, 3067; XVI, 167.

³⁾ Gabriel und Meyer, diese Berichte XIV, 832, 2332.

⁴⁾ Claisen und Shadwell, diese Berichte XII, 350.

	Ber. für $C_8H_5N_2O_7$	Gefunden
C	59.26	59.03 pCt.
H	3.60	3.76 »
N	17.28	17.22 »

zeigen, dass in der That eine Substanz von der Zusammensetzung des Nitrosooxindols vorliegt, mit welchem sie auch in Bezug auf Aussehen, Krystallform, Löslichkeit in Alkali (mit gelber Farbe) durchaus übereinstimmt. Zum definitiven Nachweis der Identität der beiden Körper wird es jedoch nöthig sein, die Derivate derselben mit einander zu vergleichen, welche z. B. durch Einwirkung von Brom sowie von reducirenden Mitteln entstehen.

II. *o*-Nitrophenylnitrosoessigsäures Aethyl, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CHNO \cdot CO_2C_2H_5$, hatte sich gebildet, als man *p*-Amido-*o*-nitrophenylessigsäureäther mit Amylnitrit in alkoholischer Lösung erwärmte¹⁾; es war also nicht blos die Amidogruppe eliminirt, sondern der damaligen Anschauung gemäss ein Wasserstoffatom der Kohlenstoffseitenkette durch NO ersetzt worden. Fasst man die Verbindung als einen Isonitrosokörper auf, so kommt ihm die Formel (1) $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CNOH \cdot CO_2C_2H_5$ (2) zu, und er müsste sich voraussichtlich auch aus dem Hydroxylamin und der Verbindung (1) $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO_2C_2H_5$ (2), d. h. *o*-Nitrophenylglyoxylsäureäther, unter Wasserabspaltung bilden. Da aber die Bereitung des genannten Aethers ziemlich umständlich ist, so wurde ein Versuch zunächst mit dem leichter erhältlichen Phenylglyoxylsäureäther²⁾ (Siedepunkt 257°), und zwar wie folgt, angestellt. Man liess 1 Molecül desselben mit 1 Molecül Hydroxylaminchlorhydrat und $\frac{1}{2}$ Molecül Soda in wässrig-alkoholischer Lösung 24 Stunden in Berührung; beim Verdunsten des Reactionsgemisches hinterblieb eine flüssige, bald erstarrende, in Alkali lösliche Masse, welche aus siedendem Wasser, worin sie mässig löslich ist, in glasglänzenden, farblosen, langen, bei 112—113° schmelzenden Nadeln anschiesst; dieselben lösen sich leicht in Chloroform, Aether, Eisessig, heissem Alkohol und Benzol, schwieriger in Petroleumäther und Schwefelkohlenstoff. Eine Verbrennung ergab:

	Ber. für $C_{10}H_{11}NO_3$	Gefunden
C	62.18	61.17 pCt.
H	5.70	5.86 »

bestätigt also, dass Phenylisonitrosoessigäther, $C_6H_5 \cdot CNOH \cdot CO_2C_2H_5$, vorliegt. Nunmehr wurde unter völlig analogen Bedingungen der entsprechende Versuch mit dem Aether der *o*-Nitrophenylglyoxylsäure³⁾ angestellt; man erhält selbigen in der üblichen Weise durch

¹⁾ Gabriel und Meyer, diese Berichte XIV, 825, 830 u. f.

²⁾ L. Claisen, diese Berichte X, 846.

³⁾ Claisen und Shadwell, diese Berichte XII, 350; vgl. auch Claisen und Thompson, diese Berichte XII, 1943.

Sättigen der alkoholischen Lösung der Säure mit Salzsäuregas, Füllen mit Wasser, Auswaschen mit Soda und Wasser, als ein farbloses Oel, welches bald zu weissen Krystallen erstarrt. Die Einwirkung des Hydroxylamins auf den Nitroäther ist in 24 Stunden vollendet; man dämpft das Reaktionsgemisch auf dem Wasserbad ein, löst das hinterbleibende Oel mit verdünnter Natronlauge und säuert die klare, gelbe Lösung an, worauf eine krystallinische Fällung entsteht, welche aus siedendem Wasser in langen, glasglänzenden Nadeln erhalten wird; die Elementaranalyse ergab:

	Ber. für $C_{10}H_{10}N_2O_5$	Gefunden
C	50.42	50.74 pCt.
H	4.20	4.45 »

Diese Resultate fixiren hinlänglich genau die Zusammensetzung als *o*-Nitrophenylisonitrosoessigäther; der Schmelzpunkt der Verbindung, 163—163.5°, sowie ihre sonstigen Eigenschaften stimmen mit der aus Nitroamidophenyllessigsäure erhaltenen Substanz vollkommen überein: die schwache Gelbfärbung der letzteren darf geringen Verunreinigungen zugeschrieben werden, welche sich bei den geringen Mengen des verfügbaren Materials nicht entfernen liessen. An dieser Stelle mag übrigens eine frühere Angabe berichtigt werden: der *o*-Nitrophenylisonitrosoessigäther ist in Ammoniak nicht unlöslich, sondern ziemlich löslich in concentrirtem, schwach löslich in verdünntem; dagegen wird er selbst von verdünnter Kalilauge leicht (mit gelber Farbe) aufgenommen.

Ich benutze die Gelegenheit, einige weitere Mittheilungen über die Darstellung, Umsetzungen und Verbindungen des Nitrobenzaloxims, zumal der Metaverbindung, anzuknüpfen.

Die Darstellung des Nitrobenzaloxims [Isonitrosomethylnitrobenzols]¹⁾, und zwar sowohl der Ortho-, Meta- wie der Paraverbindung²⁾, lässt sich fast momentan ausführen, wenn man den entsprechenden Nitrobenzaldehyd mit der genügenden Menge (mehr als 2 Moleküle) gelösten Alkalis übergiesst und Hydroxylaminchlorhydrat (1 Molekül), fest oder in Lösung, hinzufügt; dabei geht der Aldehyd mit rothgelber Farbe in Lösung, indem das Alkalisalz der Isonitroverbindung entsteht, welches sich, wenn die Lösung hinreichend concentrirt ist, alsbald als gelbes, resp. bräunlich gelbes Pulver abscheidet und auf Zusatz von Wasser oder durch Erwärmen wieder gelöst wird; versetzt man die Lösung

¹⁾ Der Kürze wegen soll in der Folge stets die erstere Bezeichnung benutzt werden.

²⁾ Ueber die Paraverbindung gedenke ich in Bälde gemeinsam mit Hrn. M. Herzberg zu berichten.

nun mit Salzsäure, so scheidet sich sofort ein Krystallbrei der Isosnitrosoverbindung ab, welcher nach dem Abfiltriren für alle später zu erwähnenden Versuche genügend rein ist.

Die Bildung der Nitrobenzaldoxime aus Hydroxylamin und den Nitrobenzaldehyden forderten dazu auf, die Spaltung der ersteren in die beiden zur Darstellung benutzten Componenten mit Hilfe von Säuren zu versuchen, umso mehr, als die analoge Spaltung für andere Aldoxime¹⁾ höchst wahrscheinlich gemacht, für Acetoxime²⁾ nachgewiesen ist.

Nun hatten zwar frühere Experimente gelehrt, dass Nitrobenzaloxim (sowohl *o*- wie *m*-) durch Salzsäure bei 160—170° nicht in Nitrobenzaldehyd und Hydroxylamin, sondern in Nitrobenzoesäure und Ammoniak zerfällt, dagegen bei 130—140° keine merkliche Zersetzung erleidet; allein es war darum die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass sich in der ersten Phase der Reaction Hydroxylamin und Nitroaldehyd gebildet hatte; diese Spaltungsproducte konnten sich aber beim Erkalten des Rohrs wieder zur ursprünglichen Verbindung vereinigt haben: daher fand sich letztere nach dem Erhitzen auf 130—140° unverändert wieder vor; hingegen konnten sich oberhalb 140° die beiden Spaltungsproducte zu Ammoniak und Nitrobenzoesäure umgesetzt haben. Diese Interpretation scheint nach folgenden Versuchen die richtige.

Kocht man *m*-Nitrobenzaloxim mit Wasser am absteigenden Kühler, so gehen mit den Wasserdämpfen nur äusserst minimale Mengen der unveränderten Substanz über, welche man daran erkennt, dass sich die wenigen Flöckchen im Destillat auf Zusatz von Natronlauge mit gelber Farbe lösen. Setzt man nunmehr Salzsäure zum Inhalt des Destillirkolbens und destillirt von neuem, so geht sofort *m*-Nitrobenzaldehyd in reichlicher Menge über, welcher sich in farblosen Flocken im Kühler ansetzt, während im Kolben Hydroxylaminchlorhydrat zurückbleibt, welches an seiner Fähigkeit, Kupferoxydsalze zu reduciren und mit *m*-Nitrobenzaldehyd zur ursprünglichen Verbindung zusammenzutreten, erkannt wurde.

Das Nitrobenzaloxim verwandelt sich also durch Kochen mit Salzsäure in der That in Hydroxylaminchlorhydrat und Nitrobenzaldehyd zurück.

Ein zweiter Versuch zeigte nun, dass *m*-Nitrobenzaldehyd und Hydroxylaminchlorhydrat (nicht freies Hydroxylamin, wie bei früheren Versuchen) durch eintägiges Stehen in alkoholischer Lösung das Nitrobenzaloxim bilden: die Flüssigkeit hatte saure Reaction angenommen,

¹⁾ Petraczek, diese Berichte XV, 2783.

²⁾ V. Meyer u. Ceresole, diese Ber. XV, 3067; Janny, ibid. XVI, 170.

gab beim Verdunsten Salzsäuregas ab und hinterliess dabei die bei 118—119° schmelzende Isonitroverbindung: daraus lässt sich schliessen, dass bei Digestion der letzteren mit Salzsäure im geschlossenen Rohr die durch Spaltung entstehenden beiden Componenten beim Erkalten zur ursprünglichen Verbindung wieder zusammentreten können. Endlich lehrte ein drittes Experiment, dass Hydroxylamin und *m*-Nitrobenzaldehyd, mit concentrirter Salzsäure auf 150—160° erhitzt, sich in Ammoniak und *m*-Nitrobenzoesäure umsetzen.

Die eben besprochene Umsetzung mit Salzsäure rückt auch den früher geschilderten, durch saure Oxydationsmittel bewirkten Zerfall der Nitrobenzaldoxime in Nitrobenzaldehyd und Stickoxydul dem Verständniss näher: zweifellos ist dabei zunächst lediglich durch Wirkung der Säure Aldehyd und Hydroxylamin entstanden; letzteres wird aber unter oxydirenden Einflüssen in Stickoxydul¹⁾ verwandelt.

Das Natriumsalz des *m*-Nitrobenzaldoxims, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CNO} \cdot \text{Na} + 2 \text{H}_2\text{O}$, wird erhalten, wenn man das Aldoxim in heisser, mässig concentrirter Natronlauge löst und die rothgelbe Lösung langsam erkalten lässt. Dabei scheiden sich lange, derbe, orange-gelbe Nadeln aus, welche, nach dem Absaugen und Auswaschen mit Alkohol über Schwefelsäure getrocknet, sich nach der oben gegebenen Formel zusammengesetzt erwiesen:

Ber. für $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_5\text{Na}$	Gefunden
C 37.50	37.17 pCt.
H 4.02	4.43 »
Na 10.27	10.35; 10.46 pCt.

Das Salz zersetzt sich bei ca. 140 — 150° unter schwacher Verpuffung und Hinterlassung einer schwammigen Kohle; bei dem Versuch, es zu entwässern (bei 120°) erleidet es tiefer gehende Zersetzung. Mit Wasser übergossen bildet es eine auf wenige Momente völlig klare, gelbe Lösung, bald aber beginnt das Aldoxim in feinen Nadeln auszufallen, indem das Wasser, wie eine Säure wirkend, das Salz zersetzt.

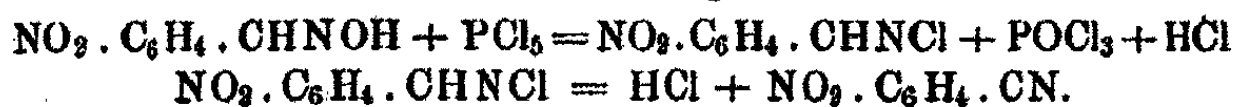
Die Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf *m*-Nitrobenzaloxim (1 Molecül auf 1 Molecül) verläuft äusserst stürmisch; die gepulverte Mischung verflüssigt sich zischend unter heftiger Erhitzung und Gasentwicklung, darnach erstarrt die Masse zu einer krystallinischen Kruste, welche durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser lange, feine Nadeln vom Schmelzpunkt 115 — 117° ergab; dieselben stellen den Eigenschaften und Analysen zufolge *m*-Nitrobenzonnitril²⁾, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CN}$, dar.

¹⁾ Vgl. Donath, diese Berichte X, 766; Meyerlingh, ibid. 1940.

²⁾ Fricke, diese Berichte VII, 1321.

Ber. für $C_7H_4N_2O_2$	Gefunden
C 56.76	57.12 pCt.
H 2.70	2.92 »

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass die Reaction in zwei getrennten Phasen und zwar im Sinne folgender Zeichen verlaufen ist:

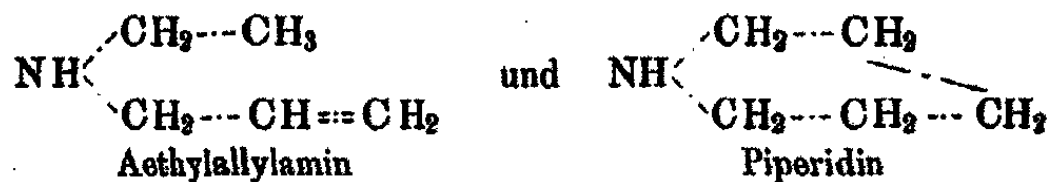


Die Reaction könnte vielleicht bei Körpern, in welchen der an Kohlenstoff gebundene Wasserstoff der Gruppe CHNOH durch Atomcomplexe ersetzt ist, in der ersten Phase stehen bleiben. Dahin zielende Versuche mit dem oben beschriebenen Phenylisonitrosessigäther, $C_6H_5 \cdot CNOH \cdot CO_2C_2H_5$, haben bis jetzt nur gezeigt, dass eine kaum minder heftige Reaction als bei dem Nitrobenzaldoxim eintritt¹⁾.

102. O. Liebermann und G. Paal: Ueber Derivate des Allylamins.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Bereits im Jahre 1873 hat Rinne²⁾, von dem Gedanken ausgehend, dass Piperidin und Aethylallylamin die gleiche Rohformel besitzen, die Aethylirung des Allylamins studirt, und die Nichtidentität des Aethylallylamins mit Piperidin festgestellt. Nachdem man aber seither die Constitution des Piperidins genauer kennen gelernt hat, erscheint auch wieder ein innerer Zusammenhang und eine Ueberführbarkeit des Aethylallylamins und seiner Homologen in Piperidin und die Homologen desselben keineswegs ausgeschlossen. Betrachtet man nämlich die Formeln:

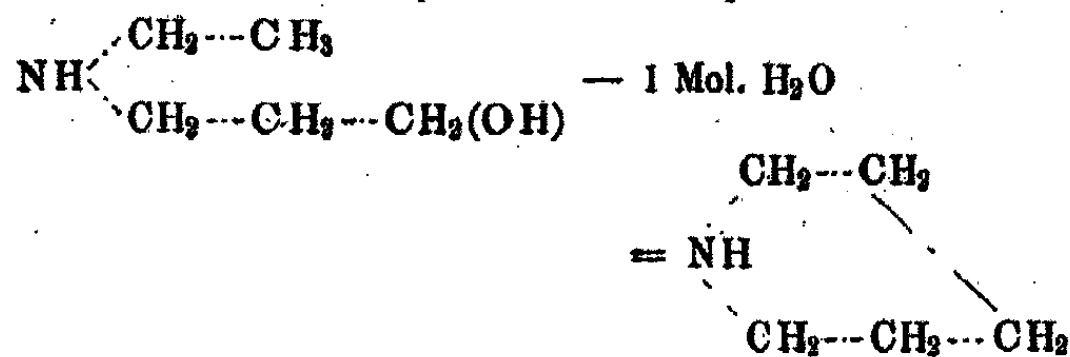


so wäre behufs Umwandlung der ersteren in die zweite Verbindung nur eine Umlagerung nöthig, welche unter Aufhebung der doppelten Bindung den Schluss des Pyridinringes bewerkstelligte. Eine derartige Umlagerung schien uns möglicherweise durch Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf die Allylbase bewirkt werden zu können. Wir setzten dabei voraus, dass die concentrirte Schwefelsäure, wie es

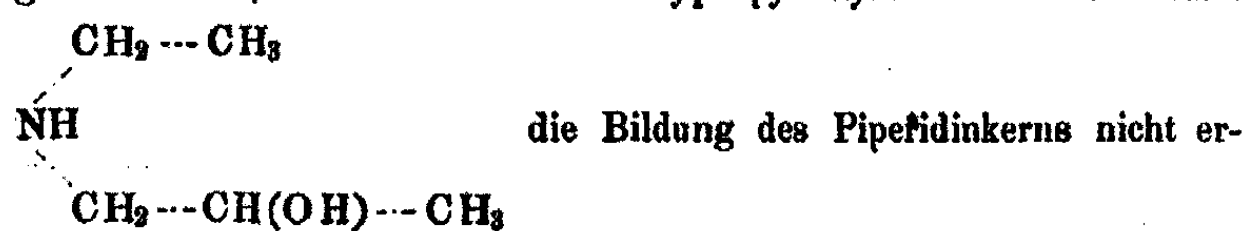
¹⁾ Vgl. auch A. Janny, diese Berichte XVI, 172.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 168, 261.

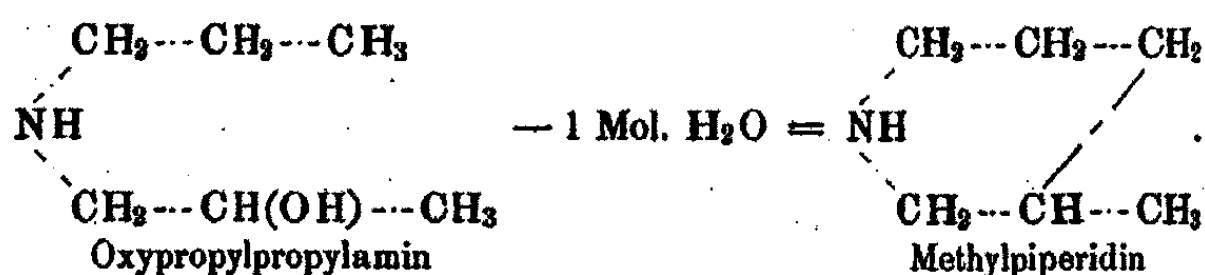
Oppenheim¹⁾ bereits am Chlorallyl beobachtet hat, der Allylgruppe ein Wassermolekül zuführen, dieses dann aber unter Entnahme eines Wasserstoffs aus dem Aethylrest wieder abspalten könnte.



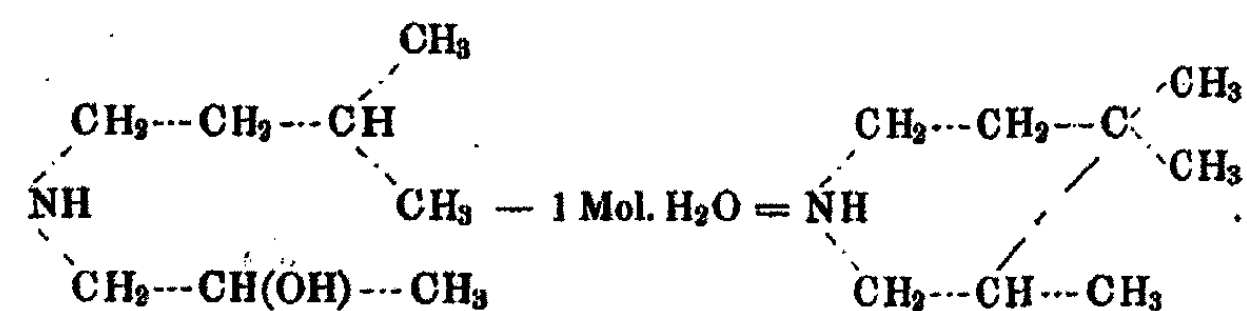
Da indess der Analogie nach zu erwarten stand, dass die Wasseraddition an den Allylrest so verlaufen möchte, dass die Hydroxylgruppe nicht dessen End- sondern seinem mittleren Kohlenstoffatom zugeführt würde, und da aus einem Oxypropyläthylamin von der Formel



folgen kann, so setzten wir von vorn herein keine allzugrossen Hoffnungen in das Gelingen dieser Versuche in der Aethylreihe. Dagegen liegt es auf der Hand, dass es nur der Verlängerung der Alkylkette, d. h. der Anwendung der höheren Homologen des Aethylallylamins bedarf, um wieder die Bildung des Piperidinkerns theoretisch möglich erscheinen zu lassen:



Um die Schliessung des Rings zu ermöglichen, mochte es vielleicht nöthig werden, Alkylgruppen mit einem möglichst beweglichen Wasserstoffatom anzuwenden, wie es z. B. das tertiäre des Isoamyls ist. Allylisoamylamin könnte dann ein Trimethylpiperidin in folgender Weise liefern:



¹⁾ Ann. Chem. Pharm. Suppl. VI, 367.

Die Aufgabe schien daher auch in sofern reizvoll, als sie gestatten würde, nach Belieben die verschiedenartigsten Homologen ebenso wie die Alkylverbindungen des Piperidins zu gewinnen.

Wir haben bisher nur den ersten Theil unserer Erwartungen betreffs der Wasseraufnahme bestätigt gefunden und theilen im Folgenden das angesammelte Material mit; bezüglich der zweiten Phase der beabsichtigten Reaktion sind wir noch zu keinem abschliessenden Urtheil gelangt. Nebenbei haben wir noch ein sehr eigenthümliches Verhalten der Allylplatinsalmiäke aufgefunden.

Von den Alkylallylaminbasen haben wir die des Aethyl, Propyl und Amyl dargestellt. Behufs der Alkylierung befand sich das Allylamin (bis zu 100 g) in einem mit aufsteigendem Kühler verbundenen und in kaltes Wasser eingestellten Rundkolben, in welchen das Alkylhalogenür (Aethyljodür, Normalpropylbromür, Isoamylbromür) je 1 Molekül auf 1 Molekül Base, langsam zutropfen gelassen wurde. Die Aethylverbindung blieb nach beendetem Zutropfen über Nacht stehen und wurde dann noch 1 Stunde im Wasserbad erwärmt, wonach die ganze Masse in Reaktion getreten und in einen Krystallkuchen verwandelt war. Mit dem Bromamyl ging die Reaktion schon so träge vor sich, dass nach etwa 16stündiger Behandlung im Wasserbade noch 15 pCt. des Bromamyls unverbunden waren. Die weitere Darstellung der Aethylverbindungen geschah ganz nach der Vorschrift von Rinne; für die Basen mit höherem Radikal kam ein abgekürztes Verfahren zur Anwendung. In diesen Fällen wurde die Reaktionsmasse in wenig Wasser gelöst, und durch Filtration durch ein Nastfilter von noch unangegriffenem Alkylhalogenür getrennt; die durch festes Natron darauf alkalisch gemachte Lösung schied einen Theil der Base an der Oberfläche aus, der abgehoben wurde; der Rest wurde mit Aether ausgeschüttelt, nach Verjagen des Aethers mit dem erstgewonnenen Basen-antheil zusammen über Stangenkali getrocknet und dann rektificirt. Etwaige Ammoniumbasen, welche in der mit Aether ausgeschüttelten wässrigen Lösung verblieben sein mussten, wurden bisher nicht näher untersucht.

Neben der secundären Base hatten sich stets, im etwa halben Gewicht derselben, tertiäre Basen gebildet. Stets fand sich auch noch unangegriffenes Allylamin vor. Die Trennung dieser Gemische durch Fraktioniren erforderte oft wiederholte Destillationen; auch so konnten die Siedepunkte nur innerhalb mehrerer Grade liegend erhalten werden. Bisweilen trübte sich beim Destilliren die Flüssigkeit und es schieden sich kleine Mengen glitzernder Blättchen aus, die später wieder verschwanden oder verharzten, und deren genauere Untersuchung bisher nicht gelang. Die so erzeugten Allylbasen sind farblose, dem Allylamin ähnlich riechende Flüssigkeiten. Ihre Löslichkeit im Wasser nimmt mit der Zahl und Grösse der Alkyle beträchtlich ab; während

Allylamin und Aethylallylamin mit Wasser mischbar sind, bedarf Propyl- etwa 15—20, Dipropylallylamin mindestens 50 Theile Wasser zur Lösung, Amylallylamin ist darin fast unlöslich.

Die salzsauren Lösungen dieser Basen entfärben sämmtlich Bromwasser; übersättigt man darauf mit Alkali, so werden selbst sehr verdünnte Lösungen durch Ausscheiden einer gelblichen, öligen Base milchig getrübt; diese Reaction haben wir später zur Prüfung auf die Anwesenheit der noch unveränderten Allylgruppe benutzen können.

Monoäthylallylamin, $(C_3H_5)(C_2H_5)NH$. Bereits von Rinne dargestellt. Den von ihm angegebenen Siedepunkt können wir bestätigen; wir fanden ihn bei 84—86°.

Salzsaures Aethylallylaminplatinchlorid,
 $[(C_2H_5)(C_3H_5)NH \cdot HCl]_2 \cdot PtCl_4$,
 krystallisirt aus Wasser in orangefarbenen, ziemlich gut ausgebildeten Krystallen, aus Alkohol in Nadeln, und ist wasserfrei. Schmelzpunkt unter Erweichen bei 154—156°.

	Gefunden	Berechnet
Pt ¹⁾	33.45	33.62 pCt.

Das saure Oxalat bildet in Alkohol schwerlösliche farblose Blättchen.

Diäthylallylamin, $(C_2H_5)_2(C_3H_5)N$. Rinne giebt den Siedepunkt bei 100—103° an, nach unseren Beobachtungen liegt er höher zwischen 110—113°.

Salzsaures Diäthylallylaminplatinchlorid,
 $[(C_2H_5)_2C_3H_5N \cdot HCl]_2 \cdot PtCl_4$.
 Aus Alkohol krystallisirt dasselbe in grossen, hell orange gefärbten, spiessigen, wasserfreien Krystallen, die bei 128—130° schmelzen.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	
Pt	30.20	30.53	30.76	30.54 pCt.

Aus Wasser krystallisirt es in orangerothern, flächenreichen, triklinen Formen, gleichfalls wasserfrei (Analyse III). Ueber den Wassergehalt dieser und der folgenden Platinchloridsalze kann man sich leicht täuschen, da sie bereits bei 110° einen kleinen Gewichtsverlust erleiden, der aber nicht von Krystallwasser, sondern von beginnender Zersetzung herrührt. Das Trocknen darf daher nicht über 104° geschehen.

Monopropylallylamin, $(C_3H_7)(C_3H_5)NH$. Die Base siedet bei 110—114°, ihr specifisches Gewicht beträgt 0.7708 bei 18° und auf Wasser von derselben Temperatur bezogen.

¹⁾ Pt = 194.5.

Salzsaures Propylallylaminplatinchlorid,
 $[(C_3H_7)(C_3H_5)NH \cdot HCl]_2PtCl_4$,
 orange Krystalle.

	Gefunden	Berechnet
Pt	31.89	31.90 pCt.

Saures oxalsaures Propylallylamin, $(C_3H_7)(C_3H_5)NH \cdot (C_2O_4H_2)$. Beim Zusatz alkoholischer Oxalsäurelösung zur Base fällt das saure Oxalat als dicker weisser Krystallbrei aus. Setzt man Base im Ueberschuss zu, so löst sich wieder Alles auf, da das neutrale Salz sehr leicht löslich ist. Beim Verdunsten wird Letzteres in breiten äusserst dünnen, durchsichtigen, zerfliesslichen Blättern erhalten. Erhitzt man dasselbe trocken im Wasserbade, so verliert es die Hälfte seiner Base und geht in das saure Oxalat über, welches aus Alkohol in schönen, schwer löslichen Nadeln krystallisirt erhalten wird. Nach zweistündigem Erhitzen des mit Ueberschuss von Base dargestellten neutralen Oxalats im Wasserbade fanden sich kaum noch Spuren des neutralen Salzes vor, welche beim Umkrystallisiren aus Alkohol in der Mutterlauge bleiben. Das saure Oxalat ist wasserfrei:

	Gefunden	Berechnet
C	51.33	50.79 pCt.
H	8.56	7.94 »
N	8.30	7.41 »

Da die Zahlen vorstehender Analyse nicht sehr scharf ausgefallen waren, so wurde zur Controlle eine Oxalsäurebestimmung ausgeführt, welche ergab:

	Gefunden	Berechnet
Oxalsäure	48.34	47.62 pCt.

Auch die übrigen Allylbasen geben unter denselben Bedingungen krystallisirte, in Alkohol schwer lösliche saure Oxalate.

Dipropylallylamin, $(C_3H_7)_2(C_3H_5)N$. Den Siedepunkt der Base konnten wir nicht genau feststellen. Er dürfte etwa bei 145–150° liegen.

Salzsaures Dipropylaminplatinchlorid,
 $[(C_3H_7)_2(C_3H_5)N \cdot HCl]_2PtCl_4$,
 wird leicht rein erhalten, da es aus Wasser in sehr schön glänzenden, dicken, orangeröthen Krystallen gewonnen wird, wobei aber längeres Kochen zu vermeiden ist. Die Krystalle verwittern nicht und sind wasserfrei; ihr Pulver ist auffallend hell gefärbt.

	Gefunden		Berechnet
Pt	28.17	28.17	28.31
			28.13 pCt.

Hr. Bärwald hatte die Güte, die Krystalle im Institut des Hrn. Dr. Arzruni zu messen, und theilt uns darüber gütigst das Folgende mit:

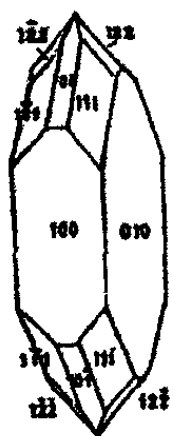
Krystallsystem: rhombisch.

$$a : b : c = 0.98312 : 1 : 1.12170.$$

Beobachtete Formen: 111, 101, 100, 010, 122, 142.

Lobhaft roth gefärbte, nach der Axe c entwickelte Krystalle:

	Beobachtet	Berechnet
111. $\bar{1}11$	$= 72^\circ 58'$	—
111. $\bar{1}11$	$= 74^\circ 25'$	—
010. 111	$= 53^\circ 34'$	$53^\circ 31'$
101. 111	$= 36^\circ 29'$	$36^\circ 29'$
100. 111	$= 52^\circ 50'$	$52^\circ 48'$
111. 122	$= 16^\circ 25'$	$16^\circ 24'$
122. $\bar{1}22$	$= 41^\circ 35'$	$41^\circ 35'$
100. 142	$= 76^\circ 36'$	$76^\circ 55\frac{1}{2}'$
142. $\bar{1}42$	$= 26^\circ 31\frac{1}{2}'$	$26^\circ 29'$
111. 142	$= 28^\circ 38'$	$28^\circ 41'$
010. 142	$= 27^\circ 03'$	$27^\circ 10'$



Sehr vollkommen spaltbar nach 100, weniger nach 111. Ebene der optischen Axen 001; erste Mittellinie die Axe a . Starke Dispersion.

2 E für Natriumlicht $61^\circ 26'$.

Lithiumlicht $51^\circ 58'$

Thalliumlicht wird vollkommen absorbiert.

Als wir die Mutterlaugen dieser aus kochendem Wasser unkrySTALLISIRTE Verbindung der allmählichen Verdunstung an der Luft überliessen, wurden rein citronengelbe, zu Kugeln gruppirte Nadelchen eines neuen Platinsalzes beobachtet. Dieselben zeigten einen so abweichenden Platingehalt, dass wir sogleich vermutheten, sie möchten nicht einer unserm Dipropylallylamin beigemischten Base, sondern der Zersetzung der oben beschriebenen Platinverbindung ihren Ursprung verdanken. Der Versuch bestätigte diese Ansicht.

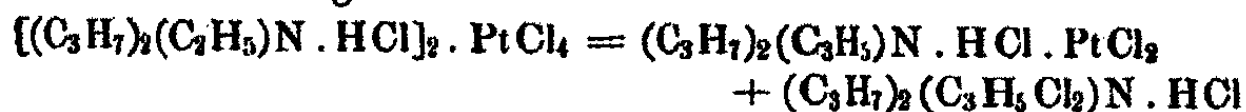
Kocht man die orangefarbene, wässrige Lösung der Krystalle von salzsaurem Dipropylallylaminplatinchlorid einige Zeit unter Erneuerung des verdunstenden Wassers, so hellt die Lösung beträchtlich auf. Bei einer gewissen Concentration wird die erkaltende Lösung von einer sich ölig abscheidenden Platinverbindung trübe. Setzt man nun wieder etwas Wasser hinzu, kocht auf und lässt dann langsam erkalten, so scheidet sich die neue Verbindung in feinen, citronengelben Nadeln ab.

Salzsaures Dipropylallylaminplatinchlorür,
 $(C_3H_7)_2(C_3H_5)N \cdot HCl \cdot PtCl_2$.

Man kann die feuchte Verbindung ohne Veränderung wiederholt aus Wasser umkrystallisiren; einmal getrocknet, wie auch nach mehrtägigem feuchten Stehen, verträgt sie dies nicht mehr, indem dann eine theilweise Abscheidung von Platin erfolgt. Auch bei gewöhnlicher Temperatur reducirt sich die trockene Verbindung nach einigen Tagen etwas am Licht. In Wasser ist sie ziemlich schwer löslich, in Alkohol als Oel leicht, im festen Zustand schwer löslich und in kleinen Nadelchen krystallisirbar. Sie schmilzt bei 152—153°. Bei der Analyse ergab sie folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	24.10	24.37 pCt.
H	4.95	4.51 „
Cl	23.95	24.04 „
Pt	43.04	43.90 „

Der Schluss lag nahe, die Entstehung dieser Platinchlorürverbindung auf die Wirksamkeit der ungesättigten Allylgruppe zurückzuführen, welche sich eines Theils des Chlors des Platinchlorids bemächtigt. Nach der Gleichung:



sollten dann 63 pCt. der Platinchloridverbindung an Platinchlorürverbindung erhalten werden. Der Versuch ergab in der That diese Ausbeute an Platinchlorürverbindung; das nur wenig Platin enthaltende Filtrat enthielt das salzsaure Salz einer besonderen Base, deren Untersuchung wir noch nicht beendet haben.

Die Annahme, dass der Grund der Bildung dieser Chlorürverbindung in der Allylgruppe liege, findet darin ihre Bestätigung, dass ganz allgemein auch die sämtlichen übrigen Allylplatinsalze unter denselben Bedingungen genau die gleichen Reaktionen und Verbindungen zeigen. Es entstehen citronengelbe bis sehr hell ockerfarbene Niederschläge, deren Zusammensetzung derjenigen des soeben beschriebenen Salzes analog ist.

Die eigenthümliche Zusammensetzung dieser Platinchlorürverbindungen, welche von der schematischen Formel der bisher bekannten Platosamine schon insofern abweicht, als sie auf ein Platinatom nur ein Stickstoffatom enthält, liess es zweifelhaft erscheinen, ob das Molekül Salzsäure als Säure oder als additioneller Bestandtheil der Allylgruppe zu betrachten, d. h. ob die zu Grunde liegende Base chlorhaltig sei. Deshalb wurde der Versuch gemacht, die Base der Platinchlorürverbindung zu isoliren. Aus der heissen Lösung der letzteren liess sich das Platin leicht durch Schwefelwasserstoff fällen. Die

aus dem salzsauren Filtrat durch Kali freigemachte Base war in Wasser schwer löslich und erwies sich als chlorfrei. Ein gleiches Resultat wurde bei der Untersuchung der Base aus dem salzsauren Allylaminplatinchlorür erhalten, welche sich als Allylamin erwies (s. weiter unten). Die obige Formel der Verbindung drückt daher die Constitution derselben aus ¹⁾.

Salzsaures Monoäthylallylaminplatinchlorür,
 $(C_2H_5)(C_3H_5)NH \cdot HCl \cdot PtCl_2$,

krystallisirt wasserfrei in citronengelben Nadeln. Sie schwärzen sich bei 200° und schmelzen unter Gasentwicklung bei 220°.

	Gefunden	Berechnet
Pt	49.97	50.25 pCt.

Salzsaures Diäthylallylaminplatinchlorür,
 $(C_2H_5)_2(C_3H_5)N \cdot HCl \cdot PtCl_2$,

Zu Kugeln gruppirte chamois Nadelchen, die bei 189° schmelzen.

	Gefunden	Berechnet
Pt	46.57	46.86 pCt.

Salzsaures Allylaminplatinchlorür,
 $(C_3H_5)NH_2 \cdot HCl \cdot PtCl_2$.

Zu Kugeln gruppirte, hell ockerfarbene Nadeln. Dass der Vorgang der Umwandlung des Allylplatinsalziaks beim Kochen mit Wasser bisher unbekannt geblieben ist, ist sehr auffallend. Im Uebrigen verläuft er wie bei den Analogen mit grosser Leichtigkeit und in kurzer Zeit.

	Gefunden	Berechnet
Pt	54.14	54.17 pCt.

Die diesem Salze zu Grunde liegende Base, wie oben erwähnt isolirt, erwies sich als Allylamin. Sie war chlorfrei, mit Wasser mischbar; die Lösung ihres salzsauren Salzes entfärbte Bromwasser; ihr Siedepunkt lag gegen 60°; endlich gab sie mit Platinchlorid den gewöhnlichen Allylplatinsalziak, welcher enthielt:

	Gefunden	Berechnet
Pt	37.15	37.21 pCt.

Wir wollen hier nicht unerwähnt lassen, dass platinorganische Verbindungen, aber von anscheinend anderer Zusammensetzungsart für das

¹⁾ Diese Verbindungen lassen sich auch als Diplatinverbindungen einer allgemeinen Formel:
$$\begin{array}{c} Cl_2Pt - NR_3 - Cl \\ | \\ Cl_2Pt - NR_3 - Cl \end{array}$$
 (in der R = H oder Radikal) betrachten. Ihre Formel enthielte dann einen Wasserstoff weniger als die obige; durch die Analyse lässt sich dieser Unterschied kaum mehr sicher nachweisen.

Piperidin und Chinolin von Williams¹⁾ und für das Pyridin von Anderson²⁾ bereits beschrieben worden sind. Anderson's Pyridinverbindungen, welche durch Kochen der wässrigen Lösungen des Pyridinplatinsalziaks oder besser durch Erhitzen derselben auf 140° entstehen, haben wir von Neuem dargestellt und die von Anderson angegebenen Eigenschaften wie die Zusammensetzung durchaus bestätigt gefunden. Die eine der Verbindungen, welche sich aus der kochenden Flüssigkeit als citronengelbes, unlösliches, schweres Pulver abscheidet, gleicht äusserlich unseren Chlorürverbindungen sehr, hat aber die Zusammensetzung $(C_5H_5N)_2 \cdot PtCl_4$.

	Gefunden	Berechnet
Pt	39.41	39.33 pCt.
Cl	28.30	28.71 »

Die andere krystallisirt beim Erkalten der Mutterlauge in gelben Blättchen und ist $(C_5H_5N)_2PtCl_4 + HCl$ zusammengesetzt.

	Gefunden	Berechnet
Pt	36.85	36.76 pCt.

Dagegen verändern sich Pyridinplatinsalziak und Chinolinplatinsalziak beim blossen Kochen ihrer wässrigen Lösungen nicht.

Isoamylallylamin, $(C_3H_7)(C_5H_{11})NH$, haben wir endlich gleichfalls in reinem Zustand dargestellt. Es siedet bei 148—153° und hat bei 18° ein specifisches Gewicht von 0.7777 auf Wasser von derselben Temperatur bezogen.

	Gefunden	Berechnet
C	75.35	75.59 pCt.
H	14.12	13.38 »

Die vorbeschriebenen Allylbasen wurden, wie oben bereits bemerkt, der Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure unterworfen. Auf 1 Theil Base erwiesen sich 3 $\frac{1}{2}$ Theile concentrirte Schwefelsäure als zweckmässiges Mengenverhältniss; die Temperatur wurde im Oelbad auf 130—140° erhalten, wobei die Mischung sich zwar oberflächlich bräunte, aber noch keine Verkohlungs zeigte. Es empfiehlt sich, eine Reaktionsdauer von 2—3 Tagen zuzulassen. Zur Gewinnung der Basen wird die erkaltete Säurelösung in Wasser gegossen, alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destillirt; endlich wird noch der Rest der Basen durch Ausschütteln mit Aether aus der zuvor nicht ausschüttelbaren Flüssigkeit gewonnen. Die Basen werden dann fractionirt.

Die Reaktion ist in allen Fällen die nämliche. Neben unveränderter Base findet man nach der Reaktion zurückgebildetes Allyl-

¹⁾ Jahresberichte d. Chemie 1858. 357.

²⁾ Ann. d. Chem. 96, 200.

amin und eine bedeutend höher als das Ausgangsprodukt siedende neue Base, deren Menge etwa 40 pCt. des Ausgangsmaterials ausmacht. Letztere besitzt einen eigenthümlichen, obwohl nicht sehr starken, nikotinartigen Geruch, der unmentlich beim Erwärmen hervortritt. Bei kleinen Mengen gelingt es nicht, einen festen Siedepunkt dieser neuen Basen, welche stets die höchst siedenden Antheile ausmachen, zu finden. Dies ist uns nur für das in etwas grösserem Maassstabe dargestellte Umwandlungsprodukt des Monopropylallylamins geglückt. * Die Platinsalmiake dieser neuen Basen sind im Gegensatz zu denen der Ausgangsprodukte in Wasser und Alkohol sehr löslich und schlecht krystallisirbar. Die Basen sind sauerstoffhaltig und ihre salzsauren Lösungen entfärben Bromwasserstoff nicht mehr, ein Zeichen, dass eine Sättigung der Allylgruppe stattgefunden hat.

Die Zusammensetzung dieser neuen Basen ist die des Ausgangsprodukts plus 1 Mol. H_2O . Am ausführlichsten wurde das

Oxypropylamin $(C_3H_6 \cdot OH)(C_3H_7)NH$ untersucht, welches bei der entsprechenden Behandlung des Propylallylamins mit Schwefelsäure entsteht. Nach wiederholter Rektifikation zeigte dasselbe den Siedepunkt $174-177^\circ$, es besitzt im flüssigen Zustand das spezifische Gewicht 0.9018 bei 18° . Bei gewöhnlicher Zimmertemperatur ist es eine farblose Flüssigkeit, aber schon bei geringer Temperaturerniedrigung erstarrt es zu schönen Nadeln, welche bei 30° schmelzen.

	Gefunden	Berechnet
C	61.81 pCt.	61.53 pCt.
H	12.90	12.81

Salzsaures Oxypropylpropylaminplatinchlorid, $[(C_3H_6 \cdot OH)(C_3H_7)NH \cdot HCl]_2PtCl_4 + 2H_2O$, krystallisirt aus Wasser in verwitternden Würzchen.

	Gefunden	Berechnet
H_2O	5.34 pCt.	5.29 pCt.

im entwässerten Salz

	Gefunden	Berechnet
Pt	30.24 pCt.	30.22 pCt.

Oxypropyldipropylamin, $(C_3H_6 \cdot OH)(C_3H_7)_2N$.

	Gefunden	Berechnet
C	67.42	67.92 pCt.
H	14.16	13.21

Salzsaures Oxypropyldipropylaminplatinchlorid,
 $[(C_3H_6 \cdot OH)(C_3H_7)_2N \cdot HCl]_2PtCl_4$,

war wasserfrei und enthielt

	Gefunden	Berechnet
Pt	26.93 pCt.	26.73 pCt.

Oxypropyläthylamin, $(C_3H_6OH)(C_2H_5)NH$, die Base siedete gegen 160° .

	Gefunden	Berechnet
N	13.56 pCt.	13.59 pCt.

Salzsaures Oxypropyläthylaminplatinchlorid, $[(C_3H_6OH)(C_2H_5)NH \cdot HCl]_2PtCl_4 + 2H_2O$, äusserst leicht lösliches Salz.

	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	2.64 pCt.	2.84 pCt.

im getrockneten Salz.

	Gefunden	Berechnet
C	19.58 pCt.	19.51 pCt.
H	4.55 »	4.55 »
Pt	31.53 »	31.54 »

Salzsaures Oxypropyldiäthylaminplatinchlorid, $[(C_3H_6OH)(C_2H_5)_2N \cdot HCl]_2PtCl_4$, äusserst leicht löslich.

	Gefunden	Berechnet
Pt	29.34 pCt.	29.02 pCt.

Oxypropylamylamin, $(C_3H_6OH)(C_5H_{11})NH$. Der Siedepunkt liegt gegen 200° ; in einer Kältemischung erstarrt es zu asbestähnlichen Nadeln, die wenige Grade über 0° wieder schmelzen. In Wasser ist es unlöslich.

	Gefunden	Berechnet
C	65.55 pCt.	66.20 pCt.
H	13.12 »	13.10 »

Die Frage unter welchen Bedingungen die Oxybasen Wasser verlieren, werden wir später behandeln. Schon jetzt haben wir konstatiert, dass eine erneute Behandlung derselben mit concentrirter Schwefelsäure eine Umwandlung bewirkt, aber das spärliche Material liess keine genauere Beobachtung zu.

Die oben beschriebenen Oxybasen bilden eine keineswegs an sich sondern nur bezüglich der Art ihrer Entstehung neue Gruppe. Das Oxypropyldiäthylamin ist sogar bereits auf anderem Wege von Ladenburg¹⁾ dargestellt und einer Gruppe »Alkine« zugetheilt worden, zu welcher auch unser Oxypropyldipropylamin gehört. Ladenburg erhält diese Verbindungen durch Einwirkung von Chlorhydrinen auf Imidbasen; ihre allgemeine Formel ist daher $C_n H_{2n} \begin{matrix} OH \\ \vdots \\ N R_2 \end{matrix}$. Die Bezeichnung dieser Gruppe von Verbindungen mit einem speciellen Namen erscheint uns deshalb nicht recht zweckmässig, weil kein Grund

¹⁾ Diese Berichte XIV, 2407.

vorliegt, die Einwirkungsprodukte der Imidbasen von denen des Ammoniaks, der Aminbasen und Nitrilbasen zu unterscheiden, von denen allen Vertreter, — die der Aminbasen sind oben angeführt, — bereits vorliegen. Hierhin gehören z. B. das längstbekannte Oxäthylamin, $C_2H_4 \begin{smallmatrix} OH \\ \diagdown \\ N \\ \diagup \\ H_2 \end{smallmatrix}$ und das Cholin $C_2H_4 \begin{smallmatrix} OH \\ \diagdown \\ N \\ \diagup \\ R_3 \end{smallmatrix} . OH$ mit seinen Analogen.

Berlin, Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule¹⁾.

109. O. Wallach: Ueber Oxaline und Glyoxaline. II.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 3. März.)

In meiner letzten Mittheilung²⁾ über die Oxaline habe ich gezeigt, dass dieselben als secundäre Basen aufzufassen sind, in denen der am Stickstoff stehende Wasserstoff durch ein Alkoholradical ersetzt ist und dass die dem Oxalmethylin zu Grunde liegende Base nichts anderes ist als das Glyoxalin. Die Beziehungen beider Verbindungen zu einander werden also verdeutlicht durch die Formeln:



Dem Oxaläthylin musste entsprechend die Formel



zugeschrieben werden. Zweifelhaft war es noch gelassen³⁾, ob die ihm zu Grunde liegende Base $(C_4H_5N)NH$ dem Glyoxalin homolog oder ob sie ganz anders constituirt sei. Im ersteren Falle kann derselben selbstverständlich lediglich die Formel



d. h. die eines methylylirten Aethylglyoxalins, zukommen. Um diese natürlich nur auf experimentellem Wege lösbare Frage zu entscheiden, sind zunächst die folgenden Versuche angestellt worden.

1 Mol. Glyoxalin wurde in sehr wenig Alkohol gelöst und mit 1 Mol. Bromäthyl entweder längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen oder kurze Zeit auf 120° erhitzt; die entstandene Doppelverbindung wurde in Wasser gelöst, mit wässrigem Kali bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt und die nun vorhandene freie Base

¹⁾ Meinem Assistenten Herrn Hagen, welcher mich bei dieser Untersuchung mit Geschick und Ausdauer unterstützt hat, sage ich an dieser Stelle meinen besten Dank.
Liebermann.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 214, 317 und diese Berichte XV, 644.

³⁾ a. a. O. 326.

mit Chloroform ausgeschüttelt. Es wurde so Aethylglyoxalin in reichlicher Menge erhalten.

Das Aethylglyoxalin, $(C_2H_5N)NC_2H_5$, ist eine leicht bewegliche, wasserhelle Flüssigkeit vom Siedepunkte $209-210^\circ$ und 0.999 spec. Gew. Die Base ist mit Wasser mischbar, ihr Platinsalz krystallisirt aus Wasser sehr gut.

	Ber. für $(C_2H_5N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt	32.63	32.50 pCt.

Die Vereinigung von Jodmethyl mit Aethylglyoxalin geht sehr heftig vor sich und wird zweckmässig in ätherischer Lösung bewirkt. Die Doppelverbindung krystallisirt in grossen, sehr zerfliesslichen, bei $74-75^\circ$ schmelzenden Prismen. Zur weiteren Charakterisirung wurde das Additionsprodukt derselben mit Cadmiumjodid dargestellt. Zur Charakterisirung der zerfliesslichen Ammoniumjodidverbindungen empfehlen sich die Jodcadmiumdoppelsalze deshalb, weil sie meist sehr schwer löslich in Wasser sind und gut krystallisiren.

Vermischt man wässrige Lösungen von Aethylglyoxalin-Jodmethyl und Jodcadmium, so fällt ein schnell krystallinisch erstarrendes Oel aus. Das aus verdünntem Alkohol in Blättern krystallisirende Produkt hat die Zusammensetzung $[(C_2H_5N \cdot NC_2H_5) \cdot CH_3J]_2 Cd \cdot J_2$; es schmilzt bei $151-152^\circ$.

	Berechnet	Gefunden
J	60.27	60.66 pCt.

Das Jodmethyladditionsprodukt wurde ferner durch Schütteln mit Chlorsilber in das entsprechende Chlorid übergeführt und dieses mit Platinchlorid und mit Chlorzink zu Doppelsalzen vereinigt. $[(C_2H_5N \cdot NC_2H_5) \cdot CH_3Cl]_2 PtCl_4$ krystallisirt gut und schmilzt bei $194-195^\circ$ zu einer klaren, gelben Flüssigkeit, die sich bei höherer Temperatur unter Aufschäumen zerlegt.

	Berechnet	Gefunden
Pt	31.19	31.00 pCt.

$[(C_2H_5N \cdot NC_2H_5) \cdot CH_3Cl]_2 ZnCl_2$ bildet durchsichtige, sehr lösliche, bei $157-159^\circ$ schmelzende Krystalle.

Es wurden nun einige zwanzig Gramm des Aethylglyoxalin-Jodmethyls mit Kali destillirt, in der Erwartung, dass sich vielleicht Methyl-Aethylglyoxalin bilden würde. Es wurde dabei indess von einer höher siedenden Base so gut wie keine Spur erhalten, vielmehr ging in das Destillat primäres Amin (erkannt daran, dass die übergegungene, stark ammoniakalisch riechende Flüssigkeit beim Durchschütteln mit Aethyloxalat leicht sublimirbare, gegen 170° schmelzende Krystallnadeln absetzte, die also wohl aus nicht ganz reinem Diäthyl-oxamid bestanden) und es war also augenscheinlich ein tiefgreifender

Zerfall des Moleküls eingetreten. Ich komme auf diesen Punkt noch einmal zurück.

Nicht wesentlich andere Resultate erhielt ich, als ich, vom Methylglyoxalin ausgehend, dessen Jodäthyladditionsprodukt mit überschüssigem Kali zerlegte.

Die Verbindung $(C_3H_3N)NCH_3 \cdot JC_2H_5$ krystallisirt boiläufig in ausgezeichneten, sehr zerfliesslichen Prismen. Die aus ihr dargestellten Salze $[(C_3H_3N \cdot NCH_3) \cdot JC_2H_5]_2 CdJ_2$, $[(C_3H_3N \cdot NCH_3) \cdot C_2H_5Cl]_2 PtCl_4$, $[(C_3H_3N \cdot NCH_3) \cdot C_2H_5Cl]_2 ZnCl_2$ sind den erst beschriebenen, vom Aethylglyoxalin abgeleiteten ungemein ähnlich, zum Theil zeigten sie aber einen niedrigeren Schmelzpunkt.

Sehr wesentlich verschieden sind die beiden Verbindungen $[(C_3H_3N)(NC_2H_5)(CH_3J)]$ und $[(C_3H_3N)(NCH_3)(C_2H_5J)]$ von dem gleich zusammengesetzten jodwasserstoffsäuren Oxaläthylin, dessen Jodcadmiumadditionsprodukt schwer erstarrt und schon unter 100° schmilzt, während das Oxaläthylin-Platinsalz sich oberhalb 200° unter Schwärzung zersetzt.

Da die Synthese des Methyl-Aethylglyoxalins unter den oben beschriebenen Versuchsbedingungen sich nicht schien vollziehen zu lassen, habe ich zunächst auf einem anderen, weniger Material erheischenden Wege zu entscheiden gesucht, ob das Oxaläthylin in naher Beziehung zum Glyoxalin steht, nämlich durch einen Vergleich der Bromsubstitutionsprodukte des Glyoxalins, Methylglyoxalins (= Oxalmethylin), Aethylglyoxalins einerseits, des Oxaläthylins und Chloroxaläthylins andererseits.

Vom Glyoxalin weiss man durch Wyss, dass es beim Bromiren in einen Körper von saurem Charakter, das Tribromglyoxalin, $C_3Br_3N \cdot NH$, übergeht. Entsprechende Tribromsubstitutionsprodukte sind vom Methyl- und Aethylglyoxalin zu erwarten, falls diese Basen sich aus Glyoxalin durch Vertretung von Wasserstoff, der am Stickstoff steht, durch Methyl- und Aethylradicale bilden.

Wenn nun das Oxaläthylin von einem im (C_3H_3) -Rest methylirten Glyoxalin abstammt, so darf es nur ein Bibrom-, das Chloroxaläthylin sogar nur ein Monobromsubstitutionsprodukt liefern, wie das ein Blick auf die folgenden Formeln, in denen die leicht vertretbaren Wasserstoffatome durch den Druck hervorgehoben sind, zeigt:

Glyoxalin: $(C_3H_3N)NH$;

Aethylglyoxalin: $(C_3H_3N)NC_2H_5$.

Oxalmethylin: $(C_3H_3N)NCH_3$;

Oxaläthylin: $[C_3H_2(CH_3)N]NC_2H_5$.

Chloroxaläthylin: $[C_3HCl(CH_3)N]NC_2H_5$.

Enthält indess im Oxaläthylin, $C_4H_5N \cdot NC_2H_5$, das Radical C_4H_5 keine CH_3 -Gruppe, sondern nur CH - und CH_2 -Gruppen, so

lässt sich erwarten, dass beim Bromiron, so gut wie im Oxalmethylin, mindestens drei Wasserstoffatome durch Brom vertreten werden. Der Versuch ergab Folgendes:

Methylglyoxalin (Oxalmethylin) wurde in verdünnter Schwefelsäure gelöst und in die Lösung tropfenweise Brom eingetragen. Es schied sich bald ein schweres Oel aus. Mit dem Bromzusatz wurde solange fortgefahren, bis in der über dem Oel befindlichen Flüssigkeit durch das Brom keine Trübung mehr erzeugt wurde. Nunmehr wurde das ausgeschiedene Oel mit verdünnter Natronlauge, dann mit Ammoniak so lange gewaschen, bis es zu einer harten krystallinischen Masse erstarrte. Diese wurde aus Alkoholäther umkrystallisirt und so in Form weisser, bei 88–89° schmelzender Krystalle erhalten, welche einen Gehalt von 75.59 pCt. Brom zeigten. Die Verbindung ist mithin nichts anderes als Tribrom-Methylglyoxalin (für welches sich 75.20 pCt. Brom berechnen) und identisch mit dem Produkt, welches Wyss¹⁾ durch Umsetzung von Tribromglyoxalin-Silber mit Jodmethyl erhielt.

Aethylglyoxalin, in ganz entsprechender Weise behandelt wie die Methylverbindung, gab ein ganz besonders schön krystallisirendes Tribromsubstitutionsprodukt, dessen Schmelzpunkt bei 61–62° lag. Auch diese Verbindung wurde von Wyss aus dem eben erwähnten Silbersalz und Jodäthyl erhalten.

Beiläufig sind die beiden Tribromverbindungen $C_3Br_3N \cdot NCH_3$ und $C_3Br_3N \cdot NC_2H_5$ unlöslich in kaltem Wasser und in Alkalien, aber löslich in heisser concentrirter Salzsäure. Ammoniak fällt aus dieser Lösung die Verbindungen wieder aus.

Oxaläthylin nimmt Brom in schwefelsaurer Lösung sehr leicht auf²⁾. Das sich abscheidende Oel, zur Zerstörung entstandener Polybromide mit Alkali gewaschen, wird farblos und erstarrt nach einiger Zeit krystallinisch. Die abgepressten und gereinigten Krystalle zeigten einen Gehalt von 60.09 pCt. Brom, während sich für Bibromoxaläthylin 59.66 pCt. Brom berechnen.

Das Bibromoxaläthylin hat ziemlich stark basische Eigenschaften. In Säuren ist es leicht löslich, in Wasser und Alkalien unlöslich. Die salzsaure Lösung giebt mit Platinchlorid ein leicht lösliches, gut krystallisirendes Platinsalz.

	Berechnet	Gefunden
Pt	20.80	20.44 pCt.

Der Schmelzpunkt der freien wurde bei 38° gefunden. Ueber das Verhalten des Chloroxaläthylin gegen Brom ist bereits früher

¹⁾ Diese Berichte X, 1372.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 214, 304.

ausführlich berichtet¹⁾. Diese Base enthält nur noch ein durch Brom direkt substituierbares Wasserstoffatom.

Durch die eben mitgetheilten Thatsachen gewann — gemäß des oben Entwickelten — die Ansicht wesentlich an Halt, dass das Oxaläthylin Methyl-Aethyl-Glyoxalin, $C_3H_9(CH_3)N.NC_2H_5$ ist.

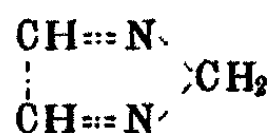
Ferner ist aber durch den Nachweis, dass durch Methyliren und Aethyliren des Tribromglyoxalin dieselben Produkte entstehen, die sich beim Bromiren von Methyl- und von Aethyl-Glyoxalin bilden, der nicht unwichtige Beweis dafür geliefert, dass bei der direkten Einführung von Kohlenwasserstoffradikalen in das Glyoxalin eine Umlagerung irgend welcher Art nicht stattfindet.

So spitzt sich also die Frage nach der näheren Constitution der Oxaline jetzt ganz zu der Frage zu, welche gegenseitige Verknüpfung man für die Kohlenstoff- und Stickstoffatome im Glyoxalin annehmen hat.

In meiner letzten Veröffentlichung²⁾ habe ich nun für das Glyoxalin eine Formel in Betracht gezogen, welche eine einfache Erklärung für die Bildung von Methylglyoxalin aus Dimethyloxamid erlaubt, habe jedoch ausdrücklich bemerkt, dass ich jene Formel nur aufstelle, um hervortreten zu lassen, auf welche Punkte ich bei weiterem Arbeiten meine Aufmerksamkeit richten würde, dass ich aber die Frage nach der Constitution jener Verbindungen für noch nicht spruchreif betrachte³⁾.

Seit jener meiner letzten Mittheilung sind nun von anderer Seite Ansichten über die Bindung der Atome im Glyoxalin geäußert worden.

Zunächst machte Hr. Radziszewsky⁴⁾ auf die Analogie aufmerksam, welche zwischen Lophin und Glyoxalin in der Zusammensetzung existirt und schrieb dem Glyoxalin die Formel



zu. Diese Formel hält er auch in einer kürzlich erschienenen⁵⁾ Abhandlung aufrecht.

Dass diese Formel nun, welche das Glyoxalin als tertiäre Base hinstellt, unhaltbar ist, dass dem von Hrn. Radziszewski ausgesprochenen Verlangen, man solle nach ihr die Formeln der Oxaline

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 214, 283.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 214.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 323, 327.

⁴⁾ Diese Berichte XV, 1494.

⁵⁾ Diese Berichte XV, 2706.

modelln, also auch nicht nachgegeben werden kann, scheint mir auf der Hand zu liegen.

Wie aus den Versuchen von Wyss schon hervorging und wie meine Versuche weiter gezeigt haben, ist das Glyoxalin keine tertiäre, sondern eine secundäre Base, in der sich mit grosser Leichtigkeit ein Wasserstoffatom gegen Kohlenwasserstoffradikale austauschen lässt, während bei der Destillation der vom Glyoxalin abgeleiteten Ammoniumbasen nur sehr schwer homologe Glyoxaline zu entstehen scheinen.

Wie leicht die direkte Substitution eines Wasserstoffatoms im Glyoxalin erfolgt, davon kann man sich besonders gut bei der Darstellung von Benzylglyoxalin überzeugen.

Wird (natürlich in genauem Verhältniss) 1 Mol. Glyoxalin mit 1 Mol. Benzylchlorid schwach erwärmt, so erfolgt die Vereinigung der Bestandtheile unter stürmischer Reaktion. Das entstandene Reaktionsprodukt wird nun in Wasser gelöst, etwa noch vorhandene Spuren von Benzylchlorid mit Wasserdämpfen abgetrieben und der wässrige Rückstand alkalisch gemacht. Es fällt sofort ein schweres Oel, das abgehoben und rektificirt alsbald sich als reines Benzylglyoxalin, $(C_3H_3N)NCH_2C_6H_5$, erweist. Diese Base siedet um 310° und erstarrt beim Erkalten sofort zu einer prachtvollen Krystallmasse, die bei $70-71^\circ$ schmilzt. Die freie Base ist unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Aether. Die salzsaure Lösung giebt mit Platinchlorid einen in kaltem Wasser ganz unlöslichen, hellgelben Niederschlag, der aus alkoholischer Salzsäure gut umkrystallisirt werden kann.

Ber. für $(C_{10}H_{10}N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$		Gefunden
Pt	27.08	26.75 pCt.

Diesem für die secundäre Natur des Glyoxalins so deutlich sprechenden Versuch steht ferner die Thatsache zur Seite, dass das Glyoxalin beim Kochen mit Anilinchlorhydrat Ströme von Ammoniak abgiebt (es entsteht dabei eine feste, in Wasser unlösliche Base, die nicht näher untersucht wurde), und dass eine wässrige Lösung desselben beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff reichlich Schwefelwasserstoff entwickelt.

Aber selbst wenn man diese beweisenden Versuche ganz ignorirt, so geht schon aus einem Vergleich der physikalischen Eigenschaften des Glyoxalins und Methylglyoxalins zur Genüge hervor, dass das Glyoxalin eine secundäre Base ist.

Der Siedepunkt des Glyoxalins fällt bei der Einführung von Methyl nach der gewöhnlichen Methode um fast 70° . Es ist mir nun aus der Literatur kein einziger Fall bekannt, in dem durch Einführung einer Methylgruppe (oder überhaupt eines einwerthigen Kohlenwasserstoffradicals) an Stelle von Wasserstoff, der an Kohlenstoff gebunden ist, eine irgend wie erhebliche Erniedrigung des Siedepunktes statt-

findet.¹⁾ Hingegen sind die Fälle häufig, wo durch Einführung von Kohlenwasserstoffresten an Stelle von Wasserstoff, der an andere Elemente, namentlich auch an Stickstoff, gebunden ist, eine sehr erhebliche Siedepunktserniedrigung sich constatiren lässt. Ich führe nur zwei Beispiele an:

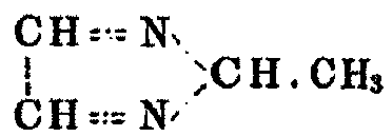
	Siedepunkt	Differenz
Diphenylamin, $(C_6H_5)_2NH$	310°	} 28°
Methyldiphenylamin, $(C_6H_5)_2NCH_3$	282°	
Succinamid, $C_2H_4(CO)_2NH$	287—288°	} 55°
Methylsuccinamid, $C_2H_4(CO)_2NCH_3$	232—233°	

Wenn das Glyoxalin nun, trotzdem es eine Imidgruppe enthält, sich einigermaßen indifferent gegen Säurechloride und gegen salpetrige Säure verhält, so ist das nicht besonders auffallend. Mit Hilfe der letztgenannten Reagentien kann man ja allerdings sehr charakteristische Reaktionen mit secundären Basen erzielen, welche ein Stickstoffatom enthalten. Hier handelt es sich aber um eine zwei Stickstoffatome haltende Base. Diese Verbindungen können diesbezüglich einen ganz anderen Charakter zeigen, wovon man sich schon überzeugen kann,

wenn man ein Amidin vom Typus $R \begin{matrix} \text{NHR} \\ \text{NR} \end{matrix}$ studirt.

Hr. Radziszewski, dessen »auf irrthümlich verstandener Constitution des Glyoxalins basirende«²⁾ theoretische Anschauung nunmehr wohl genügend widerlegt ist, bereicherte unsere Kenntniss andererseits durch die Auffindung einer sehr werthvollen Thatsache³⁾, indem er nachwies, dass durch Einwirkung von Ammoniak auf ein Gemenge von Glyoxal und Acetaldehyd eine Base, $C_4H_6N_2$, entsteht, die er auf Grund ihrer Eigenschaften für identisch mit dem von Schulze und mir entdeckten Paraoxalmethylin erklärt.

Indem Hr. Radziszewski aber der von ihm gefundenen Base die Formel



¹⁾ Die Fälle, in denen dabei überhaupt ein Fallen des Siedepunkts eintritt, sind nicht nur sehr zu zählen, sondern es lässt sich dafür dann auch eine ganz bestimmte Erklärung finden, z. B. siedet der Aethylenalkohol bei 197.5°, der methylyrte Aethylenalkohol, $CH_2(OH)::CH(OH)::CH_3$, bei 188—189°. Hier ist das Fallen des Siedepunkts augenscheinlich dadurch bedingt, dass in Folge der stattgefundenen Methylyrirung eine Hydroxylgruppe in die Mitte des Moleküls rückt, wodurch bekanntlich vielfach ein Sinken des Siedepunkts veranlasst wird. Das isomere Trimethylenglycol siedet bei 216°. Der Siedepunkt des äthylirten Aethylenalkohols, $CH_2(OH)::CH(OH)::CH_2 \cdot CH_3$, liegt schon bei 191—192° u. s. f.

²⁾ Diese Berichte XV, 2707.

³⁾ l. c.

zuschreibt, stellt er uns vor die Alternative, diese Formel oder die behauptete Identität der Base mit Paraoxaldehyl in für irrthümlich erklären zu müssen, denn wir haben mehrfach ausdrücklich angegeben, dass das Paraoxaldehyl keine tertiäre Base ist¹⁾, und ich werde sogleich definitive Beweise für die Richtigkeit dieser Angabe liefern.

Da nun an der Identität jener auf verschiedenem Wege gewonnenen Verbindungen nach den vorliegenden Angaben kaum wird gezweifelt werden können, so liegt der Irrthum Hrn. Radziszewski's in der Auffassung der Constitution des Paraoxaldehyls. In der That ist es gar nicht einzusehen, warum aus jener interessanten Synthese aus Glyoxal und Aldehyd, wie Hr. Radziszewski meint, »zur Genüge erhellen soll«, dass dem Körper die ihm von Hrn. Radziszewski zugeschriebene Constitution zukommt, während doch die betreffenden Condensationsvorgänge auf die verschiedenste Weise verlaufen können!

Gemäss meiner früher ausgesprochenen Absicht habe ich inzwischen nun mit dem Paraoxaldehyl mich weiter beschäftigt und bin heute in der Lage, einige neue und für die Beurtheilung der Natur jener Base sehr wesentliche Thatsachen mitzutheilen.

Das Paraoxaldehyl erhielt ich zuerst durch Spaltung aus dem Oxaldehyl, und von vorn herein ist von mir unmissverständlich, sogar an der Hand interemistisch angenommener Strukturformeln²⁾, darauf hingewiesen worden, dass das Paraoxaldehyl u. a. die dem Oxaldehyl zu Grunde liegende Base sein könne, welche durch Aethylirung dann natürlich in jenes übergehen muss. Da ich gleichzeitig die Aehnlichkeit des Paraoxaldehyls mit dem Glyoxalin erkannte, stellte ich damals Versuche an, um aus Oxaldehyl das Glyoxalin selbst zu gewinnen³⁾, statt dessen wurde aus dem Oxaldehyl aber auch nur das isomere Paraoxaldehyl erhalten. Da nun die weiteren Versuche lehrten, dass das Oxaldehyl = Methylglyoxalin, $(C_3H_5N)NCH_3$, sei, so lag für mich der Gedanke nahe, dass letzteres, sowie seine höheren Homologen, Aethylglyoxalin u. s. w. durch erhöhte Temperatur eine molekulare Umlagerung in eine secundäre Base erleiden möchten, ähnlich wie nach den grundlegenden Versuchen von A. W. Hofmann Toluidin aus Methylanilin entsteht.

Diese Annahme hat sich vollkommen bestätigt. Beim Hindurchleiten durch eine kurze, zur Rothgluth erhitzte Glasröhre

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 214, 305.

²⁾ Vgl. diese Berichte XIV, 426, und Ann. Chem. Pharm. 214, 326. Wenn dem gegenüber in seiner letzten Mittheilung, diese Berichte XV, 2707, Hr. Radziszewski den Gedanken, dass Aethylparaoxaldehyl = Oxaldehyl sein könne, wie es scheinen will, als neu für sich in Anspruch nimmt, so hat er wohl die citirten Stellen übersehen.

³⁾ Diese Berichte XIV, 427. — Ann. Chem. Pharm. 214, 317.

kann man die alkylirten Glyoxaline, $(C_3H_3N)NR$, in isomere Verbindungen von ganz anderen Eigenschaften umwandeln.

Die Reaktion verläuft sehr glatt. Als Nebenprodukt entsteht jedoch bei derselben in allen Fällen Blausäure.

Es wird zweckmässig sein, die durch Umlagerung aus den Glyoxalinen erhältlichen Verbindungen als Paraglyoxaline zu bezeichnen, also das aus dem Methylglyoxalin entstehende Paramethylglyoxalin, das aus dem oben beschriebenen Aethylglyoxalin gebildete Paramethylglyoxalin u. s. w. zu nennen.

Das Paramethylglyoxalin ist natürlich identisch mit Paraoxalinmethylin, und darin liegt ein neuer Beweis für die Identität von Methylglyoxalin und Oxalmethylin. Das in langen Nadeln krystallisierende Platinsalz der bei 136° schmelzenden Base $C_4H_6N_2$ ergab:

	Berechnet	Gefunden
Pt	34.16	34.15 pCt.

Die Bildungsweise des Paramethylglyoxalins lässt kaum eine andere Interpretation zu als die, dass es ein methylirtes Glyoxalin



ist, d. h. die secundäre Base, aus welcher sich, gemäss meinen früheren und den oben mitgetheilten Versuchen, durch Aethyliren das Oxaläthylin muss gewinnen lassen.

Das Paramethylglyoxalin wurde nun mit 1 Molekül Jodäthyl in ätherischer Lösung auf 100° erhitzt, nach stattgehabter Reaktion der Aether verjagt, die rückständige Masse mit concentrirter Kalilauge versetzt und die alkalische Flüssigkeit mit Chloroform ausgeschüttelt. In das Chloroform ging eine Substanz, die bei der Rektification zuerst ein Oel vom Siedepunkt des Oxaläthylins lieferte. Dann stieg das Thermometer schnell sehr hoch und die übergelassenen Antheile erstarrten krystallinisch. Letztere bestanden aus einem Jodid, das durch Kali nicht direkt zersetzbar war, also aus einem Ammoniumjodid. Das erhaltene Oel wurde in Salzsäure gelöst und in ein Platinsalz verwandelt. Das schön krystallisierende Salz gab bei der Analyse genau für Oxaläthylin stimmende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
Pt	31.19	31.28 pCt.

Beim Erhitzen bis etwas über 200° zersetzt sich das Salz zu einer tiefschwarzen Masse, indem es sein Volum dabei um das Mehrfache vergrössert. Dasselbe charakteristische Verhalten zeigt das Platinsalz des Oxaläthylins aus Diäthylloxamid. Die Identität beider, auf ganz verschiedenem Wege erhaltenen Verbindungen ist somit mehr

als wahrscheinlich gemacht und für das Oxaläthylin die oben gegebene und früher von mir schon in Betracht gezogene Formel



gesichert.

Das Paraäthylglyoxalin, $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2$, ist eine prachtvoll krystallisierende Substanz, die etwas höher siedet, aber niedriger schmilzt (bei $76-77^\circ$) als das Paramethylglyoxalin. Das leichtlösliche Platinsalz krystallisirt in vorzüglich ausgebildeten Prismen oder Platten.

	Berechnet	Gefunden
Pt	32.63	32.45 pCt.

Es war zu erwarten, dass diese Base, $[\text{C}_3\text{H}_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{N}]\text{NH}$, die dem Oxalpropylin zu Grunde liegende Verbindung sei, wenn dem Oxalpropylin und Oxaläthylin eine analoge Constitution zuzuschreiben ist.

Gleiche Moleküle Paraäthylglyoxalin und Brompropyl wurden daher durch Erhitzen auf 120° vereinigt. Aus dem entstandenen, in Wasser leicht löslichen Salz konnte durch Kali eine Base abgeschieden werden, welche zwischen $229-234^\circ$ siedete, mit Wasser mischbar war und sich auch sonst dem Oxalpropylin ähnlich verhielt.

Die Analyse des gut krystallisirten Platinsalzes ergab:

	Berechnet für $(\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$	Gefunden
	28.63 pCt.	28.61 pCt.

Ebenso wurde ein krystallisiertes, unter 100° schmelzendes Zinkdoppelsalz gewonnen, das mit dem entsprechenden des Oxalpropylins aus Dipropyloxamid noch näher verglichen werden soll.

Es ist nun sehr wahrscheinlich, dass das Paraäthylglyoxalin sich als identisch erweisen wird mit der Verbindung, welche Hr. Radziszewski aus einem Gemisch von Glyoxal, Propylaldehyd und Ammoniak erhielt¹⁾, deren Eigenschaften aber noch nicht näher angegeben worden sind. Hr. Radziszewski nennt letztere Verbindung »Paraoxaläthylin«, obgleich dieselbe, weder was die Formel, noch was die Constitution betrifft, mit dem Oxaläthylin etwas zu thun haben kann (s. unten). Es erklärt sich diese Bezeichnung wohl aus den ganz abweichenden Ansichten, welche Hr. Radziszewski bezüglich der Constitution des Oxaläthylins den meinigen gegenüber hat. Trotzdem dürfte sich aber doch, wenn die oben ausgesprochene Vermuthung richtig ist, dass die genannten Basen identisch sind, die Ansicht Hrn. Radziszewski's bewahrheiten, dass er aus seinem »Paraoxaläthylin« Oxalpropylin erhält.

Parapropylglyoxalin scheint sich schon weniger glatt zu bilden, als die niederen Homologen, wie ja mit wachsendem Kohlenstoffgehalt der Seitenketten die Möglichkeit der Abspaltung von Kohlen-

¹⁾ Diese Berichte XV, 2073.

wasserstoff bei erhöhter Temperatur wohl zunehmen muss. Ein festes Umwandlungsprodukt wurde bei dem Durchleiten von Propylglyoxalin durch eine glühende Röhre nicht erhalten. Die höchst siedenden Antheile der gewonnenen Flüssigkeit gaben ein Platinsalz, dessen Analyse auf Parapropylglyoxalin nur annähernd stimmende Zahlen gab.

	Berechnet	Gefunden
Pt	31.14	30.09 pCt.

Zu einer näheren Untersuchung reichte das vorerst gewonnene Material nicht aus.

Interessant wird es sein, zu versuchen, wie Isopropylglyoxalin sich beim Erhitzen verhält und ob das eventuell entstehende Paraisopropylglyoxalin sich durch Condensation aus Glyoxal, Aceton und Ammoniak erhalten lässt.

Das Oxaläthylin, $[C_3H_2(CH_3)N]NC_2H_5$, giebt beim Erhitzen mit Aetzkalk Paramethylglyoxalin, $[C_3H_2(CH_3)N]NH$, unter Aethylenabsplattung. Es war möglich, dass es beim Erhitzen für sich in Paraäthylmethylglyoxalin, $[C_2H(CH_3)(C_2H_5)N]NH$, sich verwandelt welches man dann Paraoxaläthylin (s. o.) auch nennen könnte

Der Versuch hat anders entschieden.

Oxaläthylin liefert beim Hindurchleiten durch ein glühendes Rohr viel Blausäure, aber nur verhältnissmässig wenig hoch siedende Produkte. Diese letzteren erstarren beim Abkühlen und zeigen alle charakteristischen Eigenschaften des Paraoxalmethylins. Die so gewonnene krystallisirte Base wurde in das Platinsalz verwandelt, dessen Analyse ergab:

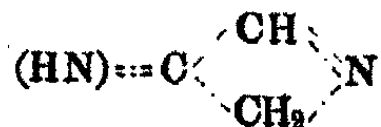
	Berechnet	Gefunden
für $(C_4H_6N_2 \cdot HCl)_2 PtCl_4$		
Pt	34.16	34.42 pCt.

Es scheint demnach, als wenn in dem Glyoxalin-Radikal (C_3H_3) nur ein Wasserstoffatom sich leicht bei Pyrooperationen durch Kohlenwasserstoffradikale ersetzen liesse, doch wäre der Versuch etwa mit methylytem Paramethylglyoxalin zu wiederholen.

Die Beziehungen der wichtigsten oben besprochenen Verbindungen zu einander lassen sich übersichtlich in folgenden Symbolen ausdrücken:

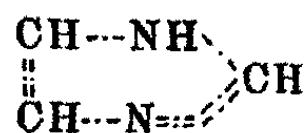
$C_3H_3N \cdot NH$ Glyoxalin	$C_3H_2(CH_3)N \cdot NH$ Paramethylglyoxalin	$C_3H_2(C_2H_5)N \cdot NH$ Paraäthylglyoxalin	$C_3H_2(C_3H_7)N \cdot NH$ Parapropylglyoxalin
$C_3H_3N \cdot NCH_3$ Methylglyoxalin (Oxalmethylin)	$C_3H_2(CH_3)N \cdot NC_2H_5$ Oxaläthylin	$C_3H_2(C_2H_5)N \cdot NC_2H_5$ Oxalpropylin	
$C_3H_3N \cdot NC_2H_5$ Aethylglyoxalin			
$C_3H_3N \cdot NC_3H_7$ Propylglyoxalin.			

Die eben und die früher bezüglich der in Rede stehenden Basen mitgetheilten Thatsachen lassen sich nun, wie gezeigt wurde, gar nicht mit der von Hrn. Radziszewski vorgeschlagenen rationellen Glyoxalinformel, nicht gut mit der früher von Wyss und der später von Lubavin aufgestellten¹⁾ in Einklang bringen, sie lassen sich aber gleich gut deuten, wenn man für das Glyoxalin die Formel



annimmt, welche ich neulich in Betracht gezogen habe, oder die, welche neuerdings Hr. Japp²⁾, ohne selbst für die Frage, um welche es sich handelte, direkt experimentelles Material zu liefern, als die richtige bezeichnet und auf Grund welcher er dann in einer neueren Abhandlung³⁾ folgerichtig die Formeln für das Oxyalmethylin u. s. w. aufbaut.

Hr. Japp basirt seine der Berücksichtigung sehr werthe Formel:



auf die von Radziszewski hervorgehobene Analogie zwischen Glyoxalin und Lophin. Ist diese Analogie thatsächlich vorhanden⁴⁾, dann ist die Japp'sche Formel wahrscheinlich die richtige, da nach den schönen Untersuchungen des englischen Chemikers die Constitution des Lophins als die einer Anhydrobase ziemlich klar liegt.

Was, wie Hr. Japp übrigens selbst hervorhebt, gegen seine Glyoxalinformel spricht, ist die Schwierigkeit, die glatte Bildung von einer Verbindung:

¹⁾ Ich möchte hier noch einen Irrthum Hrn. Radziszewski's, wenn auch nur, weil er für die Sache ohne Belang ist, ganz beiläufig berichten, nämlich den (diese Berichte XV, 2706), dass die von Wyss s. Z. (übrigens auf Grund der damals bekannten Thatsachen ganz folgerichtig) als möglich bezeichnete Constitutionsformel für das Glyoxalin von Lubavin, Wallach u. A. »acceptirt« sei. Abgesehen davon, dass ich mich bis heute noch für keine Formel für das Glyoxalin entschieden habe, ist zu bemerken, dass sowohl die von Lubavin als auch die von mir in Diskussion gezogene Formel von der Wyss'schen verschieden ist. Hätte man aber heut nur zwischen der von Wyss und der von Radziszewski vorgeschlagenen Formel die Wahl, so würde man ersterer den Vorzug geben müssen, weil sie der secundären Natur des Glyoxalins Rechnung trägt.

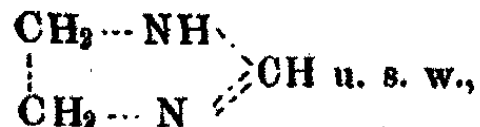
²⁾ Diese Berichte XV, 2418.

³⁾ Journ. of Chem. Soc. 1883, 1.

⁴⁾ Ich bin beiläufig in Begriff zu versuchen, ob sich aus Brombenzol und Tribromglyoxalin synthetisch Lophin erhalten lässt.

Man kann den Reaktionsverlauf natürlich auch noch etwas anders fassen. Ich verzichte indess vollkommen auf eine weitere theoretische Discussion in dieser Richtung und auf das Hervorheben der Consequenzen, welche aus der oben entwickelten Formulierung sich ergeben würden, bis sicherere Grundlagen für die Annahme einer bestimmten Glyoxalinformel gewonnen sind. Diese Grundlagen können aber uns durch das Experiment geschafft werden.

Um weiteres Material für die Beurtheilung der Frage zu gewinnen, bin ich in Begriff, einerseits die Amidine (Anhydrobasen) des Aethylen-diamins, wie



zu bereiten, andererseits das Verhalten von Aldehyden zum Aethylen-diamin zu studiren. Jene Amidine sollten sich leicht in Verbindungen verwandeln lassen, welche die Formel haben, welche Hr. Japp dem Glyoxalin zuschreibt¹⁾.

Ferner werde ich fortfahren, die Spaltungsprodukte der Oxaline und Glyoxaline zu studiren. In letzterer Hinsicht möchte ich schon heut auf die oben bereits angedeutete Thatsache aufmerksam machen, dass die beständigen tertiären Glyoxalinbasen sehr unbeständig werden, wenn man Alkyljodid zu ihnen addirt. Das so beständige, sein Chloratom so fest bindende Chloroxaläthylin z. B. zerfällt nach der Addition zu Jodäthyl schon beim schwachen Kochen mit Kali unter Abspaltung von Aethylamin und Herausgehen des Chlors.

Nachschrift. In Begriff, die vorstehende Arbeit einzusenden, erhalte ich das letzte Heft der »Berichte«, welches (S. 284) einen neuen Aufsatz von Hrn. Japp über die Constitution der Glyoxaline und Oxaline enthält. Auch in diesem werden eigene Experimentaluntersuchungen nicht mitgetheilt und ebensowenig wird eine Erklärung für die Bildung des Methylglyoxalins aus Dimethyloxamid versucht. Wie weit ich mit den anderen Orts schon im Wesentlichen von ihm mitgetheilten theoretischen Ansichten des Hrn. Verfassers übereinstimme, ergibt sich aus dem Vorstehenden.

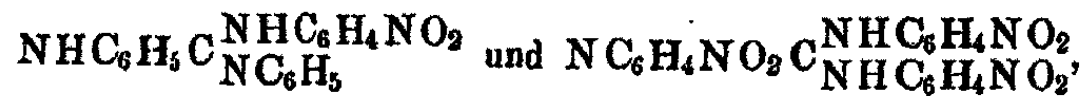
¹⁾ Man sollte auch meinen, dass eine Verbindung von der Zusammensetzung $\begin{array}{c} \text{CHNH} \\ || \\ \text{CHN} \end{array} \begin{array}{l} \diagdown \\ \diagup \end{array} \text{CH}$, sich leicht müsse in Aethylen-diamin überführen lassen.

104. H. Steudemann: Ueber das *m*-Nitrophenylsenföl.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DXV.]

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Es sind wiederholt Versuche zur Nitrirung des Phenylsenföls unternommen worden, bisher jedoch stets ohne Erfolg. Trägt man das Phenylsenföl in rauchende Salpetersäure ein, so ist die Einwirkung, selbst bei starker Kühlung, eine so heftige, dass vollständige Zersetzung eintritt. Verdünnt man das Phenylsenföl, z. B. mit ungefähr der dreifachen Menge Eisessigs, so erfolgt die Einwirkung ruhiger, aber es lässt sich ebenfalls kein Reactionsproduct vom Charakter eines Senföls isoliren, es scheint vielmehr als ob auch hier durch die oxydirenden Wirkungen der Salpetersäure eine Zerstörung des Senfölmolecüls herbeigeführt würde. Es hat daher zuerst Brueckner¹⁾ den Versuch gemacht, das Nitrophenylsenföl auf indirectem Wege darzustellen. Durch Erhitzen einer alkoholischen Lösung von *p*-Nitranilin mit Schwefelkohlenstoff erhielt er das *p*-Dinitrosulfocarbanilid, $\text{CS}(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2$. Beim Digeriren dieses Körpers mit Salzsäure spaltete sich Nitranilin ab, und Brueckner glaubte daher das zurückbleibende »braune, harzartige« Product als Nitrophenylsenföl ansprechen zu müssen. Abgesehen davon, dass es ihm nicht gelang, dies bestimmt nachzuweisen, stellt auch Losanitsch²⁾ in neuerer Zeit die Bildung eines *p*-Dinitrosulfocarbanilids aus Schwefelkohlenstoff und *p*-Nitranilin in Abrede. Dieser letztere Chemiker hat vor Kurzem über einen weiteren Versuch zur Darstellung eines Nitrophenylsenföls Mittheilung gemacht³⁾: A. W. Hofmann⁴⁾ hatte durch Einwirkung einer alkoholischen Jodlösung auf den Diphenylsulfoharnstoff, $\text{CS} \begin{matrix} \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \text{NHC}_6\text{H}_5 \end{matrix}$, Phenylsenföl und Triphenylguanidin erhalten, Losanitsch liess dasselbe Reagens auf *m*-Nitrosulfocarbanilid und *m*-Dinitrosulfocarbanilid einwirken, in der Hoffnung, zu einem *m*-Nitrophenylsenföl zu gelangen. Obgleich in beiden Fällen statt des Senföls das Nitrophenylurethan erhalten wurde, so beweisen wohl schon die als Nebenproducte erhaltenen Guanidine



dass die Reaction in analoger Weise verlaufen ist. Ich werde auf dieselbe bei der Besprechung der Eigenschaften des *m*-Nitrophenylsenföls zurückkommen.

¹⁾ Diese Berichte VI, 1103, VII, 1234.

²⁾ Diese Berichte XV, 470.

³⁾ Diese Berichte XVI, 49.

⁴⁾ Diese Berichte II, 453.

Die von mir unternommenen Versuche zur Darstellung eines Nitrophenylsenföls hatten noch vor Veröffentlichung der Arbeit von Losanitsch begonnen. Sie benutzen als Ausgangsmaterial ebenfalls das *m*-Nitrosulfocarbanilid, $\text{CS} \begin{matrix} \text{NHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2 \\ \text{NHC}_6\text{H}_5 \end{matrix}$, welches nach dem von Losanitsch¹⁾ beschriebenen Verfahren bereitet war, und beruhen auf dem allgemeinen Principe der Darstellung von Senfölen aus Sulfoharnstoffen, d. h. auf der Abspaltung von Ammoniak bezw. einem substituirten Ammoniake (im vorliegenden Falle Anilin). Die bisher dazu verwendeten Mittel erwiesen sich in diesem Falle als ungenügend. Verdünnte Mineralsäuren, ja selbst concentrirte Salzsäure wirken kaum auf das *m*-Nitrosulfocarbanilid ein; concentrirte Schwefelsäure und ebenso Phosphorsäure bewirken unter starker Gasentwicklung eine tiefergreifende Zersetzung. Ein Salzsäuregasstrom, in die Eisessiglösung des Sulfoharnstoffs geleitet, spaltet anscheinend nur Phenylsenföl ab. Schliesslich wurde in dem Anhydride der Essigsäure ein Mittel gefunden, welches die Spaltung in der gewünschten Weise vollzog. Löst man den Sulfoharnstoff in heissem Essigsäureanhydrid, versetzt die Lösung mit Wasser und kocht kurze Zeit, so sinkt ein schweres Oel zu Boden, das sich beim Erkalten mit zahlreichen Krystallen durchsetzt. Die Reaction, die bei einfacher Spaltung Phenylsenföl, Nitrophenylsenföl, Nitracetanilid bezw. Essigsäure und Nitranilin und Acetanilid bezw. essigsaures Anilin liefern müsste, scheint in Folge secundärer Reactionen zwischen den in erster Phase entstandenen Verbindungen eine sehr complexe zu sein. Es ist bis jetzt noch nicht gelungen den Verlauf derselben klar zu stellen, und ich behalte mir vor darauf in einer späteren Mittheilung zurückzukommen.

Von den bisher isolirten Reactionsproducten beansprucht das *m*-Nitrophenylsenföl das grösste Interesse. Versetzt man die Lösung des *m*-Nitrosulfocarbanilides in Essigsäureanhydrid nur mit wenig Wasser und giebt nach dem Kochen zur Lösung etwa ausgeschiedenen Oeles noch etwas Eisessig hinzu, so erhält man beim Erkalten Krystalle, deren Abscheidung durch Zusatz von wenig Wasser beschleunigt wird. Dieselben lassen sich durch Pressen von anhaftendem Phenylsenföl befreien und dann im Wasserdampfstrom destilliren. Mit den Wasserdämpfen gehen geringe Mengen eines farblosen, bald erstarrenden Körpers über, welcher bei 58° schmilzt und im festen Zustande geruchlos ist, dagegen beim Erwärmen bis zum Schmelzen den charakteristischen stechenden Geruch der Senföle zeigt. Er ist in Aether, Eisessig und Alkohol leicht, in Wasser kaum löslich. Versetzt man seine Lösung in warmem Alkohol mit Wasser bis zur be-

¹⁾ Diese Berichte XIV, 2365.

ginnenden Trübung, so scheidet er sich in feinen, weissen Nadeln daraus ab. Bei der Analyse liefert er Zahlen, die mit den für Nitrophenylsenfö, $\text{CSNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$, berechneten nahezu übereinstimmen.

	Berechnet	Gefunden			pCt.
		I.	II.	III.	
C	46.67	46.81	—	—	
H	2.22	2.28	—	—	»
N	15.55	—	15.17	—	»
S	17.78	—	—	18.34	»

Erwärmt man eine alkoholische Lösung des Nitrophenylsenföls mit Anilin, so erstarrt die Lösung bald zu einem Brei gelber Krystalle, die den Schmelzpunkt des als Ausgangsmaterial benutzten *m*-Nitrodiphenylsulfoharnstoffes zeigen; mit *m*-Nitroanilin erhält man ebenfalls gelbe Krystalle, die im Schmelzpunkt 160° mit dem von Losanitsch¹⁾ auf anderem Wege dargestellten *m*-Dinitrodiphenylsulfoharnstoffe $\text{CS}(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2$ übereinstimmen; bringt man schliesslich das Nitrophenylsenfö mit alkoholischem Ammoniak zusammen, so färbt sich die Lösung sofort gelb, und es scheiden sich insbesondere beim Wasserzusatz schön citronengelbe Krystalle ab, die zwischen 157 bis 158.5° schmelzen. Eine Stickstoffbestimmung bestätigte die Voraussetzung, dass hier ein *m*-Nitromonophenylsulfoharnstoff, $\text{NH}_2 \cdot \text{CS} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$, vorliegt.

	Berechnet	Gefunden
N	21.32	21.10 pCt.

Besonders charakteristisch ist folgendes Verhalten des *m*-Nitrophenylsenföls: löst man es in siedendem Alkohol, so erhält man beim Erkalten statt des bei 58° schmelzenden Senföls, farblose, bei 115° schmelzende Prismen von ansehnlicher Grösse, die im übrigen alle Eigenschaften des von Losanitsch auf andere Weise erhaltenen Nitrophenyläthylurethans, $\text{OC}_2\text{H}_5 \cdot \text{CS} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$, zeigen. Die Analyse gab folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
S	14.16	14.41 pCt.
C	47.79	47.35 »
H	4.43	4.49 »

Die Einwirkung des Alkohols geht hier schon im offenen Gefäss und bei der Siedetemperatur des Alkohols von statten, während das Phenylsenfö erst bei der Digestion im zugeschmolzenen Rohr und bei einer Temperatur von 110 — 115° ein Urethan bildet. Diese leichte

¹⁾ Diese Berichte XV, 470.

Urethanbildung erklärt in einfachster Weise die Bildung von Nitrophenylurethan bei der von Losanitsch studirten Einwirkung von alkoholischer Jodlösung auf Nitrosulfocarbanilide (s. o.). Sie ist die Folge einer secundären Reaction des als Lösungsmittel verwendeten Alkohols auf das in erster Linie entstandene Nitrophenylsenföls.

Methylalkohol bewirkt analoge Umsetzung. Beim Kochen einer methylalkoholischen Lösung des Senföls bildet sich Nitrophenylmethylurethan, $\text{OCH}_3 \cdot \text{CS} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$, welches sich in farblosen glänzenden Nadeln, die bei $119\text{--}120^\circ$ schmelzen, abscheidet.

	Berechnet	Gefunden
S	15.09	14.83 pCt.

Ich gedenke die weiteren Eigenschaften des Nitrophenylsenföls insbesondere sein Verhalten bei der Reduction zu studiren.

105. P. G. W. Typke: Ueber Nitroderivate des Resorcins.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. DXVI.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

In der Reihe der Nitroderivate des Resorcins ist bis jetzt nur das Trinitroresorcin (Styphninsäure) von Boettger und Will¹⁾ durch Nitriren des Resorcins erhalten worden.

Weselsky²⁾ hat bei der Darstellung des Diazoresorcins ein Mononitroresorcin vom Schmelzpunkt 115° als Nebenproduct in den ätherischen Mutterlaugen, welche das Diazoresorcin abgeschieden hatten, aufgefunden.

Fitz³⁾ hat sich vergebens bemüht, durch Oxydation mittelst sehr verdünnter Salpetersäure das Dinitrosoresorcin in Dinitroresorcin überzuführen; er erhielt Trinitroresorcin, ebenso Diehl und Merz⁴⁾, als sie versuchten, durch Nitriren des Diacetylresorcins zum Tetranitroresorcin zu gelangen.

Da es von Interesse war, die Reihe der Nitroderivate des Resorcins zu ergänzen, sowie einige ihrer Derivate näher zu untersuchen, habe ich die folgende Arbeit unternommen.

Für die Nitrirungsversuche bediente ich mich des Diacetylresorcins, weil vorauszusetzen war, dass die Reaction nicht so energisch ver-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 58, 273.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 164, 1.

³⁾ Diese Berichte VIII, 631.

⁴⁾ Diese Berichte XI, 1229.

laufen würde, so dass ich hoffen durfte, bei niedriger Temperatur arbeitend, dem Mono- und Dinitroresorcin zu begegnen.

Diacetylresorcin.

Diese Verbindung wurde bereitet durch langsames Zutropfen von 80 g Acetylchlorür (die Theorie verlangt 71.2 g) zu 50 g Resorcin, welches sich in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben befand. Nach beendeter Reaction wurde noch einige Zeit gelinde bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung erwärmt und alsdann die ölige Flüssigkeit fractionirt. Zwischen 55°—120° ging eine Mischung von Acetylchlorür und Essigsäure über, und das Thermometer stieg dann sofort auf 273—275°. Beinahe die ganze Menge destillirte zwischen 275°—275.5° über, während nur eine sehr minimale Quantität einer dunklen Schmiere hinterblieb.

Da die Angaben über die Eigenschaften des Diacetylresorcins nur sehr mangelhaft sind, möchte ich noch Folgendes hinzufügen:

Das Diacetylresorcin stellt eine wasserhelle, stark lichtbrechende, ölige Flüssigkeit dar von schwachem, Acetanilid ähnlichem Geruch, welche selbst in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz nicht erstarrt, aber sehr dickflüssig wird. Sie siedet bei 278° (uncorr.; Thermometer ganz in Dampf) unter geringer Zersetzung, indem sie sich schwach färbt.

Dinitroresorcin.

Diacetylresorcin wurde sehr langsam und unter gutem Umrühren in das 4—5fache Volum rauchender, stark gekühlter Salpetersäure eingegossen, die Mischung 2—3 Minuten stehen gelassen und auf Eis gegossen. Das Nitroproduct schied sich dabei in Form eines amorphen, fast weissen Niederschlages aus. Es wurde auf einem Filter gesammelt, gut ausgewaschen und gepresst, hiernach zweimal mit siedendem Alkohol ausgezogen, um etwa noch vorhandenes Diacetylresorcin zu entfernen, und der beinahe weisse, in siedendem Alkohol schwer lösliche Rückstand bei 100° getrocknet. Er wurde durch halbstündiges Kochen mit 30procentiger Salzsäure am Rückflusskühler verseift, das Nitroproduct abfiltrirt und gut ausgewaschen. Der grösste Theil des Acetylnitroproducts verseift sich übrigens schon bei der Nitrirung; denn bei der Behandlung mit sehr verdünnten Alkalien löst es sich in der Kälte mit intensiv gelber Farbe. Zur weiteren Reinigung, und um den neuen Körper von gleichzeitig gebildeter Styphninsäure zu befreien, wurde er in einer sehr grossen Menge siedenden Wassers gelöst und die siedende Lösung rasch filtrirt. Beim Erkalten fiel die neue Verbindung in feinen Nadelchen aus, während die Styphninsäure in Lösung blieb. Die Kryställchen schmelzen constant bei 212.5°. Aus den ein-

geengten Mutterlaugen schied sich Styphninsäure aus, welche aus Essigäther unter Anwendung von Thierkohle in prächtigen, fast farblosen, stark lichtbrechenden, hexagonalen Prismen vom Schmelzpunkt 175.5° anschoss.

Versucht man die neue Säure durch fractionirte Krystallisation aus Eisessig, Alkohol, Aether u. s. w. statt aus Wasser von der Styphninsäure zu trennen, so erhält man stets Gemenge der beiden Säuren, welche jedoch sich bei 212.5° , dem Schmelzpunkt des Dinitroresorcins (s. u.), verflüssigen; diese Erscheinung ist gewiss darauf zurückzuführen, dass bei der Schmelzpunktsbestimmung die Styphninsäure früher aus dem Gemisch sublimirt.

Zum Umkrystallisiren der neuen Substanz eignet sich ganz besonders gut der siedende Essigäther, aus dem sie sich beim Erkalten fast vollständig in Form von schönen, derben, schwach gelb gefärbten, glasglänzenden Prismen wieder ausscheidet, welche das Licht stark brechen und bei 212.5° schmelzen. Sie löst sich ferner leicht in Aether, Chloroform und heissem Eisessig, schwieriger in Benzol, Alkohol und siedendem, gar nicht in kaltem Wasser. Verdünnte Alkalien geben eine gelbe Lösung, aus welcher die Substanz auf Zusatz von Säuren als feines, krystallinisches, weisses Pulver wieder ausfällt. Langsam erhitzt, sublimirt die Verbindung in schönen, flachen, speerförmigen Nadeln.

Die Analyse führt zu der Formel $C_6H_4N_2O_6$.

- I. 0.2365 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0.3138 g Kohlensäure und 0.0452 g Wasser.
 II. 0.3215 g Substanz gaben 38.5 ccm Stickstoff bei 12.5° und 761 mm Luftdruck.

Berechnet		Gefunden	
für $C_6H_2(OH)_2(NO_2)_2$		I.	II.
C	36	36.18	— pCt.
H	2	2.12	— „
N	14	—	14.31 „

Der Körper ist demnach Dinitroresorcin, $C_6H_2(NO_2)_2(OH)_2$.

Er besitzt ausgesprochenen Säurecharakter, treibt die Kohlensäure aus ihren Salzen und bildet mit Basen sehr schön krystallisirte Salze, welche beim Erhitzen stark explodiren. Seine Lösungen färben die Haut und thierische Faser intensiv gelb.

Lässt man eine kleine Menge Dinitroresorcin auf einen Tropfen concentrirter Natronlauge fallen, so färbt sie sich intensiv roth und nach einiger Zeit schlägt die Farbe in orange gelb um, während Styphninsäure bei derselben Behandlung nur eine hellgelbe Färbung annimmt.

Das Silbersalz des Dinitroresorcins, $[C_6H_2(NO_2)_2O_2Ag_2]$, lässt sich nur schwierig rein darstellen. Es bildet sich, wenn zu einer schwach ammoniakalischen, sehr verdünnten Lösung der Säure ein kleiner Ueberschuss von Silberlösung gegeben wird. Zuerst scheidet sich ein scharlachrother, amorpher Niederschlag ab, der nach kurzem Stehen in braune, sich leicht verfilzende, nach dem Trocknen kupferfarbene Nadeln übergeht. Der rothe Niederschlag scheint ein Argent ammoniumsalz zu sein, da er mit Natronlauge behandelt Ammoniak entwickelt. Auch die braunen Nadeln enthalten noch eine Spur Ammoniak, weshalb die folgenden Zahlen etwas zu niedrigen Silbergehalt ergeben.

Der Silbergehalt konnte nicht durch Verglühen des Salzes bestimmt werden, weil es beim Erhitzen explodirt, vielmehr wurde eine abgewogene Menge mit concentrirter Salpetersäure erwärmt, stark verdünnt, nach dem Erkalten filtrirt, und das Silber im Filtrat als Chlorsilber gefällt.

I. 0.2522 g Silbersalz lieferten 0.1720 g Chlorsilber.
II. 0.2995 g » » 0.2045 g »

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Ag	52.17	51.32	51.42 pCt.

Neutrales Ammoniumsalz, $[C_6H_2(NO_2)_2O_2(NH_4)_2]$, erhält man durch Lösen der Säure in überschüssigem, verdünntem Ammoniak und Eindampfen auf dem Wasserbade in prachtvollen, prismatischen Nadeln, welche im durchfallenden Licht gelbbraun, im reflektirten bläulich erscheinen. Es ist ziemlich schwer löslich in Wasser.

Saures Baryumsalz, $[C_6H_2(NO_2)_2O_2H]_2Ba$. Wird frisch gefälltes Baryumcarbonat mit Wasser bis zum Sieden erhitzt und dann Dinitroresorcin eingetragen, so erhält man eine dunkelgelbe Lösung und beim Erkalten krystallisiren schöne, goldgelbe Nadelchen des sauren Baryumsalzes aus. Beim Trocknen auf 100° färbt es sich ein wenig dunkler, bei 140° giebt es einen Theil seiner Säure ab, die in prachtvollen, ungemein stark lichtbrechenden Krystallen sublimirt (Schmelzpunkt 212.5°). Noch höher erhitzt explodirt es.

Die Analyse musste daher ähnlich wie bei dem Silbersalz ausgeführt werden.

0.1787 g Salz ergaben 0.0775 g $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Ba	25.60	25.46 pCt.

In heissem Wasser ist es sehr löslich, weniger in kaltem, und gar nicht in Alkohol.

Neutrales Baryumsalz, $[C_6H_2(NO_2)_2O_2Ba]$, lässt sich in der Weise herstellen, dass man berechnete Mengen von frisch gefälltem

Baryumcarbonat und Dinitroresorcin mit Wasser längere Zeit im Sieden erhält. Zuerst geht das Dinitroresorcin in Lösung unter Bildung des sauren Salzes. Nach längerem Sieden scheiden sich prachtvolle, carminrothe, glänzende Krystallschuppen mit violettem Reflex aus. Sie besitzen die Eigenschaft, beim Erkalten unter Wasser sich heller roth zu färben, aber beim Erhitzen tritt die carminrothe Farbe wieder ein.

In kaltem Wasser ist das Salz nur spurenweise, in siedendem schwer löslich. Aus der heissen, wässrigen Lösung scheiden sich beim raschen Erkalten dünne, rhombische Täfelchen aus, die dem Bleijodid täuschend ähnlich sehen. Beim langsamen Erkalten erhält man lange, dunkelgelbe, gezackte Nadeln, welche unter dem Mikroskope betrachtet aus denselben rhombischen Täfelchen zusammengesetzt erscheinen. Beim Erhitzen explodirt das Salz mit äusserster Heftigkeit.

Beide Baryumsalze, sowohl das saure als das neutrale, werden durch verdünnte Säuren, selbst Essigsäure, schon in der Kälte zersetzt.

0.3525 g neutrales Baryum Salz, bei 100° getrocknet, lieferten 0.2407 g BaSO₄.

	Berechnet	Gefunden
Ba	40.89	40.15 pCt.

Monobromdinitroresorcin, [C₆HBr(NO₂)₂(OH)₂].

Wird Dinitroresorcin in Eisessig gelöst und mit einem Ueberschuss von Brom kurze Zeit im Sieden erhalten, so krystallisiren beim Erkalten schöne, schwefelgelbe Nadeln aus, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus schwach verdünntem Eisessig den constanten Schmelzpunkt 192.5 besitzen, und wie die Brombestimmung zeigt, aus Monobromdinitroresorcin bestehen.

0.3067 g der Verbindung ergaben 0.2035 g Bromsilber.

	Berechnet	Gefunden
Brom	28.67	28.23 pCt.

Beim Uebergiessen mit concentrirter Natronlauge färbt sich der Körper bleibend carminroth. Mit Basen bildet er sehr schön krystallisirende Salze. Das Ammoniumsalz besteht aus goldgelben, das Natronsalz aus rubinrothen Nadeln.

Salzsaures Diamidoresorcin, [C₆H₂(OH)₂(NH₂)₂ · 2 HCl]. Zinn und Salzsäure wirken bei Wasserbadtemperatur sehr energisch auf Dinitroresorcin ein, und die Reaction ist nach wenigen Minuten beendet. Beim Erkalten scheiden sich derbe, fast farblose Prismen der Zinnchlorür-Doppelverbindung aus, welche nochmals aus ziemlich concentrirter heisser Salzsäure umkrystallisirt vollständig weiss erhalten werden. Im trockenen Zustande sind sie luftbeständig.

Die Zinnchlorürverbindung wurde entzinn, und in einem mit Abzugrohr versehenen Kolben auf ein kleines Volum eingekocht.

Beim Erkalten krystallisirte das salzsaure Diamidoresorcine in schönen platten Nadeln aus. Nach Absaugen und Waschen mit concentrirter Salzsäure wurden dieselben nochmals in wenig heissem Wasser gelöst, durch Zusatz von Salzsäure abgeschieden und über Schwefelsäure und Kalk im Vacuum getrocknet. Sie stollen glasglänzende, durchsichtige, flache Nadeln dar, welche oberflächlich nur schwach violettgrau gefärbt und in trockenem Zustande an der Luft sehr beständig sind.

Beim Erhitzen verkohlt das Salz ohne zu schmelzen oder sich zu verflüchtigen. In Wasser ist es sehr löslich, wird jedoch durch viel concentrirte Salzsäure wieder krystallinisch abgeschieden.

Eisenchloridlösung ruft eine schön fuchsinrothe Färbung hervor, ebenso doppelchromsaures Kali, und nach kurzer Zeit bilden sich kleine, glänzende, stahlblau gefärbte, abgestumpfte Prismen, welche ein Oxydationsprodukt sind, von dem weiter unten die Rede sein soll. Die freie Base, die sich auf Zusatz von Alkalien bildet, konnte nicht untersucht werden, weil sie in Lösung bleibt und sich sofort oxydirt.

Die Analysen bestätigen die obige Formel:

- I. 0.3137 g Substanz ergaben 0.4210 g Chlorsilber,
 II. 0.2335 g » » 27 cem Stickstoffgas bei 14° und
 762 mm Luftdruck.

Ber. für $[C_6H_2(OH)_2(NH_2)_2 \cdot 2 HCl]$	Gefunden
N 13.14 pCt.	13.64 pCt.
Cl 33.33 »	33.20 »

Das salzsaure Diamidoresorcine bildet mit Platinchlorid kein Doppelsalz; letzteres wirkt nur oxydirend unter Rothfärbung.

Fitz¹⁾ hat bereits früher durch Reduktion des Dinitrosoresorcins ein Diamidoresorcine erhalten. Es war daher von Interesse festzustellen, ob dieses mit dem oben beschriebenen identisch, oder nur isomer ist.

Das salzsaure Diamidoresorcine von Fitz ist jedoch, wie ich fand, sehr unbeständig und färbt sich an der Luft ganz schwarz, mit Eisenchlorid violettblau und bald darnach braun, mit Ammoniak schmutzig violett, scheidet aber keine Krystalle aus.

Daraus ergibt sich also, dass die zwei Körper nicht identisch sind.

Oxydation des Diamidoresorcins. Durch die meisten Oxydationsmittel, wie Eisenchlorid, doppelchromsaures Kalium u. s. w. auch schon in alkalischer Lösung durch die Einwirkung der Luft, — wird das Diamidoresorcine leicht oxydirt. Am besten verfährt man folgendermaassen: das salzsaure Diamidoresorcine wird in Wasser gelöst und die Lösung in einen Kolben gebracht, überschüssiges Ammoniak zugegossen, und ein Luftstrom längere Zeit durchgeleitet. Dabei scheiden sich kleine glänzende Flitterchen aus, die dem Kupfer-

¹⁾ Diese Berichte VIII, 631.

oxydul gleichen, und das Oxydationsprodukt sind. Wird statt Ammoniak Natronlauge angewandt, so findet keine Ausscheidung von Krystallen statt, indem die Base als Natronsalz in Lösung bleibt. Wird aber die Lösung mit überschüssiger Salzsäure behandelt, und dann Ammoniak zugegeben, so erhält man sofort die kleinen unlöslichen Flitterchen. Dieselben werden abfiltrirt, mit Wasser, worin sie ganz unlöslich sind, gut ausgewaschen und bei 100° getrocknet. In Salzsäure lösen sie sich ziemlich leicht mit schöner Fuchsinfarbe, die durch schweflige Säure nicht zerstört wird, und auf Zusatz von Ammoniak werden sie wieder abgeschieden. Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit schmutzig violetter Farbe, und auf Zusatz von Wasser schlägt die Farbe in Fuchsinroth um. In den üblichen Lösungsmitteln ist der Körper ganz unlöslich.

0.3130 g der bei 100° getrockneten Substanz lieferten 0.6025 g CO₂ und 0.1280 g OH₂.

Berechnet für C ₆ H ₂ (OH) ₂ (NH) ₂	Gefunden
C 52.17 pCt.	52.49 pCt.
H 4.34 »	4.54 »

Diese Zahlen stimmen gut für ein Diimidoresorcins (HO)₂C₆H₂(NH)₂, ob aber diese Formel oder eine complicirtere dem neuen Körper zukommt, muss bis jetzt noch unentschieden bleiben.

Bei der Reduktion des Oxydationsproduktes mittelst Zinn und Salzsäure, erhielt ich wieder das schön krystallisirende Zindoppelsalz des Diamidoresorcins und aus diesem, beim Oxydiren durch Einleiten von Luft in der ammoniakalischen Lösung, die charakteristischen Flitterchen.

Ein Theil des Oxydationsproduktes wurde mit alkoholischem Schwefelammonium im Einschlassrohr einige Stunden auf 100° erhitzt. Das Produkt, welches sich schon an der Luft stark oxydirt, wurde mit Salzsäure versetzt, darauf verdünnt und filtrirt. Die Lösung färbt sich mit Alkalien schön dunkelblau. Ein greifbares Produkt wurde nicht erhalten.

In den von der Darstellung des Dinitroresorcins entfallenden Mutterlaugen konnte eine Mononitroverbindung nicht aufgefunden werden, sondern es war als Nebenprodukt lediglich Trinitroresorcins entstanden.

Welche Constitution dem Dinitroresorcins zukommt, konnte ich bis jetzt nicht feststellen. Ich hoffe aber, sobald ich diesen Körper in grösserem Maassstabe dargestellt haben werde, diese Frage aufzuklären.

108. **A. W. Hofmann: Ueber die Einwirkung des Broms in alkalischer Lösung auf die Amine.**

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DXVII.]

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Gelegentlich einiger Arbeiten über das Verhalten der Amide zu alkalischer Bromlösung, welche der Gesellschaft vor etwa Jahresfrist mitgetheilt wurden, sind auch analoge Versuche mit den Aminen zur Ausführung gekommen, über deren Ergebnisse bereits einige Andeutungen gegeben worden sind¹⁾.

Diese Versuche sind im Laufe des zum Schlusse gelangenden Wintersemesters wieder aufgenommen worden, und ich habe mich auch bei dieser Untersuchung wie bei der über die Amide der thatkräftigen und sachkundigen Mitwirkung des Hrn. Dr. Franz Mylius zu erfreuen gehabt, dem ich wieder zu besonderem Dank verpflichtet bin.

Diese Untersuchung, welche sich in fast unliebsamer Weise ausge dehnt hat, ist indessen weit davon entfernt, zu einem Abschlusse gekommen zu sein. Immerhin scheint es schon heute angezeigt, einige der gewonnenen Erfahrungen zu veröffentlichen, indem ich mir vorbehalte, was hier in dürftigen Umrissen geboten wird, später in ausführlicherer Form darzulegen.

Versetzt man die salzsaure Lösung eines primären Monamins der aliphatischen Reihe mit alkalischer Bromlösung (am besten 1 Mol. primäres Monamin, 2 Mol. Brom und entsprechende Menge von Alkali), so entstehen monoalkylirte Bromstickstoffe, welche 2 At. Brom enthalten. Die Reaction wurde zunächst in der Methyl- und Aethylreihe eingehender studirt, und die Verbindungen



genauer untersucht. Aber auch die Amine der Propyl- und Butylreihe, zwei zur Verfügung stehende Amylamine, das Sextylamin und das Octylamin, sind auf ihr Verhalten gegen Brom und Alkali geprüft worden; alle haben analoge Abkömmlinge geliefert.

Lässt man eine alkalische Bromlösung auf ein secundäres Amin der aliphatischen Reihe einwirken (1 Mol. Brom auf 1 Mol. secundäres Amin), so wird, wenn das secundäre Amin zwei Alkylgruppen enthält, unter Abspaltung von Alkylbromid, das primäre Alkylamin gebildet. Wird aber ein secundäres Amin, in welchem ein zweiwerthiger Atomcomplex an die Stelle von zwei Wasserstoffatomen des Ammoniaks getreten ist, mit Brom behandelt, so entsteht ein alkyle-

¹⁾ Hofmann, diese Berichte XIV, 2725 und XV, 767.

nirter Bromstickstoff, welcher nur 1 Atom Brom enthält. Die Bildung der Piperidin- und Coniïnabkömmlinge:



ist in der That bereits früher erwähnt worden¹⁾.

Es ist gerade die letztere Verbindung gewesen, welche in jüngster Zeit mit Vorliebe studirt worden ist, und es hat sich gezeigt, dass dieselbe mannichfache und zum Theil ganz bemerkenswerthe Umbildungen erleidet, dass sie sich namentlich mit Leichtigkeit durch Abspaltung von Bromwasserstoffsäure in analoge wasserstoffärmere Basen verwandeln lässt.

Die Umwandlung kann sowohl durch Säuren als durch Basen bewerkstelligt werden, die Erfahrung hat indessen gelehrt, dass, je nachdem man die eine oder die andere Methode anwendet, Basen von derselben Zusammensetzung, aber von verschiedenen Eigenschaften gebildet werden.

Lässt man auf das Coniinderivat



eine Säure einwirken, so entsteht eine Base, welche mit dem Coniïn die allergrösste Aehnlichkeit besitzt, sich aber durch einen Mindergehalt von 2 Atomen Wasserstoff unterscheidet. Die Verbindung



siedet constant bei 158°, also 10 Grade niedriger als das Coniïn, und ist eine tertiäre Base, während das Coniïn eine secundäre Base ist. Sie liefert ausserdem ein sehr schwerlösliches Picrat, eine Eigenschaft, welche dem Coniïn abgeht.

Alkalien andererseits verwandeln das Bromconiïn in eine Base von derselben Zusammensetzung, wie die durch Säuren erzeugte. Auch diese Base bietet, was zumal den Geruch anlangt, die allergrösste Aehnlichkeit mit dem Coniïn. Sie ist, wie sich alsbald aus ihrem Verhalten zum Essigsäureanhydrid ergibt, ähnlich dem Coniïn selber, eine wohlcharakterisirte secundäre Base:



Von dem Coniïn unterscheidet sie sich aber alsbald durch ihren höheren Siedepunkt, welcher bei 173° liegt. Auch bildet sie ein schönes Platinsalz von mässiger Löslichkeit, während das Platinsalz des Coniïns kaum krystallisirt erhalten werden kann.

Durch Reductionsmittel wird aus den Basen



das Coniïn zurückgebildet.

¹⁾ Hofmann, diese Berichte XIV, 2725 und XV, 767.

Lässt man die Reduction längere Zeit andauern, so wird auch das Coniïn noch weiter reducirt, und man erhält schliesslich Octylamin und Octan.

Durch die neuen Derivate des Coniïns erfährt die Reihe der Amine mit 8 Kohlenstoffatomen eine erwünschte Vervollständigung.

Man hat bereits

Collidin	$C_8H_{11}N$,
Tropidin	$C_8H_{13}N$,
Neue Coniïnderivate .	$C_8H_{15}N$,
Coniïn	$C_8H_{17}N$,
Octylamin	$C_8H_{19}N$.

Die Analogie des Piperidins mit dem Coniïn hat mich veranlasst, auch das Verhalten der erstgenannten Base gegen Brom in alkalischer Lösung zu prüfen. Das Piperidin wird in dieser Reaction lebhaft angegriffen, die Erscheinungen sind aber minder einfach als bei dem Coniïn; es bilden sich namentlich auch brom- und sauerstoffhaltige Zwischenproducte, von denen ich heute nur eine besonders schön kry- stallisirte Verbindung



erwähnen will, welche dem schon früher von mir beschriebenen Körper



nicht unähnlich ist.

Ueber die Untersuchung dieser Reaction, bei deren Studium ich von Hrn. stud. Alfred Behrmann freundlichst unterstützt worden bin, gedenke ich der Gesellschaft später eingehendere Mittheilung zu machen.

107. B. Köhnlein: Eine bequeme Darstellung der Paraffine.

[Aus dem chem. Hauptlaboratorium der Universität Tübingen; mitgetheilt von Lothar Meyer.]

(Eingegangen am 24. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

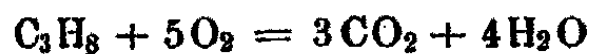
Bei einer vergleichenden Untersuchung der Wechselwirkung organischer und anorganischer Halogenverbindungen hat Stud. B. Köhnlein eine sehr bequeme und, wie es scheint, allgemein anwendbare Methode zur Darstellung der sonst so schwierig zu erhaltenden Homologen des Grubengases, der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} , gefunden.

¹⁾ Hofmann, diese Berichte XII, 986.

Als reines, von überschüssigem Chlor befreites, ganz wasserfreies Chloraluminium¹⁾ (2.5 g) mit reinem trockenem N-Propyljodid (9.6 g) im ungefähren Verhältnisse: $\text{AlCl}_3 + 3\text{C}_3\text{H}_7\text{J}$ in einer Röhre zusammengebracht wurde, färbte sich die Flüssigkeit schon in der Kälte dunkel. Nachdem die luftleer gepumpte und zu einer feinen Capillare ausgezogene Röhre einige Stunden auf 130—140° C. erhitzt worden und wieder erkaltet war, enthielt dieselbe drei deutlich verschiedene Stoffe. Die Wand war besetzt mit zahlreichen, grossen, prachtvollen Jodkrystallen, wie sie sich durch Sublimiren im Vacuum so leicht bilden; im unteren Theile der Röhre befand sich eine braune, halbflüssige Masse, über welcher eine leicht bewegliche, durch sehr wenig aufgelöstes Jod kaum violett gefärbte Flüssigkeit stand. Beim vorsichtigen Aufblasen des Rohres entwich mit grosser Gewalt ein mit helleuchtender Flamme brennendes Gas, während die Flüssigkeit in lobhaftes Sieden gerieth und unter starker Abkühlung des Rohres rasch verschwand. In einem zweiten Versuche wurde das Rohr vor dem Aufschmelzen der Capillare in eine Kältemischung gelegt, und nach dem Oeffnen rasch eine enge Gasleitungsröhre mittelst eines dickwandigen Gummischlauches über die Spitze gezogen, mit deren Hilfe der grösste Theil des Gases aufgefangen werden konnte. Dasselbe entfärbte Bromwasser nicht, enthielt also kein Propylen; mit Sauerstoff verpuffte es mit äusserster Heftigkeit. Stud. G. Schlegel, der das Gas zu anderen, noch nicht abgeschlossenen Versuchen benutzte, erhielt bei der nach Bunsen's Methode ausgeführten Analyse folgende Zahlen:

	Volum	Druck	Temp.	bei 0° u. 1m	Differenz
Angewandt	83.42	0.1446	9.5	11.66	
+ O ₂	266.22	0.3073	8.9	73.28	61.62 O ₂
+ Luft	412.62	0.4751	9.7	189.31	116.03 Luft
n. d. Expl.	371.92	0.4334	14.0	153.99	35.32 Contr.
— CO ₂	319.10	0.3871	10.3	119.04	34.95 CO ₂

1 Volum des Gases gab demnach 3.028 Volumina Contraction und 2.996 Volumina Kohlensäure, während sich für Propan, C_3H_8 , nach der Gleichung:



beide zu 3 Volum berechnen. Dass die Contraction um 0.3 Theilstrich zu gross (35.32 statt 34.98) gefunden wurde, rührt von der noch etwas zu grossen Heftigkeit der Explosion her, bei welcher eine geringe Menge Stickstoff oxydirt und das Quecksilber spurweise angegriffen wurde. Das Gas war somit ganz reines Propan.

Die Untersuchung des im Rohre gebliebenen Rückstandes ergab, dass zwar der grösste Theil, aber nicht alles Jod des Propyljodides

¹⁾ Käufliches Material, das etwas Wasser enthielt, wirkte sehr schlecht.

frei geworden war. In der wässrigen Lösung des Rückstandes fand sich neben Chlorwasserstoff auch Jodwasserstoff, beide zusammen ziemlich genau in der dem Thonerdegehalte entsprechenden Menge. In Wasser und Säuren unlöslich blieb eine geringe Menge eines schwarzen, schwer auszuwaschenden, erst schmierigen, getrocknet pulverig werdenden Körpers, der mit leuchtender Flamme verbrannte, also neben Kohlenstoff auch noch Wasserstoff enthielt.

Da Isobutyljodid schon in der Kälte mit Chloraluminium Gas entwickelte, so wurde die Einwirkung im Kölbchen am Rückflusskühler untersucht, aber nur Butylen und Jodwasserstoff erhalten¹⁾. Als dagegen 2.40 g AlCl_3 mit 0.88 g $\text{C}_4\text{H}_9\text{J}$ im Rohre auf 120°C . erhitzt wurden, verlief die Sache ganz wie beim Propyljodid. Für das erhaltene Butan fand Hr. Schlegel:

	Volum	Druck	Temp.	bei 0° u. 1m	Differenz
Angewandt	81.32	0.1566	8.5	12.35	
+ O_2	296.92	0.3717	8.9	106.89	94.54 O_2
+ Luft	545.22	0.6240	8.5	329.96	223.07 Luft
n. d. Expl.	506.32	0.5849	8.9	286.80	43.16 Contr.
— CO_2	460.10	0.5346	9.9	237.42	49.38 CO_2

1 Volum des Gases giebt demnach 3.495 Volumina Contraction und 3.999 Volumina Kohlensäure, während sich für Butan nach der Gleichung:



3.5 Volumina Contraction und 4.0 Volumina Kohlensäure berechnen. Das Gas ist also reines Butan, und zwar wahrscheinlich Isobutan.

Jodäthyl reagirt etwas schwieriger, in der Kälte gar nicht. Als jedoch 2.58 g Chloraluminium mit 9 g Jodäthyl (im Verhältniss $\text{AlCl}_3 + 3 \text{C}_2\text{H}_5\text{J}$) gegen 5 Stunden auf 140 — 150°C . erhitzt wurden, zeigte sich im erkalteten Rohre viel krystallisirtes Jod und eine dicke, braune Masse, doch keine leicht bewegliche Flüssigkeit über derselben. Aus dem auf -21°C . abgekühlten und vorsichtig geöffneten²⁾ Rohre entwich stürmisch reines Aethan, dessen ebenfalls von Herrn Schlegel ausgeführte Analyse ergab:

	Volum	Druck	Temp.	bei 0° u. 1m	Differenz
Angewandt	20.70	0.1283	7.6	8.996	
+ O_2	214.22	0.2665	8.3	55.40	46.40 O_2
+ Luft	379.52	0.4333	8.35	159.60	104.20 Luft
n. d. Expl.	349.52	0.6068	8.1	137.28	22.32 Contr.
— CO_2	314.50	0.3896	7.9	119.09	18.19 CO_2

¹⁾ Analog der von Gustavson beobachteten Spaltung der Bromide (diese Berichte XIII, 157).

²⁾ Ein weniger geräumiges und daher flüssiges Aethan enthaltendes, nicht abgekühltes Rohr explodirte beim Oeffnen mit grosser Heftigkeit in dem Handtuche, in welches es zur Vorsicht eingewickelt worden war.

1 Vol. des Gases gab demnach 2.480 Vol. Contraction und 2.022 Vol. Kohlensäure, während für Aethan:



sich 2.5 Vol. Contraction und 2 Vol. Kohlensäure berechnen.

Aus allen drei untersuchten Jodiden wurden also die reinen Paraffine ohne jede fremde Beimengung erhalten. Andere Jodide sollen später untersucht werden; doch dürfte es schon jetzt nach den mitgetheilten Versuchen kaum zweifelhaft sein, dass auch sie die entsprechenden Paraffine liefern werden, somit eine sehr ergiebige Methode von allgemeiner Anwendbarkeit für die Darstellung dieser bisher so schwierig zu erhaltenden Kohlenwasserstoffe gewonnen ist.

Der Verlauf der Reaktion ist zwar noch nicht ganz aufgeklärt; doch dürfte so viel als sicher anzunehmen sein, dass das Chloraluminium zunächst aus einem Theile des organischen Jodides Jodwasserstoff abspaltet, welcher reducirend auf die übrige Masse desselben einwirkt, wenn er verhindert wird gasförmig zu entweichen. Wie die Reaktion von den angewandten Massen abhängt, wie das Bromid und Jodid des Aluminiums wirken, und andere nahe liegende Fragen sollen demnächst untersucht werden. Vielleicht findet sich dabei auch eine Beziehung zu der von Friedel und Crafts 1877 entdeckten Synthese durch Chloraluminium.

Tübingen, 22. Februar 1883.

Referate.

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Die Natur der Lösung von W. W. J. Nicol (*Phil. Magaz.* 1883, 91—101). Die Löslichkeit eines Salzes wird gewöhnlich erklärt durch die Annahme, dass es sich mit einem Theil des Wassers zu einem Hydrat verbindet, welches dann durch die übrige Wassermenge gleichmässig vertheilt wird; (vgl. Berthelot, *Mécan. chim.* II, 160 ff.). Diese Hypothese lässt aber die verschiedene Löslichkeit der Salze, den verschiedenen Einfluss der Temperatur auf die Löslichkeit u. s. w. unerklärt. — Nach des Verfassers Hypothese ist die Lösung dadurch bedingt, dass die Wassermoleküle auf das Salzmolekül grössere Anziehung ausüben, als die Salzmoleküle untereinander. In einer gesättigten Lösung hat sich die Attraktion zwischen ungleichartigen Molekülen (Wasser und Salz) mit derjenigen zwischen gleichartigen ins Gleichgewicht gesetzt: vermehrt sich letztere, so scheidet sich Salz aus. Des Verfassers Hypothese stützt sich auf eine Reihe von Dichtebestimmungen, deren Genauigkeitsgrad zunächst an einigen Beispielen gezeigt wird; alsdann werden durch Versuchen bestätigt und mit der Hypothese in Einklang gebracht. 1) Die Beobachtungen von Kremers (1852), nach welchen die Dichte eines Salzes von der Temperatur abhängt, bei welcher es sich aus der Lösung abscheidet; 2) Gerlach's Sätze (1859) über die Beziehungen zwischen Dichte der Lösungen und deren Salzgehalt. Auch die Wahrnehmungen von Berthelot, dass frisch geschmolzene Salze grössere Lösungswärme besitzen, dass ferner mit der Temperatur die Lösungswärme steigt, endlich die Beobachtungen bezüglich des Ausdehnungscoefficienten der Lösungen verschiedener Concentration werden vom Standpunkte der neuen Hypothese aus interpretirt und zwar in knapper Form, welche keine weitere Kürzung zulässt.

Gabriel.

Untersuchungen über die Diffusion alkoholischer Flüssigkeiten durch poröse Körper von H. Gal (*Compt. rend.* 96, 338). Verfasser hat früher mitgetheilt (*diese Berichte* XV, 3080), dass in

einer Thierblase aufbewahrter, wässriger Alkohol allmählich an Stärke abnehme, wenn die Aufbewahrung nicht in ganz trockenen Räumen geschieht. Er hat jetzt den Einfluss nachgewiesen, dass die Temperatur (-10° bis $+30^{\circ}$) keinen Einfluss auf das Phänomen ausübt, dass es ferner gleichgültig ist, ob die Membran mit der Flüssigkeit in Berührung ist, ob nur der Dampf durch die Membran diffundieren kann, und endlich, dass die Dicke der Membran nur die Schnelligkeit der Verdunstung, nicht aber das Verhältniss zwischen Wasser und Alkohol beim Verdunsten beeinflusst. Pinner.

Untersuchungen über die Schwefelwasserstoffhydrate von de Forcaud (*Ann. Chim. Phys.* V, 28, 5—67). Verfasser hat eine grössere Reihe der Verbindungen, welche bei niederen Temperaturen beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in unter Wasser befindliche Alkylhaloide entstehen, dargestellt. Alle diese Verbindungen haben vollkommen analoge Zusammensetzung ($x + 2\text{H}_2\text{S} + 23\text{H}_2\text{O}$, $x =$ Alkylhaloid), krystallisiren in regulären Octaëdern und zersetzen sich schon wenige Grade über 0° in ihre Componenten. Dargestellt wurden die Verbindungen mit Chloroform $\text{CHCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{S} \cdot 23\text{H}_2\text{O}$, mit Chlormethyl, mit Methylenchlorid und mit Kohlenstofftetrachlorid, ferner mit Methylbromid, Methyljodid und Methylenbromid (dagegen lieferten Bromoform und Methylenjodid kein derartiges Hydrat), dann mit CBrCl_3 und mit Chlorpikrin. Aus der Aethylreihe lieferten solche Hydrate: $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ (Sdp. $62-68^{\circ}$) und $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ (Sdp. 81°), $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$ (Sdp. $72-78^{\circ}$), $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ (Sdp. $98-105^{\circ}$), dann $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$, $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ (Sdp. 40°), C_2HCl_3 , keine festen Hydrate lieferten $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$ (Sdp. $112-118^{\circ}$), $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ (Sdp. $144-150^{\circ}$), $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ (Sdp. $130-135^{\circ}$), C_2HCl_5 und C_2Cl_4 . Hydrate lieferten ferner: $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ (Sdp. $110-120^{\circ}$), $\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}$ (Sdp. $18-20^{\circ}$), $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_2$ (Sdp. $88-92^{\circ}$), während keine Hydrate erhalten wurden aus $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ (Sdp. $127-131^{\circ}$), $\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}$ (Sdp. $182-184^{\circ}$), $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_4$ (Sdp. $195-200^{\circ}$), C_2HBr_3 (Sdp. 165°). Das Hydrat lieferten ferner: $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ und $\text{C}_2\text{H}_3\text{J}$. Aus der Propylreihe wurden die Hydrate dargestellt vom $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$, Normalpropyljodid lieferte kein Hydrat, wohl aber Isopropyljodid. Allylchlorid und -bromid gaben schwierig, das -jodid gar kein Hydrat. Ebenso gaben Isobutylchlorid und -bromid schwierig, Isobutyljodid kein Hydrat, ebenso wenig irgend ein Amylhaloid. Es scheint demnach, dass hauptsächlich die niedrig siedenden Haloïdverbindungen, die nach der Formel $\text{X} \cdot 2\text{H}_2\text{S} \cdot 23\text{H}_2\text{O}$ zusammengesetzten Hydrate zu geben im Stande seien.

Von verschiedenen dieser Verbindungen hat Verfasser die Tension der sich zersetzenden Substanzen für verschiedene Temperaturen bestimmt, ebenso wie die Bildungswärme, die für das Chloroformhydrat $= 37.5$ Cal. beträgt.

Wie mit Schwefelwasserstoff liefern die meisten Alkylhaloide auch mit Selenwasserstoff bei Gegenwart von Wasser Hydrate derselben Zusammensetzung $X + 2H_2Se + 23H_2O$. Folgende Substanzen haben Selenwasserstoffhydrate gegeben: CCl_4 , $CHCl_3$, CH_3Br , CH_3J , C_2H_5Cl , C_2H_5Br , C_2H_5J , $C_2H_4Cl_2$, C_3H_7Br , C_4H_9Cl , CS_2 .

Schliesslich sei noch erwähnt, dass Verfasser dem von Wöhler zuerst dargestellten Schwefelwasserstoffhydrat jetzt die Zusammensetzung $H_2S \cdot 12H_2O$ (oder $2H_2S \cdot 24H_2O$) zuschreibt, während er früher (vergl. diese Berichte XV, 1183) derselben Verbindung die Formel $H_2S \cdot 15H_2O$ gegeben hat.

Pinner.

Beiträge zur Geschichte der Reaktionen zwischen Schwefel, Kohlenstoff, ihren Oxyden und ihren Salzen von Berthelot (Compt. rend. 96, 298). Als Fortsetzung seiner Studien über die Verpuffungsprodukte des Schiesspulvers hat Verfasser folgende Versuche gemacht. Nach Buff und Hofmann zerlegt der elektrische Funke allmählich schweflige Säure in Schwefelsäure und Schwefel ($3SO_2 = 2SO_3 + S$). Nach Verfasser lässt sich auf diese Weise nur etwa die Hälfte der schwefligen Säure zersetzen, dann tritt ein Gleichgewichtszustand ein. — Kohlenoxyd zersetzt sich nur in sehr geringem Maasse (zu einigen Tausendsteln) durch den elektrischen Funken auch schon durch helle Rothgluth in Kohlensäure und Kohle.

Schweflige Säure und Kohle setzen sich in Rothgluth um in Kohlenoxyd, Kohlenoxysulfid und Schwefelkohlenstoff, während zugleich in kleiner Menge freier Schwefel entsteht.

Kohlensäure und Schwefel wirken beim Kochpunkt des Schwefels gar nicht auf einander ein, in der Rothgluth entstehen in kleiner Menge Kohlenoxyd, Kohlenoxysulfid und schweflige Säure. Verfasser nimmt an, dass diese Reaktion lediglich dem partiellen Zerfall der Kohlensäure in Kohlenoxyd und Sauerstoff zuzuschreiben ist.

Beim Durchschlagenlassen von elektrischen Funken durch ein Gemisch von Kohlensäure und schwefliger Säure entstehen Kohlenoxyd und Schwefelsäure, ebenfalls dem Zerfall der Kohlensäure in CO und O ihre Entstehung verdankend. Dagegen bilden sich beim Durchleiten von schwefliger Säure mit Kohlenoxyd durch eine rothglühende Röhre, ebenso beim Durchschlagenlassen von elektrischen Funken durch ein solches Gemenge Kohlensäure und Schwefel.

Kaliumsulfat und Kohlensäure, ebenso Kaliumsulfat und schweflige Säure üben in Rothglühhitze keine Wirkung auf einander aus, durch Kohlenoxyd wird Kaliumsulfat unter Entstehung von Kohlensäure zu Schwefelkalium reducirt, durch Schwefel in der Rothgluth unter Bildung von schwefliger Säure in Kaliumpolysulfid verwandelt.

Kaliumcarbonat und Schwefel liefern in Rothgluth Sulfat, Polysulfid und freie Kohlensäure; Kaliumcarbonat und schweflige Säure

bei raschem Gasstrom Sulfat und Spuren von Sulfür, bei langsamem Gasstrom mehr Sulfür; Kaliumsulfid und Kohlensäure Sulfat, Polysulfid und etwas Carbonat; Kaliumpolysulfid und Kohlensäure etwas Kohlenoxyd, schweflige Säure und Kohlenoxysulfid. Pinner.

Ueber die unterschwefligsauren Alkalien von Berthelot (*Compt. rend.* 96, 146). Verfasser hat die Zersetzungstemperatur der unterschwefligsauren Alkalien bestimmt, indem er das auf die bestimmte Temperatur erhitzte Salz mit Jod titrirte. Da die Zersetzung bekanntlich nach der Gleichung $4 K_2S_2O_3 = 3 K_2SO_4 + K_2S_5$ erfolgt, so braucht das vollständig zersetzte Hyposulfid gerade halb so viel Jod als das wasserfreie, unzersetzte Salz. Die Zersetzung des Kaliumhyposulfits beginnt bei 430°, die des Natriumhyposulfits bei ca. 400°, in beiden Fällen ist die Zersetzung bei 470° in kurzer Zeit eine vollkommene. Die Lösungswärme für die beiden wasserfreien Salze ist: für $K_2S_2O_3 = -2.49$, für $Na_2S_2O_3 = +0.86$ Cal. Pinner.

Ueber die relative Oxydirbarkeit von Gusseisen, Stahl und Schmiedeeisen von Gruner (*Compt. rend.* 96, 195). Verfasser hat eine Reihe von Versuchen über die Oxydirbarkeit der drei Eisenarten an feuchter Luft, in schwach saurem Wasser und in Meerwasser angestellt. An feuchter Luft oxydirt sich Gusseisen und namentlich Spiegeleisen am wenigsten, in Seewasser dagegen gerade Spiegeleisen am allerstärksten, in saurem Wasser endlich graues Gusseisen am meisten. Pinner.

Ueber das Mangansulfid von Alex. Gorgeu (*Compt. rend.* 96, 341). Das Mangansulfid krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur mit $3H_2O$, aus heissem Wasser mit $1H_2O$, ist rosafarben, wird bei 150° wasserfrei, ist erst in 10000 Theile kalten, in 5000 Theile heissen Wassers löslich, leicht in mit schwefliger Säure gesättigtem Wasser, oxydirt sich schnell an der Luft und zersetzt sich bei Luftabschluss erhitzt unter Entwicklung von schwefliger Säure in Sulfat, Sulfür und Manganoxydul. Es verbindet sich leicht mit Alkalisulfiten. Pinner.

Ueber neue Ammoniakcobaltverbindungen von Maquenne (*Compt. rend.* 96, 344). Leitet man durch eine ammoniakalische Lösung von Kobaltsulfat ozonisirten Sauerstoff, so wird die Flüssigkeit erst braun, dann grün, und es scheiden sich tief grüne, mikroskopische Krystalle aus. Bei Verwendung von Kobaltchlorür statt des Sulfats erhält man sehr feine verfilzte Nadeln. Leichter gelangt man zu diesen Verbindungen, wenn man durch eine ammoniakalische Lösung von Kobaltsulfat einen Luftstrom hindurchleitet, den entstehenden Niederschlag von Luteocobaltsulfat zwischen Fliesspapier schnell trocknet, in kleinen Portionen in ein erkaltetes Gemisch gleicher Theile

Schwefelsäure und Alkohol einträgt und überschüssiges Chlorwasser hinzufügt. Man braucht alsdann nur die Flüssigkeit zum Kochen zu erhitzen, um beim Erkalten Krystalle zu erhalten von der Zusammensetzung $\text{CO}_2\text{O}_2(\text{SO}_4)_2(\text{NH}_3)_{10}\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Das Salz bildet grün-schwarze, quadratische Prismen, ist wenig in reinem Wasser, von dem es leicht unter Sauerstoffentwicklung zersetzt wird, ziemlich leicht und ohne Zersetzung in saurem Wasser löslich, sofort zersetzbar durch fixe Alkalien. Löst man das Salz in verdünnter heisser Salzsäure und fügt dann concentrirte Salzsäure hinzu, so scheidet sich in glänzenden Blättchen das Chlorid $\text{CO}_2\text{O}_2\text{Cl}_4(\text{NH}_3)_{10}\text{HCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ ab. Durch Alkohol erhält man aus der salzsauren Lösung einen sehr leicht zersetzlichen Niederschlag. Auch ein unbeständiges Nitrat lässt sich darstellen.

Pinner.

Ueber die Krystallform, die specifische Wärme und die Valenz des Thoriums von L. F. Nilson (*Compt. rend.* 96, 346) hat Verfasser selbst berichtet (*diese Berichte* XVI, 153).

Pinner.

Ueber die Wechselersetzungen der Basen in den Neutralsalzen von N. Menschutkin (*Compt. rend.* 96, 256 und 348) ist vom Verfasser in *diesen Berichten* XVI, 315 mitgetheilt worden.

Pinner.

Organische Chemie.

Ueber die Dämpfe des carbaminsauren Ammoniums von Isambert (*Compt. rend.* 96, 340). Wie früher beim Ammoniumsulfhydrat hat Verfasser jetzt beim carbaminsauren Ammonium nachgewiesen, dass dasselbe im Dampfzustande vollständig in CO_2 und 2NH_3 dissociirt ist.

Pinner.

Ueber die Ursache der sauren Reaktion mancher Papiersorten von Feichtinger (*Dingler's polyt. Journ.* 247, 218—220). Die Papiersorten wurden mit absolutem Aether, in welchem nach des Verfassers Versuchen neutrale schwefelsaure Thonerde vollständig unlöslich ist, ausgezogen; der sauer reagirende Verdunstungsrückstand des Extractes gab mit Chlorbaryum einen deutlichen Niederschlag von Baryumsulfat, der also offenbar nur von freier Schwefelsäure herrühren konnte (vergl. Härlin, *diese Berichte* XVI, 232); für die Anwesenheit der freien Säure sprach ferner das auf Zusatz von Blauholzabsud eintretende Violettröth, während Thonerdesulfat ein Bräunlichgelb hervorruft (vergl. Giseke, *Jahresber. f.* 1867, 910 f.).

Gabriel.

Ueber die Einwirkung gewisser Metalle auf die Oele von Ach. Livache (*Compt. rend.* 96, 260). Verfasser hat die schon von Chevreul beobachtete Thatsache, dass die trocknenden Oele weit schneller an der Luft trocknen, wenn sie mit Blei in Berührung sich befinden, von neuem studirt. Er hat durch Zink gefülltes, also in sehr feinem Zustande befindliches Blei verwendet. Das Maximum der Sauerstoffabsorption und demnach des Trocknens ist meist nach 36 Stunden erreicht, während das Oel für sich mehrere Monate braucht, um dies Maximum zu erlangen. Verfasser nimmt an, dass das Metall eine chemische Wirkung auf das Oel ausübe. Bringt man nämlich rohes Leinöl z. B. in geschlossenem Gefäss mit etwas Blei zusammen, so färbt sich das Oel bald röthlich, und streicht man es alsdann auf eine Glasplatte, so entfärbt es sich wieder und trocknet ebenso schnell wie gekochtes Leinöl. Vornehmlich aber glaubt Verfasser die Wirkung des Bleies auf das Oel einer von dem Metall bewirkten Veränderung des Glycerins zuschreiben zu müssen, weil das Blei in Glycerin bei Luftabschluss sich löst und weil bei der Oxydation der trocknenden Oele nach Cloüz das Glycerin völlig verschwindet. — Andere Metalle befördern das Trocknen der Oele nur in sehr geringem Maassstabe.

Pinner.

Ueber die Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf Benzol von G. Lunge (*Chem. Ztg.* 1883, 57). »Inactives« Benzol, d. h. ein solches, welches die Fähigkeit Farbenreaktionen mit Isatin u. s. w. (vergl. V. Meyer, *diese Berichte* XV, 2893) zu geben, durch etwa vierstündiges Schütteln mit 15 Volumprocent concentrirter Schwefelsäure verloren hatte, wurde zu ähnlichen Versuchen, wie sie früher (*diese Berichte* XVI, 415) beschrieben sind, benutzt, und zwar schüttelte man 100 ccm des Benzol mit 5 Volumprocent 66grädiger Schwefelsäure 5 resp. 10 Minuten lang; es wurden dadurch 0.057 resp. 0.062 pCt. Benzols, d. h. unbedeutend weniger als bei Anwendung gewöhnlich reinen Theerbenzols (a. a. O.) gelöst.

Gabriel.

Ueber die Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Anilin (Vorläufige Notiz) von Loring C. Jackson und A. E. Menke (*Americ. chem. journ.* 4, 380—382). Bei Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Anilin soll nach Tait (*Jahresber. f.* 1865, 411) die Verbindung $(C_6H_5NH)_3P_3HCl$ entstehen; die Verfasser erhielten dagegen Reaktionsprodukte von wechselnder Zusammensetzung und anderen Eigenschaften als sie sich am angegebenen Orte erwähnt finden; die Substanzen sollen später genauer untersucht werden. — Erhitzt man das rohe Reaktionsprodukt über freiem Feuer, so sublimirt Anilinchlorhydrat, und es entweichen (im Dunkeln) leuchtende Dämpfe; der orangefarbene Rückstand enthält augenscheinlich festen Phosphorwasserstoff und giebt an siedendem Alkohol eine Substanz ab, welche

auf Wasserzusatz als weisser Niederschlag ausfällt; derselbe ist nach der Formel $(C_6H_5NH)POH$, d. h. Dianilidophosphorhydrat, zusammengesetzt, gewiss aus $(C_6H_5NH)_2PCl$ durch Wirkung des Alkohols entstanden, bildet eine amorphe Masse, schmilzt oder wird vielmehr zähflüssig bei 87° , riecht schwach nach Phosphorwasserstoff und löst sich leicht in kaltem, sehr leicht in heissem Alkohol, nicht in Wasser.

Gabriel.

Ueber Aethoxy-*m*-toluylsäure von P. H. Broun (*Americ. chem. Journ.* 4, 374—377). Die bei der Zersetzung der Diazo-*m*-toluylsäure mittelst Alkohols auftretende Substanz (vergl. Remsen und Kuhara, *diese Berichte* XV, 951) erwies sich als Aethoxy-*m*-toluylsäure ($OC_2H_5 : CH_3 : COOH = 4 : 3 : 1$), deren Kalksalz $(C_9H_{11}O_3)_2Ca + 2H_2O$, lange, weisse, seidenglänzende Nadeln bildet. — Für die Darstellung der Amido-*m*-toluylsäure aus der entsprechenden Nitrosäure wird möglichst wenig Salzsäure anzuwenden empfohlen und bei Ueberführung der Amido- in die Diazosäure soll erstere in gewöhnlicher Salpetersäure, welche mit ihrem 10—12fachen Volumen Wassers verdünnt ist, gelöst sein.

Gabriel.

Nitroprodukte der Naphtyldisulfosäuren von J. E. Alén (*Bull. soc. chim.* 39, 63—64). Naphtyl- α -disulfochlorid (Schmp. $157—158^\circ$) giebt bei gewöhnlicher Temperatur mit concentrirter Salpeterschwefelsäure behandelt, ein Gemisch von Mono- und Dinitroverbindung, von denen die erstere in Benzol leichter löslich ist; das Nitronaphtyl- α -disulfochlorid bildet gelbliche, grosse Tafeln, welche ihren Benzolgehalt unter Trübung entlassen, aus Eisessig in kleinen Nadeln anschliessen und bei $140—141^\circ$ schmelzen; das Dinitronaphtyl- α -disulfochlorid krystallisirt in flachen, strahligen Nadeln, Schmp. $218.5^\circ—219.5^\circ$.

Naphtyl- β -disulfochlorid, Schmp. 226° , giebt mit concentrirter Salpeterschwefelsäure Nitronaphtyl- β -disulfochlorid in kurzen, gelben Prismen vom Schmelzpunkt $185—187^\circ$, welche, mit Wasser auf 150° erhitzt, die entsprechende Säure liefern, deren Ammonium-, Calcium- und Bleisalz sehr leicht, und deren Baryumsalz viel schwerer löslich ist; mit Ammoniak behandelt, bildet sich aus dem Chlorid das Amid, $NO_2 \cdot C_{10}H_7 \cdot (SO_2NH_2)_2$, schwer lösliche, flache, fast farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 285° , neben einer ziemlich löslichen Substanz, $NO_2 \cdot C_{10}H_7 \cdot SO_3NH_4 \cdot SO_2NH_2$ (?).

Gabriel.

Ueber α -Chlornaphtylsulfosäure von K. E. Arnell (*Bull. soc. chim.* 39, 62—63). Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf α -Chlornaphtalin (Zinin) bildet sich lediglich oder doch überwiegend eine Chlornaphtylsulfosäure, deren Chlorid bei 95° schmilzt; ihre Constitution ergibt sich daraus, dass sie mit Pentachlorphosphor das

β -Dichlornaphtalin, Schmp. 68° , liefert, welches beide Substituenten in α -Stellungen enthält. Gabriel.

Vorläufige Notiz über die Einwirkung von Dibromnaphtol auf Amine von Raphael Meldola (*Chem. News* 47, 27). Dibromnaphtol, Schmp. 111° , wirkt in der Hitze wie ein Oxydationsmittel und verwandelt Diphenylamin in Diphenylaminblau, das Condensationsprodukt von Benzaldehyd in Diphenylaminblau, das Condensationsprodukt von Benzaldehyd und Diphenylamin in Diphenylamingrün (Viridin), und Anilin (ähnlich *p*-Toluidin und β -Naphtylamin) in orangegelbe Basen, welche in verdünnten Säuren mit carmoisinrother Farbe löslich sind und wohl charakterisirte Salze bilden. Aus α -Naphtylamin sowie Cumidin entsteht ein magentaähnliches Roth, aus Resorcin ein Rothbraun, Monobrom- α -Naphtol und α -Naphtylamin geben ein schönes Roth, Tetrabrom- β -Naphtol giebt Diphenylaminblau, und mit β -Naphtylamin ein stumpfes Violett. Tribromphenol endlich erzeugt mit Diphenylamin, resp. mit α - resp. mit β -Naphtylamin Diphenylaminblau resp. einen rothen, resp. violetten Farbstoff. Gabriel.

Untersuchungen über die Basen der Pyridin- und der Chinolinreihe von Oechsner de Coninck (*Ann. Chim. Phys.* V, 27, 433—532) sind im Wesentlichen vom Verfasser bereits anderweitig publicirt worden. Pinner.

Ueber Curcumaöl-Turmerol von Loring C. Jackson und A. E. Menke (*Americ. chem. journ.* 4, 368—374). Aus dem Oel der Curcumawurzeln (vergl. Ivanow-Gajewsky, *diese Berichte* V, 1102 und Jackson und Menke, *ibid.* XV, 1761, vergleiche auch das folgende Referat) wurde durch Destillation die unter 60 mm Druck bei 285 — 290° siedende mittlere Fraktion isolirt und der Analyse unterworfen, welche im Mittel 83.62 pCt. Kohlenstoff und 10.42 pCt. Wasserstoff ergab, woraus sich als Formel $C_{19}H_{28}O$ (resp. $C_{18}H_{26}O$ oder $C_{20}H_{30}O$) berechnet; die Substanz Turmerol (turmeric gleich Curcumawurzel) genannt, ist ein hellgelbes, angenehm und nicht stark aromatisch riechendes Oel vom specifischen Gewicht 0.9016 bei 17° , welches das specifische Rotationsvermögen für Natriumlicht $[\alpha] = 33.52$ besitzt, bei gewöhnlichem Druck zwischen 285 — 290° unter Zersetzung (anscheinend unter Abgabe von Wasser) siedet und in Wasser unlöslich sich mit anderen Lösungsmitteln mischt. Es verwandelt sich mit kalt gesättigter, wässriger Salzsäure, einige Stunden auf 150° erhitzt, (weniger gut durch Phosphortrichlorid) in Turmerylchlorid, $C_{19}H_{27}Cl$, ein hellbraunes, angenehm riechendes Oel, welches für sich oder mit Wasser oder Salzsäuredampf destillirt, Zersetzung erleidet; das Chlor kann durch die üblichen Reagentien eliminirt werden. Erhitzt man eine mit Natrium versetzte Mischung von Turmerol mit Ligroin 12 Stunden am Rückflusskühler, so bleibt nach Verdunsten

des Ligroïns das Turmerolnatrium, $C_{19}H_{27}ONa$, als zähe, halb-feste Masse zurück; daraus entsteht durch Digestion mit Isobutyljodid der Turmerolisobutyläther, $C_{19}H_{27}OC_4H_9$, welcher durch Destillation im Vacuum gereinigt, ein schweres, gelbliches, angenehm riechendes Oel bildet. Bei der Oxydation von Turmerol mit überschüssiger, heisser Permanganatlösung trat Terephtalsäure auf, welche durch Ueberführung in den Methyläther (Schmp. $139-140^0$) identificirt wurde.

Gabriel.

Ueber gewisse Substanzen aus der Curcumawurzel, Curcumin, von C. Loring Jackson und A. E. Menke (*Amerio. chem. Journ.* 4, 360—368). (Vergl. diese Berichte XV, 1761 f.) Curcumindihydriir, $C_{14}H_{16}O_4$, bildet sich (häufig neben Harzen) aus Curcumin, $C_{14}H_{14}O_4$, wenn letzteres (am besten in verdünnter, alkoholischer Lösung) mit Natriumamalgam eine Woche lang in Berührung bleibt; die schwärzlich gewordene Lösung wird mit Salzsäure gefällt, und die Fällung von Dihydrocurcumin im Vacuum getrocknet; es bildet ein bräunlich weisses Pulver, schmilzt unscharf etwa gegen 100^0 , löst sich leicht in Alkohol und Eisessig, wenig in Aether, gar nicht in Ligroïn, Benzol und Wasser. Es wird von concentrirter Schwefelsäure mit rothbrauner Farbe, ferner von warmem Natronhydrat und Soda aufgelöst; die Sodalösung lässt beim Erkalten einen bräunlichen Niederschlag fallen. — Wird Curcumin in 85procentigen Eisessig gelöst und mit Zinkstaub so lange auf eine Temperatur unterhalb des Siedepunktes der Essigsäure erwärmt, bis sich eine Probe mit Natronlauge nicht mehr roth sondern gelb färbt, und giesst man dann die Lösung in Wasser, so fällt ein brauner Niederschlag, der durch Wiederauflösen in Eisessig und Fällen mit Wasser gereinigt, den Analysen zufolge (nach Abzug der Asche) als Anhydrid des Curcumindihydriirs, $(C_{14}H_{15}O_4)_2O$, erscheint; selbiger kann auch durch Erwärmen des Dihydriirs und einer essigsäuren Lösung von Zinkacetat bereitet werden, ähnelt dem Curcumindihydriir, stellt ein schmutzigweisses Pulver dar, schmilzt unscharf gegen 120^0 und wird am besten von Alkohol oder Eisessig, wenig von Chloroform, gar nicht von Aether, Ligroïn und Benzol gelöst. Kaliumhydrat löst es mit gelber Farbe, durch Einwirkung von Kaliumcarbonat liess sich kein Kaliumsalz erzeugen. Bei Reduktion von Diäthylcurcumin (a. a. O.) mit Zinkstaub und Eisessig resultirte ein Gemisch von Mono- und Diäthyleurcumindihydriir, $(C_2H_5).C_{14}H_{15}O_4$ resp. $(C_2H_5)_2.C_{14}H_{14}O_4$, welches durch mehrwöchentliche Berührung mit gesättigter Kaliumpermanganatlösung hauptsächlich Aethylvanillinsäure neben etwas Aethylvanillin lieferte. — Lässt man überschüssiges Brom mit einer Lösung von Curcumindihydriir in Eisessig über Nacht stehen und giesst die dunkel gewordene Lösung in Wasser, so fällt eine rothe, amorphe,

nicht ohne Zersetzung schmelzende Substanz aus, welche nach der Formel $C_{14}H_{10}Br_4O_4$ zusammengesetzt ist und sehr wenig von Alkohol und Aether, gar nicht von Wasser, Ligroin und Benzol gelöst wird. — Wirkt Brom auf Curcumin (in Eisessig oder besser Schwefelkohlenstoff) einige Stunden lang ein, so bildet sich Curcumintetrbromür, $C_{14}H_{14}Br_4O_4$, (ein Additionsprodukt, denn die entstehende Quantität Bromwasserstoffsäure ist unbedeutend), welches eine weisse oder beinahe weisse Substanz darstellt, die unscharf gegen 185° unter Zersetzung schmilzt, in Wasser, Ligroin und Benzol unlöslich, von Alkohol und Eisessig unter Zersetzung (daher wurden bei der Analyse 54.87—58.57 statt 56.66 pCt. Brom gefunden), von Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff nur spärlich gelöst wird; mit Kali oder Silberoxyd giebt sie, dem Geruch nach zu urtheilen, Vanillin. — Lässt man überschüssiges Brom auf Curcumin in Eisessig wirken, so bildet sich Pentabromcurcumindibromür, eine rothe, amorphe, unscharf gegen 120° schmelzende Substanz, welche von Alkohol offenbar unter Zersetzung, leicht von Aether und Eisessig, wenig von Benzol, nicht von Wasser oder Ligroin gelöst, in saurer oder neutraler Lösung nur schwierig oxydirt und durch concentrirte Schwefelsäure nach längerer Zeit schön roth gefärbt wird.

Gabriel.

Chemische Studien über die Globularien von Heckel und Schlagdenhauffen (*Ann. Chim. Phys.* V, 28, 67—83). Verfasser haben die *Globularia alypum* und die *Globularia vulgaris*, aus welchen Watz einen eigenthümlichen Bitterstoff, das Globularin, isolirt hat nochmals chemisch untersucht, indem sie die Blätter und die Zweige derselben mit verschiedenen Lösungsmitteln auszogen und die gelösten Stoffe untersuchten. Aus den Blättern wurden durch Schwefelkohlenstoff 2.85 pCt. extrahirt, hauptsächlich Fett, Wachs und Chlorophyll, durch Aether dann 2.44 pCt., bestehend aus Farbstoffen, etwas Gerbstoff, etwas Globularin, Zimmtsäure und viel Chlorophyll. Aus den so erschöpften Blättern zog Chloroform 11.365 pCt. aus; Farbstoffe, Tannin, Globularin und Zimmtsäure. Darauf wurden die getrockneten Blätter mit kochendem Alkohol erschöpft, die Lösung zum Extrakt eingedampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen und die wässrige Lösung mit basischem Bleiacetat gefällt. In dem Niederschlag befinden sich Tannin und Zimmtsäure, in Lösung bleibt hauptsächlich Mannit. Die mit Alkohol erschöpften Blätter wurden endlich mit Wasser ausgekocht und dadurch Gummi, Dextrin, brauner Farbstoff und Salze gelöst. — Die Zimmtsäure wurde durch Auflösen des aus der Chloroformlösung erhaltenen Extrakts in verdünnter Kalilauge, Entfärben mit Thierkohle und Fällen mit Salzsäure gereinigt und in jeder Weise identisch mit der gewöhnlichen Zimmtsäure gefunden. Sie findet sich in der Pflanze zum kleineren Theil in freiem Zustande,

zum grösseren Theil als Kali- und Natronsalz. — Das Globularin, welches in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform löslich ist, wird in wässriger Lösung durch Bleiacetat von Tannin und färbender Substanz befreit und kann durch Gerbsäure wieder gefällt werden. Es krystallisirt nicht, wird durch Jod und Brom, nicht aber durch Metallsalze gefällt und zersetzt sich durch verdünnte Säuren und durch Fermente in Zucker und einen unlöslichen, harzartigen Körper, das Globularetin. Das Globularin ist $C_{15}H_{20}O_8$, das Globularetin C_9H_6O zusammengesetzt. Letzteres löst sich in Aetzkalkalien auf und wird daraus wieder durch Säuren flockig gefällt. Wenn man es aber mit Alkalien kocht, so erhält man auf Zusatz von Säuren einen krystallinischen Niederschlag, der nichts anderes ist als Zimmtsäure. Das Globularetin, C_9H_6O , addirt demnach H_2O und geht in $C_9H_8O_2$ über.

Durch Destillation von 15 kg Blätter mit Wasser erhielten Verfasser ein ätherisches Oel als Destillat, aber in so geringer Menge, dass es nicht näher untersucht werden konnte.

Die Zweige gaben bei der Extraktion mit den oben erwähnten Lösungsmitteln dieselben Stoffe, jedoch in geringerer Quantität.

Pinner.

Physiologische Chemie.

Bestimmung des Molekulargewichts vom Hundehämoglobin durch Verdrängung des Kohlenoxyds seiner Kohlenoxydverbindung mittelst Stickoxyd von J. Marshall (*Zeitschr. Physiol. Chem.* VII, 81—92). Verfasser fand nach der von Hüfner (*Zeitschr.* I, 313) angegebenen Methode, dass 1 g Hämoglobin bei 0° und 1 m Druck 1.205 ccm = 1.982 mg Kohlenoxyd festhält. Danach lässt sich das Molekulargewicht des Kohlenoxydhämoglobins zu 14157 berechnen.

Schotten.

Weitere Beiträge zur Kenntniss der Harnstoffbildung. Das Verhalten der Amidobenzoësäure im Thierkörper von E. Salkowski (*Zeitschr. Physiol. Chem.* VII, 93—113). *m*-Amidobenzoësäure geht im Organismus des Fleisch- wie des Pflanzenfressers zum Theil (ca. 20 pCt.) in Uramidobenzoësäure über; ein anderer Theil tritt als Amidhippursäure, ein dritter als unveränderte Amidobenzoësäure aus. Bei Fütterung mit Amidobenzoësäure ist ein vermehrter Eiweisszerfall zu constatiren. Vermehrt sind die ausgeschiedenen Schwefelsäure- und Stickstoffmengen; das Verhältniss von Schwefelsäure zu Aetherschwefelsäure ist unverändert. Die Steigerung der Stickstoff-

ausscheidung geschieht nicht auf Kosten des Harnstoffs; denn auch letzterer erfährt nach Einfuhr von Amidobenzoësäure Vermehrung. Die Uramidobenzoësäure findet sich in Blut, Leber und Muskeln auch nach Exstirpation der Nieren und in gleicher Menge nach Unterbindung der Ureteren. Die Bildung der Uramidosäure erfolgt also nicht in den Nieren.

Schotten.

Kleinere Mittheilungen von E. Salkowski (*Zeitschr. Physiol. Chem.* VII, 114—123). Ueber das Verhalten des Kohlenoxydblutes zu Schwefelwasserstoff. Sauerstoffhaltiges Blut, auf das 50fache verdünnt, mit dem $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ fachen Volum Schwefelwasserstoffwasser geschüttelt, verfärbt sich in wenigen Augenblicken und wird endlich schmutzig-grün; dagegen verändert sich die rothe Farbe des Kohlenoxydblutes bei der gleichen Behandlung nicht merklich und hält sich in zugeschmolzener Röhre dauernd roth. Bei Mischungen von Kohlenoxydblut und Oxyhämoglobin verliert die Erscheinung natürlich an Deutlichkeit.

Ueber die Oxydation im Blut. Wird Blut, welches einen Zusatz von Salicylaldehyd erhalten hat, aus einer mit Spray-Röhre versehenen Flasche zerstäubt, das zerstäubte Blut in einem Glaszylinder aufgefangen und wiederholt der gleichen Procedur unterworfen, so lässt sich Salicylsäure im Blut nachweisen. Benzol wird unter gleichen Umständen nur in ganz minimalen Mengen zu Phenol oxydirt; Hydrozimmtsäure, welche im Körper vollständig zu Benzoësäure oxydirt wird, bleibt hier ganz unverändert.

Ueber den Nachweis des Paralbumins. Die auf Paralbumin zu prüfende verdünnte Flüssigkeit wird mit einigen Tropfen alkoholischer Rosolsäurelösung gefärbt, zum Kochen erhitzt und dann mit $\frac{1}{10}$ N (Normal-) Schwefelsäure versetzt, bis die rothe Farbe verschwunden ist. Filtrirt man, nachdem bei nochmaligem Aufkochen die rothe Farbe nicht wiedergekehrt ist, so ist das Filtrat bei Paralbumingehalt trübe.

Ueber die Löslichkeitsverhältnisse des phosphorsauren Kalkes im Harn. Die Ausscheidung von phosphorsaurem Kalk beim Erwärmen des Harns rührt nicht vom Entweichen von Kohlensäure her. Auch eine Lösung von primärem Kaliumphosphat in destillirtem Wasser scheidet auf Zusatz von Chlorcalcium beim Erwärmen Calciumphosphat aus bei fortbestehender saurer Reaktion.

Nachweis der Arsensäure durch Silberreaktion. Man erwärmt die von Salpetersäure möglichst befreite Arsensäure-Lösung mit Calcium- oder Baryumcarbonat und versetzt das vollkommen neutrale, von Ammonsalzen freie Filtrat mit Silbernitrat.

Schotten.

Ueber die Abhängigkeit der Contractionsart der Muskeln von den Mengenverhältnissen einiger ihrer Bestandtheile von A. Danilevsky (*Zeitschr. Physiol. Chem.* VII, 124—160). Verfasser hat von verschiedenen Muskeln von einer grossen Anzahl von Thieren den Gehalt an Myosin und an Gerüstsubstanz ermittelt und kommt zu dem Schluss, dass, je schneller die Contraktionen und Erschlaffungen der Muskeln ausgeführt werden, d. i. je kürzer die Zuckungskurve bei elektrischer Reizung ist, desto reicher sind die Muskeln an Gerüstsubstanz im Vergleich zum Myosin. Aus den mitgetheilten Tabellen seien die folgenden Beispiele ausgewählt:

Thierspecies und Muskelgruppe	Verhältniss von Myosin zu Gerüstsubstanz (Myosin = 1)
Frosch, Schenkel	1 : 0.81
Altes Kaninchen, Oberschenkel	1 : 0.88
Junges » »	1 : 1.23
Huhn, Brustmuskeln	1 : 3.1
» Schenkelmuskeln	1 : 0.84
Sperling, Brustmuskeln	1 : 4.52
» Schenkelmuskeln	1 : 0.94
Mensch, Oberschenkel	1 : 3.22
Ochs, Herz	1 : 1.25
Taube, Herz	1 : 3.21
Huhn, Herz	1 : 3.77
Frosch, Herz	1 : 5.39
Kaninchen, Herz	1 : 5.40
Mensch, normales Herz	1 : 5.17
» Herz bei schwacher Hypertrophie	1 : 3.91
» » » starker Hypertrophie	1 : 3.07

Die Summe von Myosin und Gerüstsubstanz bleibt ziemlich constant in den verschiedenen Muskeln. Das Myosin wurde aus den Muskeln durch 10proc. Salmiaklösung extrahirt und durch Erwärmen der filtrirten Lösung auf 60—65° abgeschieden. Schotten.

Ueber das Verhalten der aus dem Eiweiss durch Fäulniss entstehenden aromatischen Säuren im Thierkörper von E. und H. Salkowski (*Zeitschr. Physiol. Chem.* VII, 161—177). Wie von den Verfassern schon in diesen *Berichten* XII, 653 mitgetheilt, tritt dem Organismus zugeführte Phenyllessigsäure als Phenacetursäure im Harn aus. Unveränderte Säure und andere Umsetzungsprodukte

sind nicht nachweisbar. Im normalen Harn konnte Phenacetursäure nicht aufgefunden werden.

Phenylpropionsäure wird im Organismus nahezu vollständig zu Benzoësäure oxydirt, um als Hippursäure im Harn auszutreten. Die bei der Fäulniss von Eiweiss immer entstehende Phenylpropionsäure ist mithin als die Quelle der im normalen Harn des Fleischfressers vorhandenen Hippursäure anzusehen. *p*-Oxyphenyllessigsäure tritt, an Hunde verfüttert, grösstentheils unverändert im Harn aus. In einem Falle wurde Oxyphenacetursäure (Schmp. 153°) beobachtet; die Menge reichte indess zur Analyse nicht aus. Nach Schotten (*diese Berichte* XV, 2921) paart sich die Oxyphenyllessigsäure im menschlichen Organismus nicht mit Glycocoll, sondern tritt vollkommen unverändert aus. Hydroparacumarsäure trat nach den Versuchen der Verfasser zu einem grossen Theil als *p*-Oxybenzoësäure aus, nach denen von Schotten zum Theil unverändert, zum Theil als *p*-Oxybenzursäure. Phenol wurde nach Fütterung der Oxy-säuren weder von den Verfassern, noch von Schotten im Harn gefunden.

Schotten.

Ueber das physiologische Verhalten der Orthonitrophenylpropionsäure. Vorläufige Mittheilung von Georg Hoppe-Seyler (*Zeitschr. Physiol. Chem.* VII, 178—182). Orthonitrophenylpropionsäure als Natronsalz Kaninchen in täglichen Dosen von 1—3 g eingegeben, bewirkt das Auftreten bedeutender Mengen indigobildender Substanz im Harn. Gleichzeitig sind die Aetherschwefelsäuren oft bis zu völligem Verschwinden der Schwefelsäure vermehrt. Wahrscheinlich ist aber auch ein Theil des Indoxyls an Glycuronsäure gebunden, denn der Harn zeigt zuweilen deutliche Linksdrehung und reducirt grössere Mengen Kupfersulfat. Hunde vertragen nicht einmal 1 g der Säure. Sie erkranken sehr bald; es tritt Eiweiss im Harn auf und nach ein bis zwei Tagen auch Zucker (in einem Fall 14.8 g an einem Tag) mit Polyurie und entsprechendem Durst. Nach einigen Tagen verschwindet der Zucker wieder aus dem Harn, erst später das Eiweiss. Ein Theil der Hunde ging zu Grunde, indem Lähmung die Hinterbeine, dann nach und nach den ganzen Körper ergriff. Die Section ergab stets Hyperämie der Leber, parenchymatöse Nephritis und pralle Anfüllung des Herzens mit Blutgerinnseln.

Schotten.

In einer Erklärung bekennt sich E. Salkowski (*Zeitschr. Physiol. Chem.* VII, 183) zu der Annahme Kossel's, dass als Quelle des Hypoxanthins das Nucleïn anzusehen sei. Bezüglich einer Angabe von Horbaczewsky (*Zeitschr.* VI, 335) erklärt Salkowski, dass nicht er, sondern Kühne der Entdecker der Hemialbumose sei.

Schotten.

Historische Notiz zur Muskelchemie von Th. Weyl (*Zeitschr. Physiol. Chem.* VII, 185). Um einen Irrthum zu berichtigen (*Zeitschr.*

VI, 557) erklärt der Verfasser, dass die Beobachtung der Säureverminderung bei Muskeltetanus zuerst von Ranke (a. 1865), dann von Warren und ziemlich gleichzeitig von Astaschewsky mitgetheilt worden ist.

Schotten.

Ueber die giftigen Wirkungen des menschlichen Harns von B. Bocci (*Centralblatt f. d. med. Wissensch.* 1882, No. 51). Der normale menschliche Harn, Fröschen oder kleinen Säugethieren unter die Haut gebracht, lähmt, wie schon Claude Bernard (*lecons s. l. subst. tox.*) beobachtet hat, unter Umständen diese Thiere und führt selbst den Tod herbei. Am stärksten wirkt der von einem kräftigen Mann und nach einer Mahlzeit gelassene Harn. Die Wirkung ist lähmend, indem rasch die Erregbarkeit der motorischen Nerven herabgesetzt und endlich vollkommen aufgehoben wird, ohne dass die Erregbarkeit der Muskelsubstanz beträchtlich vermindert und ohne dass die sensiblen Nerven oder die Reflexcentren afficirt werden.

Schotten.

Ueber die toxische Substanz im Harn von J. Schiffer (*Verhandl. d. Physiol. Gesellsch. zu Berlin* 1883, 4). Verfasser hat die giftige Wirkung des Harns auch nach Abscheidung der Kalium- und Ammoniumsälze constatirt. Die Art der Wirkung weicht von der von Bocci angegebenen ab. Eine ausführliche Abhandlung wird in Aussicht gestellt.

Schotten.

Ueber das Vorkommen von Protocatechusäure im Harn von W. Smith (*Dublin Journ. of Medical Sciences* 1882). Aus dem Harn eines allem Anschein nach gesunden Kindes, der jedes Mal nach einigem Stehen eine dunkle Farbe annahm, liess sich durch basisches Bleiacetat eine Substanz fällen, welche für Protocatechusäure gehalten werden muss. Sie ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig, giebt mit Eisenchlorid eine grüne und mit Alkali eine braune Farbe.

Schotten.

Ueber die physiologischen Eigenschaften des Oxäthylolinammoniumchlorürs von Bochefontaine (*Compt. rend.* XCV, 1293). Die von Wurtz entdeckte Base (*diese Berichte* XV, 2375) wirkt weder auf die Muskeln, noch auf die Nervencentren und die sensiblen Nerven; dagegen ähnlich dem Curare auf die motorischen Nervenendigungen. Ausserdem wirkt sie verlangsamen auf den Herzschlag.

Schotten.

Ueber die physiologischen Wirkungen des Pikolins aus Steinkohlentheer und des Lutidins aus Cinchonin und Brucin von Oechsner de Coninck und Pinet (*Compt. rend.* XCVI, 200). Die Basen wirken lähmend auf das centrale und peripherische Nervensystem.

Schotten.

Analytische Chemie.

Trennung des Galliums von Lecoq de Boisbaudran (*Compt. rend.* 96, 152). Vom Rhodium kann das Gallium geschieden werden, 1) in stark salzsaurer Lösung durch gelbes Blutlaugensalz, 2) in heisser saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff, 3) durch Kupfer oder Zink, wodurch das Rhodium aus saurer Lösung leicht reducirt wird. Verfasser erwähnt ferner, dass entgegen den Angaben in den Lehrbüchern das kalt gefällte Rhodiumsulfid leicht löslich ist in Ammoniumsulfhydrat, dass hingegen das aus kochender Lösung durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagene Rhodiumsulfid unlöslich ist in Schwefelammonium.

Pinner.

Ueber die Ursache, welche den Ammoniakgehalt der Regenwässer beeinflussen von A. Houzeau (*Compt. rend.* 96, 259). Verfasser macht darauf aufmerksam, dass der Ammoniakgehalt der Wässer im Sonnenlicht schnell abnimmt und dass ferner die Regenmenge von Einfluss ist. Je geringer der Regen, desto reicher an Ammoniak ist sein Wasser.

Pinner.

Notiz über die Bestimmung der Phosphorsäure in der Ackererde von P. de Gasparin (*Compt. rend.* 96, 314). Verfasser schlägt folgende Methode der Phosphorsäurebestimmung vor: 20 g fein gepulverte und gesiebte Erde werden zunächst mit verdünnter Salzsäure versetzt, so lange Aufbrausen erfolgt, dann 80 ccm Königswasser (3 Theile HCl, 1 Theil HNO₃) hinzugefügt und im Wasserbad bis zur Syrupconsistenz abgedampft, alsdann nach Verdünnung filtrirt, ausgewaschen und mit Ammoniak gefällt. Der Niederschlag wird gegläht, in kalter, sehr verdünnter Salpetersäure aufgenommen, die Lösung concentrirt, mit molybdänsaurem Ammoniak die Phosphorsäure gefällt und der Niederschlag in Ammoniak gelöst und mit Magnesia-mixtur die Phosphorsäure gefällt.

Pinner.

Die quantitative chemische Analyse der Amphibols von Szarvaskő bei Erlau von Alexander Kaleczinszky (*Sep.-Abdr. aus der Földtani Közlemény* 1882, 249). Das spröde, opake, dunkelbraune, mattglänzende, krystallinische Fossil ist stellenweise von grünen Adern durchsetzt, besitzt die Härte 6, die Dichte 3.2604 bei 19°, Spaltbarkeit nach den Prismenflächen und gab bei der Analyse: SiO₂: 51.4, Fe₂O₃: 21.26, Al₂O₃: 3.85, MnO: Spuren, CaO: 2.44, MgO: 18.61, H₂O: 0.49 pCt.

Gabriel.

Bericht über Patente

von Rud. Biedermann.

Charles Wigg in Liverpool. Fabrikation von Chlor. (Engl. P. 1220 vom 14. März 1882.) Um die auf regenerirten Braunstein einwirkende Salzsäure von Schwefelsäure zu befreien und dadurch einen Niederschlag von Gips und die Anwendung von überschüssiger später zu neutralisirender Säure zu vermeiden, wird dieselbe mit Barium- oder Strontiumchlorid behandelt. Der ausgewaschene Niederschlag von Bariumsulfat wird mit Chlorcalcium geglüht. Die geschmolzene Masse lässt man aus dem Ofen ausfließen und in dünnen Kuchen erstarren. Diese werden dann mit möglichst reinem Wasser bei 35° ausgelaugt. Dies muss möglichst rasch geschehen, damit nicht zwischen dem Calciumsulfat und dem gelösten Bariumchlorid die umgekehrte Reaction eintrete. Zur erstmaligen Darstellung des Chlorbariums soll das natürliche Sulfat in der beschriebenen Weise mit Chlorcalcium behandelt werden. — Wenn bei der Chlordarstellung die Salzsäure auch schweflige Säure enthält, so wird zur Oxydation derselben etwas Mangansuperoxyd zugesetzt.

James Mactear in Glasgow. Neuerungen in der Sodafabrikation. (Engl. P. 1156 vom 10. März 1882.) Die Rohsodalauge soll, event. nachdem Sodakristalle ausgeschieden sind, mit Dampf unter Druck erhitzt werden, wobei die Cyanverbindungen zersetzt werden. Das freiwerdende Ammoniak wird nutzbar gemacht.

W. Young in Peebles und G. T. Beilby in Midcalder. Gewinnung von Ammoniak aus Kohle. (Engl. P. 1377 vom 21. März 1882.) Es werden Vorrichtungen beschrieben, in welcher Steinkohle, Schiefer und andere bituminöse Materialien bei Luftabschluss destillirt und die zurückbleibenden Cokes mit Dampf erhitzt werden, wobei die Wärme des zur Ammoniakentwicklung aus den Cokes benutzten Dampfes zur Destillation der übergegangenen Theeröle benutzt wird.

Charles de Vauréal in Paris. Gewinnung von Gold und Silber aus Antimon, Arsen, Schwefel und Tellur enthaltenden Erzen. (D. P. 20593 vom 2. März 1882.) Die pulverisirten Erze werden mehrfach mit Schwefelnatrium gemischt und dann bei Luftabschluss behufs Verwandlung in Natriumsulfosalze geglüht. Die Masse wird mit warmem Wasser, welches die Hälfte der für die Calcinirung aufgewendeten Schwefelleber enthält, ausgewaschen. Das Filtrat wird eingedampft. Das so erhaltene Natriumsulfantimoniat wird mit Eisenfeilspänen geglüht. Das hierdurch erhaltene Antimon ist von guter Qualität. Wenn das Erz Gold enthielt, so muss die

filtrirte Flüssigkeit vor ihrem Eindampfen ein kleines Filter mit Antimon passiren. Der Rückstand von der Auswaschung enthält kein Antimon mehr oder nur sehr geringe Mengen. Derselbe wird bei niedriger Temperatur geröstet, um die Schwefelverbindungen in Sulfate zu verwandeln. Das geröstete Erz wird einer ersten Auslaugung mit Wasser unterworfen, welches 0.2 bis 0.3 pCt. Kochsalz von dem Gewichte des Erzes gelöst enthält. Das entstandene Chlorsilber ist unlöslich, während das Kupfer-, Eisen- und Zinksulfat sich lösen. Nach dieser ersten erfolgt die zweite Auslaugung mit Chlormagnesium zum Lösen des Chlorsilbers.

David Watson in Manchester. Reinigung von Kupferniederschlägen und Erzen. (Engl. P. 1305 vom 17. März 1882.) Das gefällte Kupfer oder die Erze werden mit Lösungen von Alkalihydraten, -sulfhydraten oder -carbonaten erhitzt. Dadurch werden Arsen, Phosphor, Zinn und Chlor entfernt.

Otto Hörenz in Bernsdorf. Verfahren zur Emaillirung von Eisengussgegenständen. (D. P. 21263 vom 16. August 1882.) Das Verfahren bezweckt die Herstellung einer graphitfreien Schicht auf den Eisengussgegenständen, um dieselben besser emalliren zu können. Die Gussformen werden mit Schwefel allein oder in Verbindung mit Quarzpulver oder Holzkohlenstaub überzogen. Der Schwefel verbindet sich mit dem Graphit des Roheisens zu Schwefelkohlenstoff, der sofort verbrennt. Ebenso kohlenstoffentziehend wirken Petroleum oder Oel. Auch fertigen Gussstücken soll behufs Emaillirung der Graphit entzogen werden können, indem man sie mit Schwefelsäure von 60° B. oder mit Petroleum oder Oel bestreicht und dann glüht.

C. Brasche und L. Mitgau in Braunschweig. Ersatzmaterial für natürlichen Asphaltstein bei Herstellung von Asphalt in Mastix- und Pulverform. (D. P. 20885 vom 16. April 1882.) Dieses Ersatzmittel erhält man aus Rohgips, dem durch Trocknen oder Brennen das Krystallwasser mehr oder weniger entzogen ist und der in Stücken mit Mineralöl gesättigt wird. Alsdann wird derselbe zerkleinert und mit Zusatz von Asphalt zu Asphaltmastix gekocht oder mit Zusatz von Petroleumerde zu Asphaltpulver für Stampfarbeiten verarbeitet.

Wilh. Pöstges in Düsseldorf. Massen für künstliche Steine und Putz und zum Färben des letzteren. (D. P. 20751 vom 9. Juni 1882.) Gips, in Alaunwasser zu Pulver gelöschter Kalk und Sand werden vermengt, und das trockene Pulver wird mit Leimwasser und Essigsäure angefeuchtet. Für Stucco u. dergl. fällt der Sand fort. Dieser Abputz kann mit Oelfarbe gestrichen werden. Für Façaden, welche nicht mit Oelfarbe gestrichen werden sollen, wird ein Ueberzug verwendet, der durch Mischen von Cementmörtel mit verdünnter Essig-

säure erhalten wird. Um Mauern gleichmässig zu färben, wird die Farbe mit verdünnter Essigsäure und Schwefelsäure angerührt; die Farbe dringt tiefer ein.

Buchholz und Neddermann in Strassburg. Neuerungen in dem Verfahren der Herstellung poröser Mahlkörper aus Porzellan. (D. P. 21418 vom 16. März 1882.) Korkabfälle werden stark getrocknet, gemahlen und in Wasser gelegt, wobei sie stark aufquellen, und hierauf der Porzellanmasse beigemischt. Beim Trocknen der Masse schrumpfen die Korktheile sehr stark ein, so dass sie ganz lose in den Höhlungen des Porzellans liegen. Die Korktheile verbrennen infolge dessen beim Brande des Porzellans sehr leicht.

G. Gehring in Landshut. Herstellung wasserdichter Anstriche für Steine, Verputz, Pappe u. s. w. (D. P. 20725 vom 26. März 1882.) Man schmilzt gleiche Theile palmitinsäure Thonerde und Colophonium zusammen, oder man mischt palmitinsäure Thonerde und Wachs und löst diese Mischungen in Aetznatronlauge. Es entsteht eine seifenähnliche Lösung, mit der man die Mauern u. s. w. bestreicht oder tränkt. Nach dem Trocknen des Anstriches wird derselbe mit einer schwachen Lösung von schwefelsaurer Thonerde in Wasser abgespült und hierdurch unlöslich gemacht.

Suilliot und David in Paris. Verfahren, Gewebestoffe, Theaterdecorationen u. s. w. unverbrennlich zu machen. (D. P. 20800 vom 7. Januar 1882.) Die Gewebe, Theaterdecorationen u. s. w. werden mit Lösungen imprägnirt, welche Verbindungen des Zuckers mit Calcium-, Natrium-, Magnesium-, Aluminium- oder Ammoniumborat, bzw. -Phosphat-, Silicat oder -Wolframat und geringen Mengen einer Säure wie Phosphorsäure, Kieselsäure oder Wolframsäure enthalten.

P. Thomas in Elberfeld. Bleichen von Faserstoffen und Geweben ohne Anwendung von Chlor. (D. P. 20872 vom 22. Juli 1882.) Das zu bleichende Object wird zunächst mit einer Lösung von kaustischer Soda ausgekocht, hierauf 15—30 Minuten lang in ein concentrirtes, warmes Bad aus Kaliumpermanganat und schliesslich nach erfolgter Abkühlung in ein solches aus Borax und schwefliger Säure 15—30 Minuten eingeführt. Das letztere stellt man dar, indem man 1000 g Borax in 100 L kaltem Wasser, welches mit schwefliger Säure gesättigt war, löst.

Emil Jacobsen und Richard Jacobsen in Berlin. Neuerungen im Bleichen vegetabilischer und animalischer Substanzen. (D. P. 21081 vom 12. April 1882.) Nach diesem Verfahren werden an Stelle des sich leicht zersetzenden Wasserstoffsperoxydes Gemenge von Baryumsperoxyd mit Metallsalzlösungen angewendet. Die günstigsten Resultate werden erhalten bei Anwendung von kieselsauren

Alkalien, sowie von Chlorammonium, borsäuren und fettsäuren Alkalien, bzw. Gemischen derselben. Die Gewichtsverhältnisse einer gut wirkenden Mischung sind folgende: 1 Theil trocknes Natronwasserglas, 1 Theil Baryumsuperoxyd, 100 Theile Wasser.

Dan Dawson in Huddersfield. Verfahren, Webstoffe scharlach zu färben. (Engl. P. 1280 vom 16. März 1882.) Das erste Bad, in welches der Stoff kommt, enthält die Lösung eines Rosanilinsalzes, Natriumnitrit und Salzsäure, das zweite eine alkalische Lösung von β -Naphthol.

Edw. Wilhelm in Buffalo. Zucker. (Engl. P. 1208 vom 13. März 1882.) Um dem Traubenzucker die Klebrigkeit zu nehmen, wird die eingedampfte Lösung in den Kühlgefässen mit 3 Theilen granulirtem Rohrzucker gemischt.

M. Zingler in London. Ersatz für Guttapercha. (Engl. P. 1153 vom 9. März 1882; D. P. 20939 vom 15. April 1882.) Copal oder ein anderes Harz wird unter Zusatz von etwas Campher in Terpentinöl gelöst. Diese Lösung wird mit Schwefelblumen gekocht und mit Eiweiss, Casein oder Pflanzeiweiss versetzt. Dann wird dieselbe mit einer Lösung, welche 30 Proc. des Harzes an Gerbsäure, Catechu oder gepulverte Galläpfel enthält, vermischt und eingekocht. Die Masse wird mit heissem Wasser durchgekocht, gewalzt und getrocknet.

Fil. Artemini in Florenz. Antiseptisches Mittel zur Conservirung von Fleisch u. dgl. (Engl. P. 1127 vom 8. März 1882.) Eine Lösung von 1 Gwt. Apfelsäure und 11 Gwt. Borsäure in Wasser.

W. J. Sweetland in Henden. Condensirte Milch. (Engl. P. 1315 vom 18. März 1882.) Der eingedampften Milch wird nicht Zucker, sondern aus Flechten gewonnene Gelatine zugesetzt.

Otto Cunerth in Thorn. Verfahren zur Herstellung eines Kalkeisenpräparates. (D. P. 20925 vom 3. Juni 1882.) Das Kalkeisenpräparat, welches besonders gegen Blutarmuth wirken soll, wird durch Fällung einer Lösung von phosphorsaurem Natron mit einer Lösung von Eisenchlorid und nachfolgendem wiederholten Zusatz von frisch hergestelltem Calciumhydroxyd unter stetigem Umrühren, dann Stehenlassen der Lösung und darauf folgendes Abhebern des klaren Wassers von dem Niederschlag dargestellt.

A. G. Vernon Harcourt in Oxford. Apparat zur Bestimmung des Volumens eines Gases, welches unter gewöhnlichen Verhältnissen gemessen wird, bei den normalen Bedingungen. (Engl. P. 842 vom 21. Februar 1882.) Auf einem Kasten stehen zwei verticale Glasröhren von demselben Kaliber neben einander. Die eine ist oben offen, die andere endigt oben in eine Kugel von der $4\frac{1}{2}$ fachen Capacität der Röhren (etwa 3.1 ccm).

Unten sind beide Röhren durch biegsame Röhren mit einem Quecksilberbehälter verbunden. Dieser hat eine Lederkappe, auf welche durch eine Schraube Druck ausgeübt werden kann. Die Röhre mit der Kugel ist graduirt. Sie enthält ein Volumen feuchter Luft, welches unter normalen Bedingungen 3.3 ccm einnimmt. Der Rest der Röhre enthält Quecksilber. Dieses Volumen ist als 1000 bezeichnet; die Volumeneinheit ist zu $\frac{1}{300}$ ccm angenommen. 980 wird dann etwa das kleinste Volumen bezeichnen, zu welchem die Luft durch niedrige Temperatur und hohen Luftdruck gebracht werden kann, während die entgegengesetzte Grenze wohl nicht über 1140 liegen wird. Beim Gebrauch des Instruments bringt man nun durch geeigneten Druck auf das Quecksilber, das Niveau derselben in beiden Röhren auf die gleiche Linie. Die Zahl giebt das unter den augenblicklichen Druck- und Temperaturverhältnissen gewesene Volumen einer Menge Luft an, die unter normalen Bedingungen 1000 ccm einnimmt. Man hat also, wenn 980 die abgegebene Zahl ist, das Volumen des in irgend einem Behälter gemessenen Gases mit $\frac{1000}{980}$ zu multipliciren, um das Gasvolumen unter normalen Bedingungen zu erhalten.

Berichtigungen:

- Jahrgang XVI, No. 2, S. 127, Z. 2 v. u. lies: »Sauerstoffatome« statt »Wasserstoffatome«.
- » » » 2, » 132, » 16 v. o. lies: »mir« statt »einer«.
- » » » 2, » 132, » 9 v. u. lies: »ozonisirtem« statt »organisirtem«.
- » » » 2, » 185, » 22 u. 23 v. o. lies: » $\overset{\text{II}}{\text{Mn Cl}_2}$, $\overset{\text{II}}{\text{Ba Cl}_2}$ « statt » $\overset{\text{IV}}{\text{Mn Cl}_2}$, $\overset{\text{IV}}{\text{Ba Cl}_2}$ «.
- » » » 2, » 185, » 2 v. u. lies: »Nur Wasser, Wasser und« statt »Nur Wasser und«.
- » » » 2, » 187, » 22 v. o. lies: »allerdings« statt »neuerdings«.

Nächste Sitzung: Montag, 12. März 1883 im Saale der Bauakademie am Schinkelplatz.

Sitzung vom 12. März 1883.

Vorsitzender: Hr. H. Landolt, Vice-Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Victor Diebold, Mülhausen i./E.;
Alexander Vetter, }
Constantin v. Witt, } Dresden;
Dr. Pedro N. Arata, Buenos Aires;
Dr. Bruno Roese, Chur, Ct. Graubünden (Schweiz);
Arnold Reissert, Berlin;
August Reese, }
Carl Sorger, } Aachen;
Erwin Kayser, }
Ad. Abich, Apotheker, }
Heinr. Weltz, } Göttingen;
Robert B. Riggs, }
J. M. Pickel, }
Dr. Rud. Grothmann, Hamburg;
Alb. Maassen, Bonn;
Aug. Endler, Hilden bei Düsseldorf;
Karl Geiger, Apotheker, Baja (Ungarn), Com. Bács;
Jowanowitsch, Berlin;
Dr. Sidersky, Rositz bei Altenburg in Sachsen;
Dr. Max Scheid, Freiburg i./B.;
Peter Orloff, Moscau;
Dr. Adolfo Monari, Turin;
A. Lang, Brüssel;
Herrmann Zingg, New-York;
Edouard Claudon, Paris.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Wilhelm Kleemann, } Karlsruhe;
 Ernst Stiemer, }
 M. Wallach, } Marburg;
 D. v. Hagen, }
 W. O. Atwater, Middletown, Connecticut, U. S. A.;
 Dr. Livio Sostegni, Rom;
 Dr. Sachse, Berlin;
 A. Scott, May. Art., Cambridge.

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

85. Naturen. 1883. No 2.
 458. Pawlewski, Bronislaw. Podręcznik chemicznej analizy miarowej. Warszawa 1883.
 1417. Elsbach, Leo. Ueber Ammoniakverbindungen der Naphtochinone. Inaug.-Diss. Berlin 1883.
 1418. Jackson, C. Loring und A. E. Menke. On certain substances obtained from turmeric. I. und II. Curcumin. Sep-Abdr.
 1419. Schwab, L. C. Bijdrage tot de kennis der estervorming. Akademisch proefschrift. Amsterdam 1883.

Der Vorsitzende:
 H. Landolt.

Der Schriftführer:
 A. Pinner.

Mittheilungen.

108. A. W. Hofmann: Noch einige Beobachtungen über Piperidin und Pyridin.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DXVIII.]

Versuche über das Verhalten des Piperidins unter dem Einflusse des Broms¹⁾ hatten mich schon vor mehreren Jahren zu der Ansicht geführt, dass zwischen dieser Base und dem Pyridin eine nahe Beziehung stattfinden müsse. Es war nämlich aus der erstgenannten Base durch die Einwirkung des Broms eine Verbindung



erhalten worden, welche man als ein Derivat des Pyridins auffassen musste.

¹⁾ Hofmann, diese Berichte X, 984.

Ich hielt es schon damals für nicht unwahrscheinlich, dass die erste Einwirkung des Broms auf das Piperidin in einer einfachen Wasserstoffabspaltung bestehe, und dass sich in erster Linie Pyridin erzeuge, in welches alsdann in einer zweiten Phase des Processes einerseits Brom, andererseits die Hydroxylgruppe wasserstoffersetzend einträten. Versuche, welche zur Auffindung des Pyridins unter den Nebenproducten der Reaction angestellt wurden, waren indessen erfolglos geblieben. Ebenso wenig war es gelungen, durch Bromirung des Pyridins dieselbe Oxybrombase zu erhalten, welche so leicht aus dem Piperidin entsteht, insofern das Pyridin nur rein bromirte Abkömmlinge, nämlich die Verbindungen



erstere in äusserst minimaler Menge, lieferte.

Dass die in den erwähnten Versuchen angedeutete Beziehung zwischen Piperidin und Pyridin wirklich stattfindet, ist bald nachher von Königs¹⁾ experimentell nachgewiesen worden, indem es ihm gelang, durch Oxydation aus dem Piperidin Pyridin darzustellen. Die Ueberführung zeigte sich aber gleichwohl in hohem Grade schwierig; die gewöhnlichen Oxydationsmittel waren erfolglos, und nur durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure konnte eine noch eben zur Analyse ausreichende Menge Pyridin gewonnen werden.

Andererseits hat auch Schotten²⁾, indem er das Brom unter Bedingungen auf das Piperidin einwirken liess, die von den in meinen Versuchen eingehaltenen verschieden waren, das bislang nur aus dem Pyridin dargestellte Dibrompyridin direct aus dem Piperidin erzeugen können.

Angesichts dieser Beobachtungen war es kaum zweifelhaft, dass sich das Pyridin auch mittelst Broms aus dem Piperidin müssig gewinnen lassen, und dass der Misserfolg meiner früheren Versuche sowohl durch die Anwendung einer zu grossen Menge von Brom als auch vielleicht durch den verhältnissmässig kleinen Maassstab, in welchem diese Versuche ausgeführt wurden, bedingt gewesen sein möge.

Die bemerkenswerthe Umbildung, welche das Coniin unter dem Einflusse des Broms erfährt, ist, wie bereits in einer kürzlich der Gesellschaft mitgetheilten Note³⁾ bemerkt wurde, Veranlassung gewesen, auch das Studium des Verhaltens des Piperidins gegen Brom wieder aufzunehmen, und bei dieser Gelegenheit sind auch ein Paar

¹⁾ Königs, diese Berichte XII, 2841.

²⁾ Schotten, diese Berichte XV, 427.

³⁾ Hofmann, diese Berichte XVI, 558.

Versuche angestellt worden, bei denen in der That eine nicht unerhebliche Menge von Pyridin direct gewonnen wurde.

Als Ausgangspunkt diente in diesem Fall allerdings nicht ein Salz des Piperidins sondern die beim Zusammengiessen der Base mit Essigsäureanhydrid alsbald entstehende Acetverbindung.

Die Acetverbindung bildet, wie die Piperidinsalze, mit Brom eine lose Verbindung. Wird eine Mischung von 1 Mol. Acetverbindung und 2 Mol. Brom gelinde erwärmt, so steigert sich die Temperatur von selbst, und es destillirt, indem Ströme von Bromwasserstoff entweichen, eine farblose Flüssigkeit über, während in der Retorte ein syrupdicker Rückstand verbleibt.

Das so gewonnene Destillat siedete zwischen 80 und 200° und erwies sich als ein Gemenge von Acetylbromid und seinen Bromsubstitutionsproducten, in dem noch viel Bromwasserstoffsäure gelöst war. Die bei 150° destillirende Fraction lieferte bei dem Vermischen mit Wasser erhebliche Mengen von Bromessigsäure, deren Schmelzpunkt bei 53°, deren Siedepunkt bei 203° gefunden wurde.

Der syrupdicke Rückstand in der Retorte ist ein Gemenge von Bromhydraten. Werden die Basen mit Alkali in Freiheit gesetzt und mit Wasserdampf übergetrieben, so erhält man ein alkalisches, stark nach Pyridin riechendes, wässriges Destillat, auf basischer Oelschicht schwimmend, welche mit Krystallen durchsetzt ist. Aehnliche Krystalle erscheinen auch im Kühlapparat.

Ausgepresst und ein paar Mal aus Alkohol umkrystallisirt, zeigen diese Krystalle den constanten Schmelzpunkt 112°. Sie erweisen sich identisch mit dem früher aus dem Pyridin gewonnenen Dibrompyridin, dessen Schmelzpunkt allerdings etwas niedriger, nämlich bei 110°, gefunden wurde. Bei dieser Gelegenheit ist auch der Siedepunkt dieser Verbindung, welchen ich früher nicht bestimmt hatte, beobachtet worden; er liegt bei 222°.

Hatte sich in der Reaction Pyridin gebildet, so musste dieses in dem wässrigen Destillate enthalten sein. Durch Kalihydrat schied sich alsbald eine erhebliche Oelschicht aus dieser Flüssigkeit aus, welche auf die Oberfläche stieg. Sie besass den durchdringenden Geruch des Pyridins. Ueber Kalihydrat getrocknet, siedete sie zwischen 110 und 120°. Es war eine Mischung mit Pyridin mit unangegriffenem Piperidin. Die Entfernung des letzteren bot keine Schwierigkeit. Ich habe schon früher angedeutet, wie trefflich sich das Acetanhydrid bei Scheidung von Basen verschiedenen Substitutionsgrades verwerthen lässt. In der That liess sich das Piperidin sofort als Acetverbindung fixiren und nunmehr durch Destillation eine Base gewinnen, welche zwischen 112 und 116° siedete und sich nicht mehr mit Acetanhydrid erwärmte, mithin kein Piperidin mehr enthielt. Es war nahezu reines

Pyridin. Mit Jodmethyl entstand ein krystallisirendes Jodid, und dieses, mit Kalihydrat erhitzt, lieferte alsbald den furchtbar riechenden Körper, den ich vor einiger Zeit beschrieben habe. ¹⁾ Das schöne Platinsalz, welches viel weniger löslich ist als das Piperidinsalz, liefert, bei 100^o getrocknet, 34.35 pCt. Platin, das Pyridinplatinsalz verlangt 34.56 pCt.

Es blieb noch übrig, das schwere, ölige Destillat zu untersuchen. Nach mehrmaligem Fractioniren wurde aus demselben eine stark lichtbrechende Flüssigkeit erhalten, deren Geruch an den des Chinolins erinnerte, und welche constant bei 173^o siedete. Das Volumgewicht dieser Flüssigkeit ist 1.632 bei 10^o; sie löst sich kaum in Wasser, welches in Berührung mit derselben nicht die geringste alkalische Reaction annimmt. Mit den Säuren bildet sie gut charakterisirte Salze, von denen das chlor- und bromwasserstoffsäure, obwohl sehr löslich, gut krystallisiren. Ersteres liefert mit Platinchlorid und Goldchlorid schwer lösliche Doppelsalze. Die Analyse zeigte, dass hier, im reinen Zustande aus dem Piperidin entstanden, das Monobrompyridin,



vorlag, von welchem ich früher eine kleine Menge, nur annähernd rein, bei der directen Bromirung des Pyridins erhalten hatte.

	Theorie		Gefunden	
C ₅	60	37.97	37.68	—
H ₄	4	2.54	2.66	—
Br	80	50.62	—	49.73
N	14	8.87	—	—
	158	100.00.		

Das in prächtigen, flachen Nadeln krystallisirende Platinsalz,



bei 100^o getrocknet, enthielt 26.98 pCt. Platin (Theorie 27.06); das Blättchen bildende Goldsalz,



ebenfalls bei 100^o getrocknet, 39.67 pCt. Gold (Theorie 39.56).

Beim Kochen einer Mischung des salzsauren Salzes des Brompyridins mit Platinchlorid, zumal in Gegenwart eines Ueberschusses der Base, fällt ein schwefelgelber, nadelförmiger Niederschlag, welcher im Wasser nahezu unlöslich ist. Es liegt hier wohl eine ähnliche Verbindung vor, wie sie Anderson ²⁾ durch Salzsäureabspaltung aus dem Pyridin erhalten hat.

¹⁾ Hofmann, diese Berichte XIV, 1497.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. XCVI, 199.

Bemerkenswerth ist die Hartnäckigkeit, mit welcher das Brom in der Brombase festgehalten wird. Mit Zink und Salzsäure gekocht bleibt sie völlig unverändert.

Die verhältnissmässig leichte Umwandlung des Piperidins in Pyridin mittelst Broms hat Veranlassung gegeben, auch einige Versuche zu machen, das Pyridin wieder in Piperidin zurückzuverwandeln. Diese Versuche waren um so mehr angezeigt, als die Untersuchung der aus dem Coniïn entstehenden wasserstoffärmeren Basen gelehrt hatte, dass sie sich ziemlich leicht wieder in Coniïn überführen und selbst über das Coniïn hinaus reduciren liessen.

Pyridin wird von concentrirter Jodwasserstoffsäure bei Temperaturen über 300° lebhaft angegriffen. Auf der wässerigen Flüssigkeit in den Digestionsröhren schwimmt ein farblos durchsichtiger Kohlenwasserstoff, welcher, mit dem Scheidetrichter abgehoben und über Natrium entwässert, sich durch den Siedepunkt von 35° als normales Octan zu erkennen gab. Neben dem gebildeten Ammoniak liess sich noch etwas unzersetztes Pyridin nachweisen. Nach Piperidin wurde vergeblich mit der Schwefelkohlenstoffreaction geforscht, auch liess sich mittelst der Chloroformreaction eine primäre Base nicht nachweisen. Wahrscheinlich wird man indessen bei etwas niedrigerer Temperatur auch die intermediären Amine erhalten können. Dies gelingt wenigstens bei den beiden Basen



welche bei der Einwirkung des Broms auf das Coniïn entstehen. Sie liefern beide bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure nacheinander



Bei sehr langem Erhitzen entsteht aus denselben, ebenso wie aus dem Coniïn selbst, fast quantitativ normales Octan.

Zum Schlusse sei mir gestattet noch kurz einige fragmentarische Beobachtungen zu erwähnen, welche gelegentlich dieser Reductionsversuche gemacht wurden. Die eine der bei der Behandlung des Coniïns mit Brom erhaltenen Basen hat eine grosse Aehnlichkeit mit dem von Ladenburg entdeckten Tropicidin. Sie ist eine tertiäre Base und zeichnet sich durch Bildung eines äusserst schwer löslichen, gut krystallisirten Picrats aus. Dies sind aber Eigenschaften, wie sie Ladenburg bei dem Tropicidin beobachtet hat. Auch der Siedepunkt liegt nur um wenige Grade niedriger als der des Tropicidins. Man konnte sich denken, dass neben der Base $C_8H_{13}N$ auch eine Base $C_8H_{13}N$ aus dem Coniïn entstehe.

Allerdings weichen diese beiden Basen im Wasserstoffgehalt wesentlich von einander ab. Immerhin war es wünschenswerth, das pieratgebende Coniinderivat mit dem Tropicidin zu vergleichen. Hr. Prof. Kraut und Hr. Dr. Merling hatten die Güte, mir kleine Proben von Tropin und Tropicidin zur Vergleichung zu senden, wofür ich denselben zu bestem Dank verpflichtet bin. Bei dieser Vergleichung zeigten sich aber bemerkenswerthe Verschiedenheiten, namentlich wurde bei der Einwirkung der Jodwasserstoffsäure statt des bei 123° siedenden Octans ein anderer, bei 95° siedender Kohlenwasserstoff erhalten. Auch liess sich in der sauren Flüssigkeit kein Coniin nachweisen. Dagegen war eine Base vorhanden, welche ein schönes, in feinen Nadeln krystallisirendes Platinsalz bildete. Eine Platinbestimmung in diesem Salze gab 30.97 pCt. Platin, ein Platingehalt, welcher einem Homologen des Tropicidins in der Siebenkohlenstoffreihe (31.26 pCt. Platin) entsprechen würde. Wird diese Annahme durch weitere Versuche bestätigt, so darf man wohl den gleichzeitig auftretenden Kohlenwasserstoff als eines der Septane ansprechen, deren Siedepunkte zwischen 90 und 100° angegeben werden. Die Abspaltung von einer Methylgruppe hat eine gewisse Wahrscheinlichkeit, da sowohl Kraut wie Ladenburg unter den Zersetzungsproducten des Tropins Methylamin nachgewiesen haben. Ich bin weit davon entfernt, diese Versuche, welche mit wenigen Grammen Tropicidin angestellt wurden, für etwas anderes als vorläufige zu betrachten, immerhin zeigen sie mit Bestimmtheit, dass die aus dem Coniin entstehende Base von dem Tropicidin absolut verschieden ist.

Schliesslich will ich noch bemerken, dass auch das Collidin, wie sich erwarten liess, von der Jodwasserstoffsäure reducirt wird. Es entsteht ein Kohlenwasserstoff, den ich dem Siedepunkt nach für normales Octan halte. Dem unverändert gebliebenen Collidin war noch eine zweite Base beigemischt, deren Natur bis jetzt nicht hat festgestellt werden können.

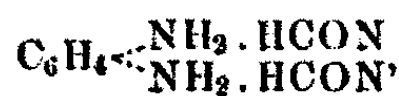
Hrn. Dr. Franz Mylius, der mich nunmehr schon seit mehreren Jahren mit unermüdlichem Eifer bei meinen Untersuchungen unterstützt, habe ich auch heute wieder meinen besten Dank auszusprechen.

109. Eug. Lellmann: Ueber das Verhalten der Cyansäureverbindungen der drei isomeren Phenylendiamine.

[Mittheilung aus dem chemischen Hauptlaboratorium zu Tübingen.]

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

Die Verbindungen der drei Phenylendiamine mit Rhodansäure zeigen, wie ich nachgewiesen habe ¹⁾, ein verschiedenes Verhalten bei der Umlagerung in substituirte Thioharnstoffe; analoge Untersuchungen habe ich nun mit den Cyansäureverbindungen der Phenylendiamine vorgenommen und gefunden, dass bei diesen ein Unterschied in der Umlagerungsweise nicht stattfindet. Der Uebergang vom Phenylendiamindicyanat,



in Phenylendiharnstoff,



ist für alle drei Isomere derselbe. Die Cyansäureverbindungen lagern sich indessen bedeutend leichter als die entsprechenden Rhodansäureverbindungen um; der Process geht schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht und schnell vor sich, während die Lösungen der Rhodansäureverbindungen der Diamine, ohne dass eine Umlagerung eingetreten wäre, sich auf dem Wasserbade eintrocknen liessen. Es war in Folge dessen nicht möglich, den Verlauf der Umlagerung der Cyanate bei 120–130°, wie dieses bei den entsprechenden Rhodansäureverbindungen geschehen war, zu studiren. Bei 100° lagert sich das Orthophenylendiamindicyanat in Orthophenylendiharnstoff um, bei höherer Temperatur würde vielleicht die Bildung von Orthophenylharnstoff,



erfolgen.

Orthophenylendiharnstoff, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NHCONH}_2)_2$.

Zur Bereitung dieser Verbindung löst man gleiche Gewichtstheile Orthophenylendiaminchlorhydrat und Kaliumcyanat in Wasser, vereinigt die Lösungen und überlässt die Flüssigkeit sich selbst. In der Regel tritt schon nach wenigen Minuten eine Abscheidung feiner, farbloser Nadelchen ein und nach dem Verlauf einer Stunde ist die ganze Flüssigkeit zu einem Krystallbrei erstarrt; man filtrirt, presst ab und

¹⁾ Diese Berichte XV, 2839.

²⁾ Dass ein Körper dieser Constitution existenzfähig ist, hat Rudolph (diese Berichte XII, 1296) gezeigt.

krystallisirt aus verdünntem, heissen Alkohol um. Die beim Erkalten sich abscheidenden zarten Nadeln schmelzen im Capillarröhrchen bei 290°, auf dem Uhrglase sublimirt die Substanz vor dem Schmelzen fast vollständig in schillernden Blättchen. Orthophenylendiharnstoff ist leicht löslich in Alkohol, Wasser und Eisessig, schwer in Chloroform, Benzol und Aether. Die Analyse verificirte die angegebene Formel:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_{10}N_4O_2$
C	49.59	49.49 pCt.
H	5.60	5.15 "
N	28.61	28.86 "
O	—	16.50 "
		100.00 pCt.

Dass die Cyansäureverbindungen des Metaphenylendiamins sich in Metaphenylendiharnstoff, $C_6H_4(NHCONH_2)_2$, umlagert, hat Warder¹⁾ gezeigt.

Paraphenylendiharnstoff, $C_6H_4(NHCONH_2)_2$.

Vereinigt man verdünnte, wässrige Lösungen von 1 Mol. Paraphenylendiaminchlorhydrat und 2 Mol. Kaliumcyanat, so tritt eine schwache Rothfärbung der Flüssigkeit und bald darauf eine Abscheidung von silberglänzenden Blättchen ein, die sich allmählich vermehrt und nach 1—2 Stunden vollendet ist; den gebildeten Paraphenylendiharnstoff filtrirt man ab und wäscht denselben mit viel Wasser aus. Bei der Anwendung von reinen Ausgangsmaterialien ist auch der gebildete Harnstoff sofort in einem für die Analyse geeigneten Zustande; ausserdem trifft man bei weiteren Reinigungsversuchen auf Schwierigkeiten, da die Verbindung in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln ausserordentlich schwer löslich ist. Einen Schmelzpunkt hat der Harnstoff nicht, derselbe zersetzt sich bei sehr hoher Temperatur ohne zu schmelzen unter vollständiger Verkohlung. Die Analyse ergab nachstehendes Resultat:

	Gefunden		Ber. für $C_6H_{10}N_4O_2$
	I.	II.	
N	28.28	28.48	28.86 pCt.

Ich habe die Absicht, mehrere aromatische Diamine in gleicher Weise zu untersuchen, ausserdem soll das Verhalten der Rhodansäure- und Cyansäureverbindungen des Trimethylendiamins und des Pentamethylendiamins erforscht werden.

¹⁾ Diese Berichte VIII, 1180.

110. Eug. Lellmann: Ueber Nitro- und Amidoderivate des Benzolsulfanilids und des Benzolsulfparatoluids.

[Mittheilung aus dem chemischen Hauptlaboratorium zu Tübingen.]

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

Die Nitroderivate der Anilide und Toluide der Benzolsulfonsäure lassen sich entweder durch Nitrirung der entsprechenden Anilide resp. Toluide oder durch Einwirkung von Benzolsulfonsäurechlorid auf Nitraniline resp. Nitrotoluidine erhalten. Es entstehen auf diese Weise beständige, gut krystallisirende Verbindungen, die durch die Einwirkung von Zinn und Salzsäure in Amidoderivate übergeführt werden können.

Benzolsulforthonitranilid, $C_6H_5SO_2NHC_6H_4NO_2$.

Diese Verbindung wurde aus Benzolsulfonsäurechlorid und Orthonitranilin erhalten; um eine gleichmässige Einwirkung zu befördern, fügt man ein Verdünnungsmittel hinzu und löst 2 Moleküle Nitranilin in möglichst wenig Benzol, giebt 1 Molekül $C_6H_5SO_2Cl$ hinzu und erwärmt auf dem Wasserbade. Nach kurzer Zeit beginnt eine Abscheidung von Blättchen, die nach dem Verlaufe einiger Stunden die Flüssigkeit zu einem krystallinischen Brei erstarren macht. Ist die Einwirkung beendet, so saugt man die Flüssigkeit unter Druck ab und wäscht mit Petroleumäther nach. Eine Untersuchung der abgeschiedenen Krystalle ergab, dass dieselben aus salzsaurem Orthonitranilin bestanden. Eine Verbrennung lieferte folgendes Resultat:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_7O_2N_2Cl$
C	41.51	41.26 pCt.
H	4.52	4.01 »

Orthonitranilinchlorhydrat, welches bis jetzt meines Wissens noch nicht beschrieben ist, bildet schwach gelblich gefärbte Blättchen, die sich beim Liegen an feuchter Luft bald in Orthonitranilin und Salzsäure spalten; diese Zersetzung tritt bei 155° oder bei der Berührung mit Wasser oder Alkohol momentan ein; in Petroleumäther und Benzol ist das Salz unlöslich.

Die abgeseugte Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade von Benzol und Petroleumäther befreit und sodann unter einem Exsiccator sich selbst überlassen. Nach 2—3 Tagen tritt dann Bildung von gelb bis braungefärbten Krystallen ein, und nach längerer Zeit erstarrt die Flüssigkeit vollständig. Die Krystalle werden abgepresst und in heissem Petroleumäther gelöst; beim Erkalten schießen gelbe Blättchen an, die bei 104° unzersetzt schmelzen. Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Chloroform und schliesslich in Benzol.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{10}O_4N_2S$
C	51.35	51.80 pCt.
H	3.88	3.60 »
O	—	23.02 »
N	—	10.07 »
S	11.86	11.51 »
		100.00 pCt.

Benzolsulfometanitrilid, $C_6H_5SO_2NHC_6H_4NO_2$.

Metanitrilin wurde unter ganz denselben Bedingungen wie die Orthoverbindung mit Benzolsulfonsäurechlorid zusammengebracht; es scheidet sich Metanitrilinchlorhydrat ab, und das abgesaugte, bald erstarrende Oel krystallisirt man aus heissem Alkohol um. Das Benzolsulfmetanitrilid bildet hellgelbe, flache Nadeln, löst sich leicht in Alkohol, Eisessig, Chloroform, sehr leicht in Benzol und schmilzt bei 131—132°.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{10}O_4N_2S$
N	10.23	10.07 pCt.

Benzolsulfparanitrilid, $C_6H_5SO_2NHC_6H_4NO_2$.

Diese Verbindung bildet sich auf analoge Weise wie die isomeren; zur Reinigung krystallisirt man dieselbe aus einem Gemisch von Benzol und Petroleumäther um. Dieser Körper bildet gelbe Krystalle, ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig, schwerer in Chloroform und Petroleumäther und schmilzt bei 139°.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{10}O_4N_2S$
S	11.72	11.51 pCt.

Benzolsulfmetanitroparatoluid, $C_6H_5SO_2NHC_6H_3CH_3NO_2$.

Fein verriebenes Benzolsulfparatoluid löst sich in rauchender Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.43 nach längerer Einwirkung auf; aus der Lösung fällt Wasser Benzolsulfmetanitroparatoluid aus, welches sich Anfangs ölig abscheidet, aber bald zu einem Krystallkuchen erstarrt. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol ist die Verbindung rein, und die so gebildeten würfelartigen Krystalle schmelzen bei 99°; aus den Laugen krystallisirt später etwas Dinitroverbindung, deren gleichzeitige Bildung sich nicht vermeiden lässt; bei Anwendung einer schwächeren Säure wird das Benzolsulfatoluid kaum noch gelöst. Denselben Nitrokörper erhält man aus Metanitroparatoluidin (Schmelzpunkt 116°) beim Behandeln desselben mit $C_6H_5SO_2Cl$ und Benzol auf dem Wasserbade; man filtrirt vom ausgeschiedenen salzsauren Nitrotoluidin ab, wäscht mit Petroleumäther und löst das abgesaugte braune Oel in heissem Petroleumäther; beim

Erkalten schießt dann das Benzolsulfmetanitroparatoluid in gelben Nadeln an. Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig, zerfliesslich in Benzol, schwer löslich in Petroleumäther; von alkoholischem Kali wird sie nicht zersetzt.

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{12}O_4N_2S$
N	9.71	9.57 pCt.
S	10.77	10.96 »

Benzolsulfmetadinitroparatoluid, $C_6H_5SO_2NHC_6H_2CH_3(NO_2)_2$.

Diese Verbindung entsteht vorzugsweise neben einer geringen Menge der vorhergehenden beim Eintragen von Benzolsulfparatoluid in eine Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.47; um Zersetzungsprodukte zu vermeiden, kühlt man die Säure zweckmässig mit Eiswasser ab. Den mit Wasser entstandenen voluminösen Niederschlag nimmt man mit heissem Alkohol auf und erhält, wenn die Lösung nicht zu concentrirt war, das Benzolsulfmetadinitroparatoluid in schwach gelb gefärbten, derben Prismen, die bei 178° ohne Zersetzung schmelzen. Aus heissem Benzol krystallisirt der Körper in keilförmigen Krystallen, denen die Formel



zukommt; dieselben werden jedoch schon nach kurzem Liegen an der Luft trübe und verlieren allmählich alles Benzol. Die Verbindung ist leicht löslich in heissem Alkohol und Benzol, schwer löslich in kaltem Alkohol; von alkoholischen Alkalien wird sie nicht zersetzt, wohl aber durch concentrirte Salzsäure im Rohr bei $170-180^\circ$; man erhält das bei 166° schmelzende Dimetanitroparatoluidin. Es ergiebt sich also, dass das Benzolsulfparatoluid beim Nitriren ganz dieselben Isomeren liefert wie die Toluide der Carbonsäuren. Die Analyse bestätigte die angegebene Formel:

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{11}O_5N_3S$
N	12.64	12.46 pCt.
S	9.60	9.49 »

Benzolsulforthoamidoanilid, $C_6H_5SO_2NHC_6H_4NH_2$.

Behandelt man Benzolsulfonitranilid mit Zinn und Salzsäure bei Siedehitze, so schmilzt die Nitroverbindung zu einem gelben, nach mehrstündiger Einwirkung sich klar lösenden Oele zusammen; man verjagt die überschüssige Säure, entfernt das Zinn durch Schwefelwasserstoff und fällt aus dem Filtrate das Benzolsulforthoamidoanilid mit Sodalösung aus. Die Basis scheidet sich auf diese Weise als weissflockiger Niederschlag ab, der in einem Ueberschusse von Natriumcarbonat leicht löslich ist; man nimmt daher einen etwaigen Ueberschuss von Soda mit einigen Tropfen Essigsäure fort. Die Basis krystallisirt aus fünfzigprocentigem Alkohol in langen, farblosen Nadeln,

die bei 168° unzerstört schmelzen, sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Eisessig und Chloroform lösen.

	Gefunden		Ber. für $C_{12}H_{12}O_2N_2S$
	I.	II.	
S	12.70	13.10	12.90 pCt.

Das salzsaure Salz der Basis krystallisiert wasserfrei und entspricht der Formel $C_6H_5SO_2NHC_6H_4NH_2 \cdot HCl$; aus einer nicht zu concentrirten, wässrigen Lösung scheidet es sich in grossen, derben Krystallen ab.

	Gefunden		Ber. für $C_{12}H_{13}O_2N_2S Cl$
	I.	II.	
Cl	12.52		12.48 pCt.
N	9.96		9.84 »

Benzolsulfometamidoparatoluid, $C_6H_5SO_2NH C_6H_3 CH_3 NH_2$.

Kocht man Benzolsulfmetanitrotoluid mit Zinn und Salzsäure, so tritt bald Lösung der Nitroverbindung ein, man setzt jedoch das Erwärmen zweckmässig noch 3—4 Stunden fort, dampft ein und entfernt das Zinn durch Schwefelwasserstoff. Das in Lösung befindliche salzsaure Salz der Basis fällt, obwohl es leicht löslich ist, fast quantitativ mit dem Schwefelzinn nieder, man muss daher letzteres mit schwach angesäuertem Wasser in der Wärme extrahiren; aus dem Ansatz fällt Sodalösung das Benzolsulfmetamidoparatoluid in schneeweissen Flocken aus, welche in einem Ueberschuss des Fällungsmittels kaum löslich sind. Zur Reinigung krystallisiert man aus verdünntem Alkohol um und erhält die Verbindung in langen, farblosen Nadeln, die bei 146.5° schmelzen; dieselben lösen sich leicht in Alkohol und Eisessig, schwer in Wasser.

	Gefunden		Ber. für $C_{13}H_{14}O_2N_2S$
	I.	II.	
N	10.66	10.71	10.69 pCt.
S	12.18		12.21 »

III. Br. Radziszewski: Zur Theorie der Phosphorescenzerscheinungen.

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

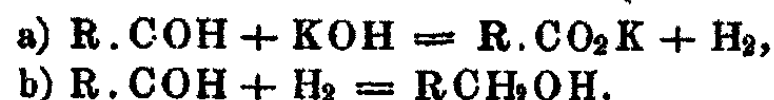
In meiner Arbeit über die Phosphorescenz organischer und organisirter Körper¹⁾ gelangte ich zu dem Resultate, dass verschiedene organische Körper alsdann leuchten, wenn sie sich in alkalischer Reaction mit aktivem Sauerstoff verbinden. Alle Körper, die ich auf ihr Leuchtungsvermögen prüfte und deren Menge einige Hundert über-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 203, 305.

trifft, lassen sich in zwei Gruppen theilen: 1) auf solche, die auf Zusatz von Alkalien alsdann leuchten, wenn sie aktiven Sauerstoff, der unter Einfluss irgend eines Erregers, z. B. Sonnenlicht, in ihnen gebildet wird, schon enthalten, und 2) auf solche, welche auf Zusatz von Alkalien aktiven Sauerstoff selbst bilden und sich mit ihm verbindend phosphoresciren. Zur ersten Gruppe gehören verschiedene Kohlenwasserstoffe, wie die aromatischen, die Terpene u. s. w. Einige dieser Körper leuchten schon, wenn man sie genau mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$, MgO , Kalkmilch, concentrirter, wässriger KOH -Lösung, NaOH - und selbst K_2CO_3 -Lösung neutralisirt. Besonders schön leuchten sie mit trockenem NaHO oder KHO erwärmt, wie es meine mit Bernstein-, Calmus-, Dill- und anderen Oelen ausgeführten Versuche beweisen.

Zur zweiten Gruppe hingegen gehören verschiedene Aldehyde, hauptsächlich polymerisirte, ihre Ammoniumverbindungen, weiterhin Hydrobenzamid, Lophin, Anisidin, Furfurin und viele andere analoge Körper. Kurz, es gehören hierher entweder Aldehyde oder solche Körper, die mit Alkalien behandelt Aldehyde regeneriren, was ich auch für Lophin vor einiger Zeit bewiesen¹⁾. Allein diese Körper leuchten nicht in wässrigen Lösungen, selbst dann nicht, wenn sie in Wasser leicht löslich sind — man muss hier durchaus nur mit alkoholischen Alkalilösungen operiren. — Diese Thatsache lenkte schon früher meine Aufmerksamkeit auf sich, ich hob dieselbe jedoch nicht eher hervor, als bis meine Untersuchungen mit Lophin bewiesen haben, dass auch diese Verbindung unter Einfluss von KHO bei Luftabschluss Wasserelemente anzieht und sich in Benzoesäure und Bittermandelöl resp. Benzylalkohol verwandelt. Will man sich diese Thatsache erklären, so muss man nur den Umstand nicht ausser Acht lassen, dass wässrige KOH -Lösungen mit Aldehyden vornehmlich harzartige Substanzen, alkoholische aber, wie es Cannizzaro hauptsächlich für aromatische Aldehyde gezeigt hat, Salze der entsprechenden Säuren und Alkohole von der allgemeinen Formel $2\text{R} \cdot \text{COH} + \text{KOH} = \text{R} \cdot \text{CO}_2\text{K} + \text{R} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ liefern.

Die Wirkung ist somit zweierlei, nämlich sowohl oxydirend wie auch reducirend, und zerfällt also der Process in zwei Phasen:

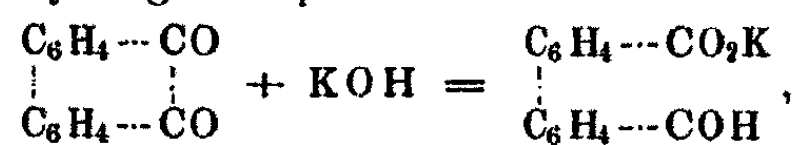


Wenn aber der bei a) freiwerdende Wasserstoff mit atmosphärischem Sauerstoff (O_2) zusammentritt, so verwandelt er den letzteren in die aktive Modification, und nun findet der chemische, die Phosphoreszenz hervorrufende Process statt. Ob dieses Aktivwerden des Sauerstoffs auf einmal nach der Hoppe-Seyler'schen Formel $\text{H}_2 + \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{O}$

¹⁾ Diese Berichte XV, 1493.

stattfindet oder ob zuerst H_2O_2 entsteht, ist für den chemischen Akt der Phosphoreszenzerscheinungen ganz gleichgültig, denn auch H_2O_2 muss zuerst Sauerstoff eliminieren, wenn die Oxydation des Aldehydes stattfinden soll.

In meinem über das Leuchten der Fette, wie Oliven- und Mandelöl, Leberthran u. dergl. veröffentlichten Aufsätze habe ich schon früher gezeigt, dass im Augenblicke, in welchem diese Körper auch unter kräftigem Schütteln nicht mehr leuchten, es vollkommen genügt, einige Tropfen H_2O_2 zuzusetzen, um die Phosphorescenz von Neuem hervorzurufen. Zu derselben Kategorie, zu welcher das Leuchten der Aldehyde gehört, gehört auch die Wahrnehmung meines gewesenen Schülers Br. Lachowicz¹⁾, betreffend das Leuchten des Phenanthrachinons in alkoholischer KOH-Lösung. Auch hier entsteht unstreitbar in erster Linie ein aldehydartiger Körper:



der sich alsdann wie Aldehyde überhaupt verhält.

Es ist höchst wahrscheinlich, dass Fette, die Glyceride der Säuren $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_2$ enthalten, in derselben Weise den Sauerstoff aktivieren. Es ist bekannt, dass Ricinusölsäure²⁾ verhältnissmässig sehr leicht Oenanthylaldehyd liefert; nun aber geben die Säuren der allgemeinen Formel $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_2$ mit KOH Salze zweier verschiedenen Säuren, wobei H_2 frei wird. Es ist möglich, dass unter Einfluss einer alkoholischen KOH-Lösung diese Säuren unter Anziehung von Wasserelementen schon in niederer Temperatur Salze der Fettsäuren und Aldehyde liefern, wie es z. B. bei Oelsäure sein könnte: $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 + \text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}$.

Der so entstehende Aldehyd unterliegt sozusagen *in statu nascendi* weiterer Einwirkung der Alkalien, wie ich es schon oben hervorgehoben habe. Ob man diese Weise des Aktivwerdens von Sauerstoff mit dem Entstehen des aktiven Sauerstoffs in lebenden Organismen immer identificiren kann, dies könnte ich zwar nicht positiv behaupten; doch glaube ich, dass solche Vorgänge in lebenden Organismen wirklich stattfinden, denn in ihnen sind Körper aldehydartiger Natur, Fette u. s. w., wie auch alkalische Körper, die ebenso wie KOH wirken, vorhanden, und dieses Letztere wird wohl auch in anderen Medien ebenso wie in alkoholischer Lösung einwirken können.

Die Frage aber bleibt noch immer offen, ob das Aktivwerden des Sauerstoffs mittelst H_2 die einzige oder wenigstens hauptsächlichste

¹⁾ Diese Berichte XVI, 330.

²⁾ F. Krafft. Diese Berichte X, 2034.

Weise des Aktivwerdens von Sauerstoff in den Organismen ist? Auf Grund *ad hoc* ausgeführter Versuche antwortet Nencki auf diese Frage verneinend¹⁾ und O. Schmiedeberg²⁾ stellt eine neue Hypothese der physiologischen Verbrennung auf, die im Allgemeinen die Annahme des Entstehens des aktiven Sauerstoffs in den Organismen als unnöthig ansieht und dafür den Einfluss der Gewebe auf die sich oxydirenden Körper hervorhebt. Aus Schmiedeberg's Versuchen erhellt, dass in den Geweben die Oxydation bei Weitem rascher als ausserhalb ihrer vorgeht. Dies ist eine unbestrittene Thatsache. Allein, ich erlaube mir hierbei zu bemerken: 1) Giebt man in ein enges Probirröhrchen eine leuchtende Lophinlösung, so leuchtet sie am stärksten an den Stellen, an welchen sie mit dem Glase in Berührung kommt, und hier ist auch die Oxydation am stärksten. Ich bin nun der Meinung, dass das Ansammeln von Gasen und somit auch von Sauerstoff auf der Oberfläche fester Körper, was in Capillarröhren noch stärker statt hat, günstig auf die Schnelligkeit der Oxydation einwirkt. 2) Bei Berührung von Flüssigkeiten in sehr dünnen Oeffnungen, Spalten u. dergl. entstehen elektrocapillare Strömungen. Ich erinnere nur an die Versuche Becquerel's, der nachgewiesen, dass Na_2S und CuSO_4 beim Zusammentreffen in sehr engen Spalten nicht CuS , wohl aber metallisches Kupfer liefern³⁾.

Ob nun aufgelöster oder nur schwach gebundener Sauerstoff beim Passiren durch enge Spalten, Capillargefässe u. s. w. unter Einfluss des entstehenden elektrocapillaren Stromes nicht in die aktive Modification übergeht, das können erst weitere Versuche nachweisen.

Einige von den oben berührten Fragen, hauptsächlich die Phosphorescenz direkt angehenden, studirte ich an lebenden Organismen. Während meines Aufenthaltes in Neapel im Frühjahre 1881 war ich im Stande, Dank der Freundlichkeit des im Dorn'schen Institute beschäftigten Hrn. Dr. Paul Mayer, einige hundert Exemplare *Pelagia noctiluca*, *Beroe ovatus* u. dergl. zu untersuchen.

Meine sowohl an Ort und Stelle, als auch später in meinem hiesigen Laboratorium ausgeführten Versuche ergaben kurz gefasst folgendes Resultat. Dass alle untersuchten Thiere alkalisch reagirten, brauche ich wohl nicht zu erwähnen, allein die Base, welche diese Alkalität in diesen Thieren bewirkt, konnte ich nicht isoliren. Aus den entsprechend gereinigten alkoholischen Auszügen von *Pelagia noctiluca* gelang es mir ein einziges Mal vermittelst Goldchlorid einen Niederschlag zu erhalten, jedoch dieser zersetzte sich beim UmkrySTALLISIREN gänzlich. Was den in *Pelagia noctiluca* leuchtenden Körper

¹⁾ Journ. f. pract. Chem. (2) XXIII, 27.

²⁾ Arch. f. experim. Patholog. XIV, 288 und 379.

³⁾ Des forces phys-chimiques. Paris 1878, pag. 189.

anbetrifft, so unterliegt es keinem Zweifel, dass er ein Fett ist. Den Rest nach dem Abdampfen von 180 St. *Pelagia noctiluca* extrahirte ich mit Aether und bekam einen Körper von folgenden Eigenschaften. Er ist ein dickflüssiges, schwach gelbes, neutrales Liquidum, das Alkalien leicht verseifen. Unter dem Exsiccator längere Zeit aufbewahrt, wird es härter und nimmt fast die Consistenz von Butter an. In Alkohol schwer, leicht in Aether, aber in Wasser vollkommen unlöslich. Mit Neurin oder KOH vermischt leuchtet dieses Fett sehr hübsch, jedoch nur beim Umschütteln — blitzartig. Ganz ebenso verhalten sich lebendige Exemplare von *Pelagia noctiluca*. In der Lasurgrotte auf der Insel Capri sah ich deren zu Tausenden auf der Meeresoberfläche schwimmen. allein der Ruhe überlassen leuchteten sie nicht, aber nachdem man sie gereizt, am Besten von einer auf die andere Hand geworfen hat, wobei sie blitzartig leuchteten und ebenso starkes und gleich gefärbtes Licht gaben, als das von mir aus ihnen abgetrennte Fett.

Schliesslich bediente ich mich ausgebrannter mit Jodkalium und Stärkekleister, Guajak tinktur u. dgl. imprägnirter Gips- und Thonplatten, um die Anwesenheit des aktiven Sauerstoffs zu beweisen. Zu dem Zwecke legte ich, nachdem Panceri gezeigt hat, dass die Epithelialzellen der Sitz des Leuchtens sind — auf die erwähnten Platten entweder das ganze Thier mit der leuchtenden Seite oder die möglichst schnell abpräparirte äussere Schichte desselben und erhielt in sämtlichen Fällen bejahende Resultate. Nur muss ich hervorheben, dass die bekannten Färbungen am stärksten auf der Grenze der Berührungsfäche des thierischen Körpers und ausserhalb dieser auftraten und dass diese Färbungen an den Stellen der Platte, welche der Körper des *Pelagia noctiluca* direkt berührte, nur schwach sichtbar waren.

Lemberg in Gal. Chemisches Universitäts-Laboratorium.

7. März 1883.

112. Eugen Borgmann: Zur Frage über den Schwefelsäuregehalt der Sherryweine.

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

Es ist vielfach die Ansicht verbreitet, dass die weissen südländischen Weine nicht gegipst würden und wird ein etwas hoher Gehalt an Schwefelsäure auf die Beschaffenheit des Bodens zurückgeführt, auf welchem der betreffende Wein gewachsen ist.

Ich gelangte nun in den Besitz von Weinbergserde von dem Distrikte stammend, woselbst die besten Sherryweine erzeugt werden und habe ich diese Erde analysirt und folgende Resultate erhalten:

In heisser Salzsäure löslich in Procenten:

Kalk	14.3109
Eisenoxyd	1.5889
Magnesia	0.5158
Kali	0.3918
Natron	0.2775
Thonerde	0.3700
Kieselsäure	0.3940
Schwefelsäure	0.1578
Phosphorsäure	starke Spur
Chlor	sehr geringe Spur
Glühverlust	} . 20.9553
Kohlensäure und Wasser	
In heisser Salzsäure unlöslicher Rückstand	61.1570
	100.1190

In einer Arbeit von A. Blankenhorn: »Einiges über Bodenkunde«, Ann. der Oenologie, Bd. II, S. 401, giebt der Verfasser eine Zusammenstellung von Weinbergsbodenanalysen und umfasst die Tabelle die Zusammensetzung von Weinbergböden der hervorragenderen deutschen Berge.

In den 10 Erden, in welchen der Schwefelsäuregehalt quantitativ bestimmt worden ist, schwankt derselbe zwischen 0.01 und 0.93 pCt. und beträgt im Mittel 0.41 pCt.

Es ergibt sich hieraus, dass der von mir in dem Sherryboden gefundene Gehalt an Schwefelsäure mit 0.1578 pCt. keineswegs als abnorm hoch bezeichnet werden kann und sicher nicht den oft sehr bedeutenden Schwefelsäuregehalt in Sherryweinen des Handels rechtfertigt.

Wiesbaden, 9. März 1883.

119. K. Heumann und P. Köchlin: Ueber das Verhalten des Sulfurylchlorids und der Chlorsulfonsäure bei höherer Temperatur.

(Eingegangen am 13. März.)

Sulfurylchlorid wirkt auf Phosphor, Arsen und Antimon, wie wir in einer früheren Mittheilung¹⁾ nachgewiesen haben, in der Art ein, dass unter Entwicklung von Schwefligsäuregas Chloride jener Elemente entstehen, und die Leichtigkeit, mit welcher diese Reaktionen

¹⁾ Diese Berichte XV, 1736.

schon in der Kälte erfolgen, zeigt, dass Sulfurylchlorid einer Spaltung in Schwefeldioxyd und Chlor nur geringen Widerstand entgegenzusetzen vermag. Die Erwartung, dass auch durch den Einfluss der Wärme das Zerfallen des Sulfurylchlorids in jene Componenten leicht bewirkt werden könne, war also wohl berechtigt, doch sprachen sich die vorliegenden Literaturangaben im gegentheiligen Sinne aus, denn nach E. Dubois' Versuchen¹⁾ zersetzt sich Sulfurylchlorid selbst beim Erhitzen auf 240° in zugeschmolzener Röhre noch nicht, und Beckurts und Otto²⁾ beobachteten sogar bei 250° im geschlossenen Rohr noch keine Dissociation. Das Verhalten jenes Körpers wurde daher bei noch höherer Temperatur und bei gewöhnlichem Druck geprüft.

Als wir den Dampf von 30 g Sulfurylchlorid, welches in einer Retorte zum Sieden erhitzt wurde, eine schwach rothglühende Glasröhre passiren liessen, verdichtete sich trotz bester Kühlung in der Vorlage kein Tropfen, dagegen erschien der ganze Apparat mit grünem Gas erfüllt. Die erhaltenen gasförmigen Produkte wurden zur näheren Prüfung zunächst durch eine mit Bleisuperoxyd gefüllte Röhre und dann in Jodkaliumlösung geleitet. Das Bleisuperoxyd ging unter starker Selbsterhitzung in weisses Bleisulfat über, während aus der Jodkaliumlösung Jod abgeschieden wurde. Als weiterhin das Gasgemenge zur Absorption des Chlors durch metallisches Quecksilber geleitet wurde, konnte die Anwesenheit der schwefligen Säure durch den Geruch und die Entfärbung von Jodlösung constatirt werden.

Bei dunkler Rothgluth findet also vollkommene Zersetzung des Sulfurylchlorids in SO₂ und Cl₂ statt.

Zu demselben Resultat kamen wir auch mittelst Dampfdichtebestimmungen. Regnault³⁾ und Behrend⁴⁾ haben die Dampfdichte des Sulfurylchlorids schon bestimmt und normal gefunden (4.703 und 4.751 statt 4.67), da sie aber ziemlich niedrige Temperaturen anwandten (96.5° resp. 108°), so sahen wir uns veranlasst, die Natur des Sulfurylchloriddampfes bei höheren Temperaturgraden zu prüfen und bedienten uns dabei des Victor Meyer'schen Luftverdrängungsverfahrens. Die Quecksilberverdrängungsmethode konnte nicht angewandt werden, weil Sulfurylchlorid von Quecksilber zersetzt wird.

Versuch I. Im Anilindampf 184°.

0.0626 g Substanz ergaben 12.45 ccm Dampfvolum.

B = 721 mm; t^q = 12°; t^w = 12°.

	Berechnet	Gefunden
D =	4.66	4.50

¹⁾ Bull. de l'Acad. belg. 42, 126.

²⁾ Diese Berichte XI, 2060.

³⁾ Journ. pr. Chem. 18, 97.

⁴⁾ Journ. pr. Chem. N. F. 15, 23.

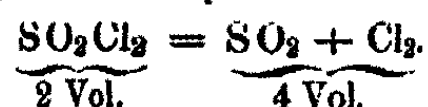
Versuch II. Im Schwefeldampf 442°.

0.0692 g Substanz lieferten 25.65 ccm Dampf.

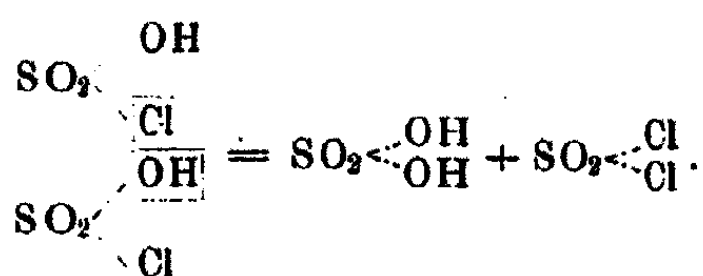
B = 728 mm; $t^a = 21.5^\circ$; $t^w = 19^\circ$.

	Berechnet	Gefunden
$\frac{D}{\rho} =$	2.33	2.36.

Hieraus ergibt sich, dass bei 184° die Dampfdichte des Sulfurylchlorids noch normal ist und letzteres also weder Dissociation noch Zersetzung erlitten hat; bei 442° ist dagegen bereits vollständige Spaltung des Molekül eingetreten entsprechend der Gleichung:



Das Verhalten der Chlorsulfonsäure bei höherer Temperatur ist schon mehrfach Gegenstand der Untersuchung gewesen. Williamson's Beobachtung¹⁾, dass sich bei wiederholter Destillation der Chlorsulfonsäure Sulfurylchlorid bilde, erweiterte Hr. P. Behrend²⁾ dahin, dass sich Sulfurylchlorid bequem gewinnen lasse durch 12 bis 14 stündiges Erhitzen von Chlorsulfonsäure in zugeschmolzenen Röhren auf 170 bis 180°, wobei die Zersetzung im Sinne folgender Gleichung stattzufinden scheine:



Die HHrn. Beckurts und Otto³⁾ hielten diese Ansicht für nicht zutreffend, denn sie fanden, dass selbst bei sehr langem Erhitzen des Monochlorhydrins in geschlossenen Röhren auf die angegebene oder auf noch höhere Temperatur ein nicht unbedeutlicher Theil desselben unzersetzt bleibt, und dass stets auch Chlor und Schwefligsäureanhydrid auftreten. Sie vermuthen daher, dass die Bildung des Sulfurylchlorids lediglich der partiellen Vereinigung des freigewordenen Chlors mit Schwefeldioxyd zu verdanken ist und glauben, dass sich wohl aus 2 Molekülen Chlorsulfonsäure zunächst Chlor abscheide unter Bildung von Unterschweifelsäure, die sich dann gleich weiter zersetze in Schwefelsäure und Schwefeldioxyd. Diese Erklärung stimmt auch mit

¹⁾ Journ. pr. Chem. 73, 73.

²⁾ Diese Berichte VIII, 1004.

³⁾ Diese Berichte XI, 2060.

der Angabe des Hrn. Clausnitzer¹⁾, dass bei längerem Kochen der Chlorsulfonsäure am Rückflusskühler Schwefelsäure, Schwefligsäureanhydrid und freies Chlor erhalten werden.

Die Zersetzungsweise der Chlorsulfonsäure schien uns durch eine Prüfung der Dampfdichte bei verschiedenen Temperaturen mit Erfolg untersucht werden zu können, doch widersprachen sich die bereits vorliegenden Beobachtungen.

Baumstark²⁾ bestimmte die Dampfdichte der von ihm dargestellten Chlorsulfonsäure in zwei Versuchen und fand sie zu 4.09 und 4.12 (normale Dichte = 4.042). Er benutzte hierbei die Fraction von 151—152° Siedepunkt, die er für die reinste hielt, welche aber immerhin seiner eigenen Angabe nach 0.72 pCt. Phosphor enthielt. Leider ist die Temperatur nicht angegeben, bei welcher die Versuche ausgeführt worden sind.

Williams³⁾ führte eine Dampfdichtebestimmung bei 216° aus und fand $D = 2.27$, woraus er schloss, dass die Chlorsulfonsäure sich in Salzsäure und Schwefelsäureanhydrid gespalten habe.

Wir glaubten nun, dass es zweckmässig sei, die Bestimmung der Dampfdichte bei einer solchen Temperatur auszuführen, bei der zwar Spaltung der Chlorsulfonsäure eintritt, aber Sulfurylchlorid, das sich vielleicht gebildet haben konnte, noch normale Dampfdichte zeigt.

Wie oben nachgewiesen wurde, ist letzteres der Fall bei 184°, der Temperatur des siedenden Anilins, und diese Temperatur eignete sich also für unseren Zweck ganz vorzüglich. Zwei Bestimmungen, welche mit ganz frisch destillirtem Material im Anilindampf ausgeführt wurden, ergaben folgende Resultate:

Versuch I. 0.0745 g Substanz lieferten 26.95 ccm Dampf.

$B = 728 \text{ mm}; t^{\circ} = 23^{\circ}; t^{\text{w}} = 16.5^{\circ}$.

normale Dichte	Gefunden
$D = 4.042$	$D = 2.42$

Versuch II. 0.0794 g Substanz gaben 28.9 ccm Dampf.

$B = 725.7 \text{ mm}; t^{\circ} = 16^{\circ}; t^{\text{w}} = 15^{\circ}$.

normale Dichte	Gefunden
$D = 4.042$	$D = 2.39$

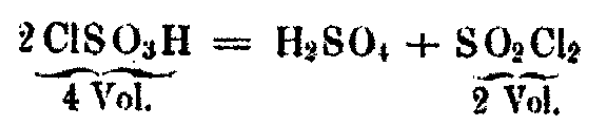
Die Versuchsdauer betrug jedesmal etwa 4 Minuten, was schon darauf hinweist, dass Spaltung eingetreten war, denn sonst ist der Versuch rascher beendetigt.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 196, 265.

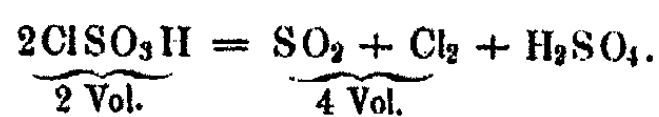
²⁾ Ann. Chem. Pharm. 140, 75.

³⁾ Chem. Soc. Journ. VII, 304.

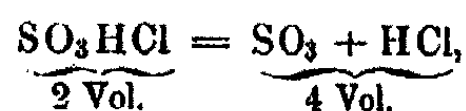
Die gefundene Dampfdichte beträgt etwas mehr als die Hälfte der normalen, d. h. 1 Volum Chlorsulfosäuredampf hatte sich fast in 2 Volumina gespalten. Wäre bei der Dampfdichtebestimmung die Zersetzung im Sinne der von Behrend aufgestellten Gleichung:



erfolgt, so hätte sich das Doppelte der normalen Dichte ergeben müssen unter der allerdings nicht ganz zutreffenden Voraussetzung, dass die gebildete Schwefelsäure bei so niedriger Temperatur (184°) kein Volumen einnimmt. Aber auch die Ansicht von Beckurts und Otto, dass zuerst Unterschwefelsäure und freies Chlor gebildet werde, steht mit der gefundenen Dampfdichte nicht im Einklang, denn obwohl sich die Dithionsäure sofort weiter zersetzen würde in Schwefelsäureanhydrid und Schwefelsäure, könnte das Volumen doch nicht verdoppelt werden; es würde sich vielmehr unter der Voraussetzung, dass die gebildete Schwefelsäure keinen Raum einnimmt, anscheinend normale Dampfdichte ergeben, entsprechend der Gleichung:



Die Annahme Williams', dass bei der Verdampfung eine Spaltung in Chlorwasserstoff und Schwefeltrioxyd eintrete, gemäss der Gleichung:



scheint also *a priori* nach den Ergebnissen der Dampfdichtebestimmungen eher die richtige zu sein; dem widerspricht aber entschieden die Thatsache, dass beim Erhitzen der Chlorsulfosäure im zugeschmolzenen Rohr Schwefeldioxyd und Chlor, resp. Sulfurylchlorid entstehen, sowie die Eigenschaft der Chlorsulfosäure bei Einwirkung von Zinn, Arsen u. s. w. so leicht unter Abspaltung von Chlor und Schwefeldioxyd zu verfallen.

Da die bei 184° gefundene Dampfdichte 2.39 resp. 2.42 mit den erst erwähnten Zersetzungsgleichungen nicht vereinbar schien, so wurde die Dampfdichte der Chlorsulfosäure im Schwefeldampf bei 442° bestimmt.

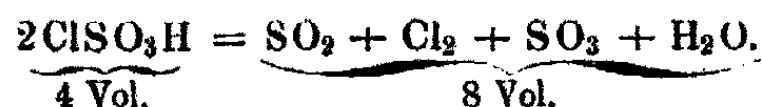
0.0398 g Substanz gaben 16.85 ccm Dampf.

B = 726 mm; $t^{\circ} = 20.5^{\circ}$; $t^{\text{w}} = 18.5^{\circ}$,

also D = 2.09,

während die normale Dampfdichte 4.04 beträgt.

Bei der hier angewandten Temperatur ist nach Deville und Troost's¹⁾, sowie nach Wanklyn und Robinson's²⁾ Bestimmung die Dampfdichte der Schwefelsäure gleich der Hälfte der normalen Dichte, woraus folgt, dass bei 442° das Molekül der Schwefelsäure in Schwefeltrioxyd und Wasser zerfallen ist. Ebenso wird etwa gebildetes Sulfurylchlorid in SO₂ und Cl₂ gespalten sein müssen (s. o.). Die bei dieser Temperatur gefundene, halbnormale Dampfdichte der Chlorsulfonsäure erklärt sich nun durch folgende Zersetzungsgleichung:



Bei etwas niedrigeren Temperaturen wird die Zersetzung eine ganz analoge sein müssen, nur sind dann Schwefelsäureanhydrid und Wasser theilweise zu Schwefelsäure zusammengetreten, doch ist nicht zu erwarten, dass selbst bei ziemlich niederen Temperaturen, z. B. bei 184° Schwefelsäureanhydrid und Wasser sich vollständig vereinigt haben, da nach Marignac's Untersuchung reines Schwefelsäuremonohydrat (H₂SO₄) schon bei 30—40° Dämpfe auszustossen beginnt und sich theilweise unter Abgabe von Schwefelsäureanhydrid dissociirt. — Wenn aber schon die fertig gebildete Schwefelsäure so leicht zerfällt, so wird bei 184° nascirende Schwefelsäure wohl in noch höherem Grade dissociirt auftreten, um so mehr, als die Verdünnung der Dämpfe durch die im Apparat enthaltene Luft in gleichem Sinne wirkt.

Dasselbe gilt auch für etwa gebildetes Sulfurylchlorid. Obwohl letzteres, fertig gebildet in den Apparat gebracht, bei 184° noch normale Dampfdichte zeigt, so ist es doch möglich, dass sich seine im nascirenden Zustande befindlichen Componenten bei dieser hohen Temperatur nicht völlig zu SO₂Cl₂ vereinigen. — Diese Dissociationserscheinungen müssen nothwendiger Weise die Dampfdichte der Chlorsulfonsäure bei niedrigerer Temperatur geringer erscheinen lassen, als es die früher erwähnten Zersetzungsgleichungen fordern, und hierdurch erklären sich die erheblich kleineren Zahlen, welche die Versuche ergeben haben.

Die von Baumstark gefundene, hohe Dampfdichte ist wohl auf einen Gehalt der von ihm benutzten Substanz an Pyrosulfurylchlorid zurückzuführen, welches, wie sich aus der Art der Bereitungsweise und den Eigenschaften der von Baumstark verwendeten Chlorsulfonsäure ergibt, höchst wahrscheinlich derselben beigemischt gewesen sein musste. Auch Claesson³⁾ hat diese Vermuthung bereits ausgesprochen.

¹⁾ Compt. rend. 56, 891.

²⁾ Roy. Soc. Proc. 12, 507.

³⁾ Journ. pr. Chem. N. F. 19, 235.

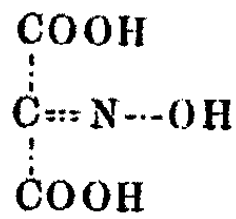
Aus den von uns ausgeführten Dampfdichtebestimmungen ergibt sich also, dass der Dampf der Chlorsulfonsäure bei 184° zum Theil in der Weise, wie es durch die zuletzt gegebene Zersetzungsgleichung ausgedrückt wird, zerfallen resp. dissociirt erscheint, während bei 412° diese Spaltung eine vollkommene geworden ist.

Zürich. Chem.-techn. Laborat. des Polytechnikums.

114. Victor Meyer und Adolf Müller: Ueber die Constitution der Nitrosomalonsäure.

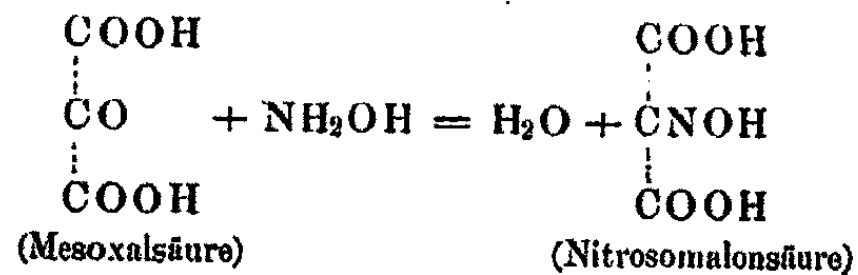
(Eingegangen am 13. März.)

Ceresole und der Eine von uns haben kürzlich die Gründe entwickelt, die es uns wahrscheinlich machen, dass die Nitrosomalonsäure nicht die bisher angenommene Formel habe, sondern eine Isonitrosoverbindung von der Zusammensetzung:



sei. Diese Formel lässt vermuthen, dass die Säure aus Mesoxalsäure und Hydroxylamin entstehen werde, und dies ist, wie wir gefunden haben, wirklich der Fall.

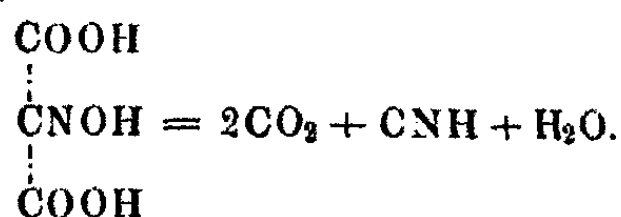
Zur Ausführung der betreffenden Reaktion, welche nach der Gleichung verläuft:



verfuhren wir folgendermaassen: Einige Gramm Mesoxalsäure wurden in wässriger Lösung mit Natron neutralisirt, mit einem Ueberschuss von wässriger Hydroxylaminsalzlösung und der der letzteren äquivalenten Menge Soda versetzt und einige Tage stehen gelassen. Um die Flüssigkeit chlorfrei zu bereiten, wurde das Hydroxylamin als Nitrat angewandt, welches letzteres aus der Lösung seines salzsauren Salzes und genau der äquivalenten Menge Silbernitrat gewonnen war. Wir hatten so den Vortheil, die gebildete Nitrosomalonsäure als Silbersalz direct fast rein ausfällen zu können. Die Flüssigkeit wurde daher mit salpetersaurem Silber gefällt, der Niederschlag gut ausgewaschen, getrocknet und mit etwas weniger als der äquivalenten Menge Salzsäure verrieben. Die vom Chlorsilber abfiltrirte Lösung liess man bei Zimmertemperatur eindunsten, und zwar anfangs über

Schwefelsäure, später (besser) in der Weise, dass die auf einer flachen Schale ausgebreitete Lösung einem kräftigen, mittelst der Saugpumpe unterhaltenen Luftströme ausgesetzt wurde. Dann pressten wir den Krystallrückstand gut ab und krystallisirten ihn aus Aether, in dem er schwer löslich ist, um. Die so erhaltene Säure zeigt alle charakteristischen Eigenschaften der Nitrosomalonsäure.

Beim Erhitzen im Capillarröhrchen zersetzt sie sich unter lebhafter Gasentwicklung und Schmelzung bei etwa 126° C. Ganz gleich verhält sich die Nitrosomalonsäure aus Malonsäureäther, welche, nach gefälliger Privatmittheilung des Hrn. Prof. Conrad, zwischen 125° und 129° schmilzt. — Beim Erhitzen auf dem Platinblech verpufft die Säure mit zischendem Geräusche. Die wässrige Lösung der Säure entwickelt beim Erwärmen Gas und enthält dann Blausäure, die als Berlinerblau leicht nachgewiesen werden konnte. Es ist dies die interessante, schon von Baeyer beobachtete Zersetzung, die nach dem Schema verläuft:



Das Silbersalz der Säure explodirte beim Erhitzen heftig; es ist, wie auch das Bleisalz, ein weisser Niederschlag. Die Alkalisalze der Säure geben mit Eisenchlorid eine dunkelrothe Färbung, mit Kupfervitriol einen dunkelgrünen Niederschlag.

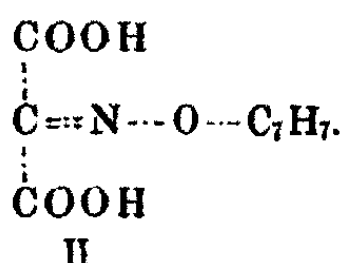
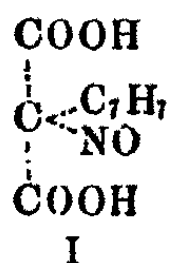
Eine Stickstoffbestimmung der von uns erhaltenen Säure ergab:

	Berechnet	Gefunden
N	10.52	10.10 pCt.

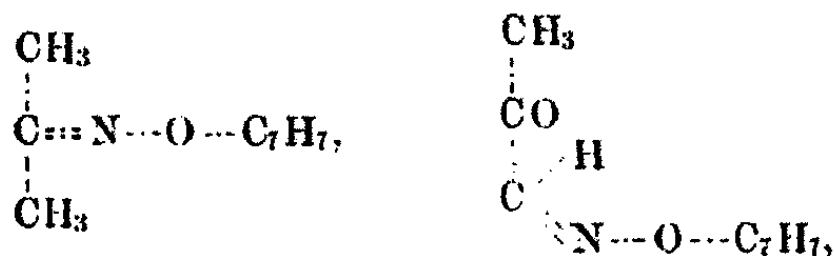
Durch all dies ist die Säure sicher mit der Nitrosomalonsäure identificirt.

War es nun hierdurch schon in hohem Maasse wahrscheinlich gemacht, dass die sogenannte Nitrosomalonsäure ein Isonitrosokörper sei, so wird dies zur Evidenz bewiesen durch den folgenden, von Hrn. Ceresole und dem Einen von uns jüngst angekündigten und seither durchgeführten Versuch.

Die von Conrad aus Nitrosomalonsäure durch Benzylirung erhaltene Benzylnitrosomalonsäure muss gemäss der älteren Ansicht die Formel I, nach unserer Auffassung der Nitrosomalonsäure aber die Formel II erhalten:



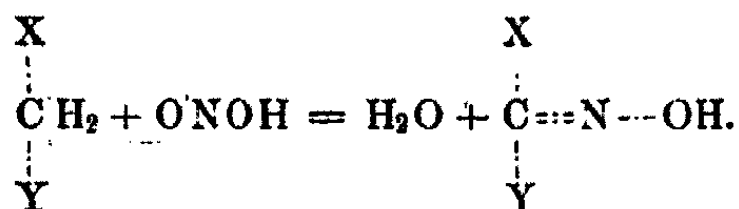
Welche von diesen Formeln die richtige sei, liess sich leicht durch einen Reduktionsversuch entscheiden; denn offenbar muss ein Körper von der Formel I in Amidobenzylmalonsäure übergehen, ein nach dem Schema II constituirter aber unter Abspaltung der Benzylgruppe reducirt werden. Das letztere ist nun in der That der Fall. Leitet man Jodwasserstoffgas über gepulverte Benzyl-nitrosomalonsäure, oder übergiesst man diese mit rauchender Jodwasserstoffsäure, so tritt augenblicklich eine Reduktion unter Jodausscheidung ein und es bildet sich ein furchtbar zu Thränen reizendes Oel, das, durch Waschen mit Natronlauge rein erhalten, die Eigenschaften des Jodbenzyls besitzt. Die Menge des gebildeten Jodbenzyls ist augenscheinlich der angewandten Säure äquivalent. Die Benzylnitrosomalonsäure stellt sich also nach diesem, sowie nach ihrem sonstigen, schon von Conrad beschriebenen Verhalten ganz den übrigen Benzyläthern der Isonitrosokörper,



an die Seite, welche ebenfalls durch Alkalien nicht gespalten, durch Jodwasserstoff aber glatt unter Abspaltung von Jodbenzyl reducirt werden. — Wir beabsichtigen, nun auch die Synthese der Violursäure aus Alloxan und Hydroxylamin zu versuchen.

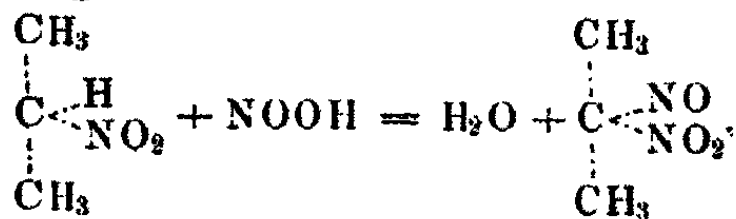
Der Umstand, dass auch die Nitrosomalonsäure ein Isonitrosokörper ist, gestattet nunmehr, die kürzlich von Ceresole und dem Einen von uns angedeutete Regel in bestimmterer Weise auszusprechen. Wir glauben, dass das jetzt vorliegende Material zu den folgenden Schlüssen führt:

Stickstoffverbindungen, die aus der Einwirkung von salpetriger Säure auf die Gruppe CH_2 hervorgehen, sind stets Isonitrosokörper; sie entstehen gemäss der Gleichung:



Bilden sich aber Stickstoffverbindungen durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die Gruppe CH , so entstehen, falls diese mit einem leicht verdrängbaren Radical, wie etwa Carboxyl, in Verbindung steht, unter Eliminirung von Kohlensäure u. s. w., ebenfalls Isonitrosokörper mit dem Complex $\text{C}::\text{N}---\text{OH}$; die homologen Acetessigäther geben daher mit salpetriger Säure unter Austritt von

Kohlensäure und Alkohol Isonitrosoverbindungen. — Wirkt dagegen salpetrige Säure auf CH-Gruppen, die nicht mit leicht verdrängbaren Atomcomplexen verbunden sind, so entstehen wahre Nitrosokörper, die die Gruppe C---NO enthalten. Alle aromatischen Nitrosokörper, und in der Fettreihe die Pseudonitrole, deren erster Repräsentant nach der Gleichung entsteht:



gehören in diese Kategorie.

Von Interesse erscheint es nunmehr, das Verhalten der Isobernsteinsäure gegen salpetrige Säure zu untersuchen. Trotz ihrer grossen Aehnlichkeit mit der Malonsäure kann sie offenbar kein der »Nitrosomalonsäure« analoges Derivat liefern. Sie muss entweder eine wahre Nitrosoverbindung oder, unter Verdrängung von Kohlensäure, Isonitrosopropionsäure, oder endlich ein stickstoffreies Produkt geben. — Versuche zur Prüfung dieser Frage sind im hiesigen Laboratorium in Angriff genommen.

Zürich, März 1883.

115. Franz Pfaff: Ueber Reduktion substituierter Phenole.

(Eingegangen am 13. März.)

Im Folgenden erlaube ich mir, über eine von mir beobachtete Anomalie zu berichten, welche sich im Verhalten bromhaltiger Abkömmlinge des Metanitrophenols gegen Zinn und Salzsäure sowie gegen Zinnchlorür zeigt.

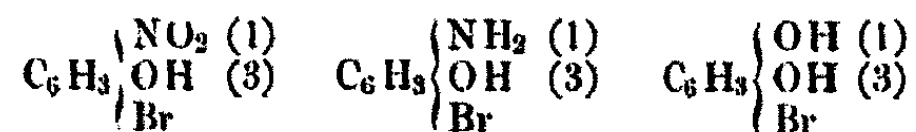
Die bezüglichen Versuche wurden ursprünglich zu ganz anderem Zwecke unternommen und waren durch die folgende Erwägung veranlasst:

Hr. Dr. E. Knecht kam durch die auffallende Erscheinung, dass Resorcin beim Zusammenschmelzen mit Phtalsäure ein in seiner alkalischen Lösung fluorescirendes Phtalein giebt, dieses Farbenspiel jedoch beim Orcin ausbleibt und wieder bei dem von ihm dargestellten isomeren Cresorcin auftritt, auf die Vermuthung: dass »Resorcine«, d. h. aromatische Meta-Dioxyverbindungen, beim Zusammenschmelzen mit Phtalsäureanhydrid nur dann »Fluoresceine« [in alkalischer Lösung fluorescirende Phtaleine] geben, wenn in ihnen der-

jenige Platz noch verfügbar ist, welcher zu den beiden Hydroxylgruppen die Metastellung einnimmt und in den dann der Phthalsäurerest eintritt.

Um diese Ansicht weiter zu prüfen, habe ich versucht, substituierte Resorcine von bekannter Constitution darzustellen und auf ihr Verhalten gegen Phthalsäure zu untersuchen.

Um zunächst zu einem Monobromresorcin zu gelangen, schien das Metanitrophenol ein geeignetes Ausgangsmaterial. Geling es, in dieses 1 Atom Brom einzuführen, so war vorauszusehen, dass man auf dem durch die folgenden Formeln angedeutetem Wege:



zu einem Körper von der gesuchten Constitution kommen würde.

Die Versuche ergaben indessen ein anderes, kaum vorauszusehendes Resultat. Ein Monobromderivat des Metanitrophenols liess sich freilich leicht erhalten. Als ich aber versuchte, dies in die Amidoverbindung überzuführen, wurde, sowohl bei Anwendung von Zinn und Salzsäure, als auch bei Behandlung mit dem viel milder wirkenden Zinnchlorür, nicht nur die Nitrogruppe reducirt, sondern zugleich, entgegen dem Verhalten der sonst meist so beständigen aromatischen Bromsubstitutionsprodukte, das Bromatom aus dem Molekül der Verbindung herausgenommen.

Monobrommetanitrophenol.

Reines Metanitrophenol mischte ich, fein zerrieben, mit der berechneten Menge Brom und schüttelte die Mischung heftig um; unter gelinder Selbsterwärmung entwickelte sich reichlich Bromwasserstoff. Nach 24 stündigem Stehen kann der Process als vollendet betrachtet werden. Das so gewonnene rohe Monobrommetanitrophenol bildete zunächst eine amorphe, gelbbraune Masse, die von einem Oel durchtränkt war; dieses wurde abgesaugt und über Schwefelsäure längere Zeit stehen gelassen. Es bildeten sich Krystalle, die sich mit dem festen Hauptprodukt identisch erwiesen. Zur Analyse wurde der Körper aus kochender Salzsäure, und zwar einer Mischung gleicher Volume concentrirter Salzsäure und Wasser, umkrystallisirt. Es resultiren schöne, hellgelbe Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 110° C. liegt.

Die Analyse ergab:

	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{Br} \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{OH}$	Gefunden	
		I.	II.
Br	36.69	36.43	36.28 pCt.
N	6.42	6.51	"

Das Monobrommetanitrophenol ist in kaltem Wasser fast gar nicht löslich, schwer löslich in heissem Wasser, Schwefelkohlenstoff und Petroläther. Es lässt sich sublimiren.

Reduktion des Monobrommetanitrophenols.

Ich versuchte nun das Monobrommetanitrophenol zu reduciren und zwar zunächst mit Zinn und Salzsäure. Die Reaktion ging sehr heftig vor sich, wobei sich das Gemisch von selbst zum Sieden erhitzte. Das Zinn wurde nun mit Schwefelwasserstoff ausgefällt, die Lösung abfiltrirt und im Schwefelwasserstoffstrom auf ein kleines Volumen eingedampft. Es schieden sich aus der Lösung deutliche Krystalle eines salzsauren Salzes ab, welche ich zunächst für salzsaures Bromamidophenol ansah. Ich führte dasselbe daher in schwefelsaures Salz über und glaubte nun durch Diazotirung desselben zum Monobromresorcin zu gelangen. Indem ich genau in der von Bantlin und von Kuecht beschriebenen Weise verfuhr, erhielt ich schöne, klingende Krystalle, die aus Benzol umkrystallisirt wurden und sofort durch ihre grosse Aehnlichkeit mit dem Resorcin auffielen. In der That erwies sich die Substanz als bromfrei und in allen Eigenschaften und Reaktionen mit dem Resorcin identisch.

Nach diesem unerwarteten Ergebniss entstand nun die Frage, ob das Brom schon bei der Reduktion oder erst bei der darauf folgenden Diazotirung eliminirt worden sei. Der Versuch entschied im ersteren Sinne.

Eine Probe von Monobrommetanitrophenol, dessen Bromgehalt durch eine besondere Analyse als richtig befunden war, wurde nochmals mit Zinn und Salzsäure reducirt, das gebildete salzsaure Salz aus rauchender Salzsäure umkrystallisirt, dann sublimirt und analysirt.

Ich fand

	Berechnet	Gefunden
für $C_6H_4 \begin{matrix} \backslash OH \\ / NH_2 \end{matrix}, HCl$		
Cl	24.5	24.7 pCt.

Der Chlorgehalt des erwarteten salzsauren Bromamidophenols wäre 15.8 pCt.

Um weiter des bestimmtesten zu zeigen, dass das vorliegende Salz bromfrei sei, wurde es mittelst der genau berechneten Menge Silbersulfat in schwefelsaures Salz verwandelt; dieses erwies sich bei der qualitativen Analyse als absolut halogenfrei.

Da die Reduktion mit Zinn und Salzsäure sehr heftig vor sich ging, lag die Vermuthung nahe, dass ein weniger stürmisch wirkendes Agens zu einem bromhaltigen Körper führen würde. Ich versuchte daher das Monobrommetanitrophenol mit Zinnchlorür zu reduciren, indem ich es mit diesem Salze in salzsaurer Lösung auf dem Wassbade erwärmte.

Die Reaktion ging ganz gelinde vor sich. Das Brom wurde jedoch auch hier eliminirt und ich erhielt abermals nur ein salzsaures Salz, das sich völlig bromfrei erwies.

Nach diesen Beobachtungen musste ich mir die Frage vorlegen, ob diese leichte Entbromung nur dem gebromten Metanitrophenol selbst zukäme oder ob sie auch den Derivaten desselben eigenthümlich seien. Aus diesem Grunde bereitete ich den

Methyläther des Monobrommetanitrophenols.

Monobrommetanitrophenol und 1 Molekül Kali wurden in Methylalkohol gelöst und dazu Jodmethyl im Ueberschuss gefügt. Das Gemisch wurde einen Tag lang am Rückflusskühler gekocht, hernach der überschüssige Methylalkohol und das Jodmethyl abdestillirt. Es resultirten schöne Nadeln, welche zur Analyse aus Alkohol umkrystallisirt wurden.

Ber. für $C_6H_3 \begin{matrix} \text{Br} \\ \text{NO}_2 \\ \text{OCH}_3 \end{matrix}$	Gefunden
Br 34.48	34.40 pCt.
N 6.03	6.01 »

Der Methyläther krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 103—104° C. liegt. Er löst sich leicht in Aether und Alkohol. Die

Reduktion des Methyläthers

mit Zinn und Salzsäure ergab eine ölige Base; bei der qualitativen Prüfung erwies sie sich als bromfrei.

Die Base besitzt einen angenehmen, fruchtartigen Geruch und bildet mit Salzsäure ein schönes, krystallinisches Salz. Ich beabsichtige dieselbe näher zu untersuchen und zumal mit dem bisher noch unbekanntem Metaanisidin,



mit dem sie vermuthlich identisch sein wird, zu vergleichen. Zu diesem Zwecke stellte ich das

Metaanisidin

aus Metanitranisol mittelst Zinn und Salzsäure dar. Dasselbe bildet ein bei 251° [corr.] siedendes Oel, dessen Analyse ergab:

Berechnet	Gefunden
für $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OCH}_3 \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$	
N 11.38	11.20 pCt.

Sein salzsaures Salz krystallisirt gut und ergab:

	Berechnet	Gefunden
Cl	22.25	22.43 pCt.

Die Base aus dem Bromnitranisol bereite ich jetzt in grösserer Menge, um sie mit dem Metaanisidin zu vergleichen.

Nach dem Mitgetheilten wird nicht nur das gebromte Metanitrophenol, sondern auch sein Anisol durch Zinn und Salzsäure mit äusserster Leichtigkeit entbromt. Welches die Ursache dieser abnormen Erscheinung sei, vermag ich nicht anzugeben. Keinesfalls kann sie (in der Stellung gesucht werden, welche die Nitrogruppe und das Brom zu einander einnehmen, da ja bekanntlich alle 3 Bromnitrobenzole durch Zinn und Salzsäure glatt und ohne Entbromung in die entsprechenden Bromaniline verwandelt werden.

Salze des Monobrommetanitrophenols.

Das Kalisalz wurde gewonnen durch Auflösen der berechneten Menge Monobrommetanitrophenol in Kalilauge. Durch Umkrystallisation aus Alkohol wurde es gereinigt. Es ist von feurig rother Farbe und verliert über Schwefelsäure sein Krystallwasser unter gleichzeitigem Braunwerden. Lässt man das wasserfreie Salz längere Zeit an der Luft stehen, so wird es durch Wasseraufnahme wieder roth.

Die Analyse führt zu der Formel: $C_6H_3 \cdot Br \cdot NO_2 \cdot OK + 2H_2O$.

	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	12.9	12.87 pCt.
K	14.03	13.54 »

Das Natriumsalz wurde wie das Kaliumsalz gewonnen. Seine Zusammensetzung ist: $C_6H_3 \cdot Br \cdot NO_2 \cdot ONa + H_2O$.

	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	7.38	7.71 pCt.
Na	9.42	9.90 »

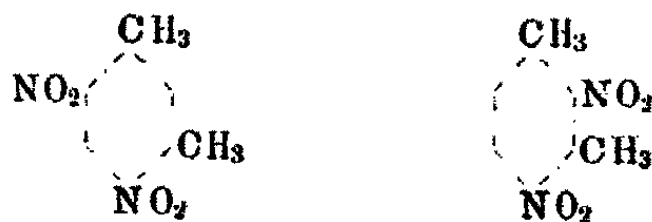
Das Natriumsalz ist gelbroth und verändert die Farbe beim Verlust des Krystallwassers nicht.

Beide Salze sind in Wasser und Alkohol löslich.

Da nach dem Mitgetheilten das ursprünglich ins Auge gefasste Ziel auf dem von mir eingeschlagenen Wege nicht zu erreichen war, so versuchte ich auf eine andere Art zu einem substituirten Meta-dioxybenzol zu gelangen, welches den besprochenen Anforderungen genügt.

Als Ausgangsmaterial wählte ich, auf Anrathen des Hrn. Dr. E. Knecht, das Dinitrometaxylol. Zwar ist dessen Constitution nicht ganz sicher festgestellt, aber man nimmt aus guten Gründen

an [vergl. Beilstein, Organ. Chemie, p. 953], dass dasselbe die eine oder andere der beiden Formeln habe:



Demnach wäre auf jeden Fall der zu den beiden Nitrogruppen in Metastellung befindliche Platz noch unsubstituiert, und man muss, wenn man beide Nitrogruppen durch Hydroxyle ersetzt, zu einem dimethylirten Resorcin gelangen, welches den von Knecht aufgestellten Bedingungen der Fluoresceinbildung genügt.

Ich stellte mir nach der Vorschrift von Jacobsen aus rohem Xylol reines Metaxylol dar. Dieses nitrierte ich nach Fittig's Verfahren zu Dinitrometaxylol und führte letzteres mittelst Schwefelammonium in Nitroxylidin über. Durch Diazotirung des letzteren gelangte ich zu einer neuen Verbindung, über die ich mir schon heute eine kurze Mittheilung erlauben möchte.

Nitroxylenol.

8 g Nitroxylidin wurden in verdünnter Schwefelsäure gelöst, welche 80 g Säure enthielt, die Flüssigkeit auf 800 ccm verdünnt und unter guter Kühlung mit Eis und Kochsalz und beständigem Umrühren die berechnete Menge Natriumnitrit zugefügt. Das Ganze wurde dann am Rückflusskühler 3 Stunden gekocht. Nahe der Siedetemperatur entwich reichlich Stickstoff. Nachdem die Gasentwicklung beendet, wurde die Flüssigkeit zur Entfernung entstandenen Harzes, von dem aber nur 0.5 g gebildet war, filtrirt. Aus der erkalteten Lösung schieden sich gelbe Krystalle ab. Diese wurden abfiltrirt, dann die Lösung noch einmal mit Aether ausgezogen und der Aether abdestillirt. Es schieden sich aus der ätherischen Lösung gelbe Krystallknollen ab. Letztere und die aus der wässrigen Lösung gewonnenen Nadeln wurden aus kochender Salzsäure umkrystallisirt.

Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
für $C_6H_2 \cdot NO_2 \cdot OH \cdot (CH_3)_2$		
N	8.39	8.57 pCt.
C	57.47	57.35 »
N	5.39	5.77 »

Das Nitroxylenol hat einen Schmelzpunkt von 95° C. Es löst sich in Natronlauge mit gelber Farbe und wird aus der Lösung durch Schwefelsäure wieder ausgefällt. Ich habe dasselbe bereits in Amidoxylenol übergeführt, und hoffe, dies in Dioxyxylol verwandeln zu können, um es in der angedeuteten Richtung weiter zu untersuchen.

Zürich, Laboratorium des Hrn. Prof. V. Meyer.

116. Werner Kelbe: Ueber die Verdrängung der Sulfogruppe durch Chlor.

[Aus dem chemischen Laboratorium des Politechnikums zu Karlsruhe.]

(Eingegangen am 13. März.)

Als ich vor einiger Zeit gezeigt hatte, dass aus der *m*-Isocymolsulfosäure die Sulfogruppe sich mit Leichtigkeit durch Brom verdrängen lasse, so leicht, dass sich diese Reaktion zur Darstellung zweier isomerer Bromcymole anwenden lässt, lag Nichts näher, als die gleiche Reaktion auch mit Chlor zu versuchen.

Wie vorauszusehen war, wirkte Chlor ganz dem Brom ähnlich, nur energischer auf die Cymolsulfosäure ein.

In die wässrige Lösung der Cymolsulfosäure, die sich in einer dickwandigen, mit einem Glasstöpsel verschliessbaren Flasche befand, wurde unter Abkühlung mit Eis Chlor eingeleitet, bis sich ziemlich beträchtliche Mengen von Chlorhydrat abgeschieden hatten. Die Flasche wurde nun fest verschlossen, und im Wasserbade auf 40° C. erwärmt. Das Chlorhydrat verschwand, und nach kurzer Zeit schon trübte sich die Flüssigkeit milchig, infolge von Ausscheidung kleiner Oeltröpfchen, die sehr bald zu grossen Tropfen am Boden zusammenflossen.

Nachdem die grüne Farbe des Chlors verschwunden war, wurde die Flasche abgekühlt, und geöffnet; das Chlor war völlig verschwunden, dagegen entströmte der Flasche ein angenehmer an Fenchel erinnernder Geruch.

Die Oeltropfen erstarrten über Nacht zu krystallinischen Massen, die reichlich mit einem Oel durchtränkt waren. Durch Absaugen wurden die Krystalle von einem gelben Oel getrennt, und in wenig siedendem Weingeist gelöst. Sie schieden sich beim Erkalten in schönen laugen Nadeln wieder ab. Dieselben schmolzen bei 158.5° C., und sublimirten leicht.

Diese Nadeln sind gegen chemische Einwirkungen ausserordentlich widerstandsfähig, deshalb ist es mir auch noch nicht gelungen, eine Analyse davon zu machen. Beim Glühen mit Kalk sowohl, als auch mit Bleichromat sublimirten wesentliche Mengen unzersetzt aus den Röhren heraus. Nach tagelangem Erhitzen mit rauchender Salpetersäure auf 150°, erwies sich ein grosser Theil immer noch unverändert. Als die Röhren deshalb auf 180—190° erhitzt wurden, zeigte sich, dass auch dann nach einigen Tagen immer noch unzersetztes Chlorcymol vorhanden war, bei längerem Erhitzen aber zersprangen die Röhren. Beispielsweise wurden 0.7532 g mit rauchender Salpetersäure und Silbernitrat mehre Tage lang auf 180° erhitzt. Es hatten sich 1.1464 g Chlorsilber gebildet. Das noch unzersetzt gebliebene Chlor-

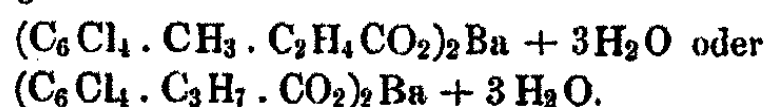
cymol war mit abfiltrirt und dem Chlorsilber mittelst Alkohol entzogen. Nach Verjagen des Alkohols hinterblieben 0.2406 g Chlorcymol. Das Chlorsilber stammte also von nur 0.5126 g Chlorcymol. Daraus ergibt sich ein Chlorgehalt von 55.3 pCt. Für $C_6Cl_4 \cdot CH_3 \cdot C_3H_7$ berechnen sich 52.2 pCt. Auf Genauigkeit soll diese Analyse selbstverständlich keinen Anspruch machen.

Weder Chromsäuremischung, noch verdünnte, noch concentrirte Salpetersäure, noch Kaliumpermanganatlösung verändern das Chlorcymol in irgend einer Weise. In Eisessig gelöst und mit Chromsäureanhydrid erwärmt wird es dagegen völlig verbrannt.

Auf heisser rauchender Schwefelsäure schmilzt es, färbt die Schwefelsäure blau, löst sich aber nicht, und erstarrt beim Erkalten unverändert wieder.

Auch von Brom wird es bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen, erst wenn es geschmolzen und auf 150° erhitzt wird, liefert es mit Brom ein dickes zähes Oel, welches in der Kälte harzartig erstarrt. Der ätherischen Lösung derselben wurde durch Natronlauge der Bromwasserstoff entzogen, der Aether dann abdestillirt, der Rückstand in Alkohol gelöst, und mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumacetat gemischt. Unter freiwilliger Erwärmung fand eine reichliche Ausscheidung von Bromkalium statt. Aus der filtrirten und mit Wasser verdünnten Lösung schied sich eine harzartige Masse aus, welche sich nach dem Behandeln mit alkoholischer Kalilauge erst bei 150° von verdünnter Salpetersäure oxydiren liess, und dann sich grösstentheils in Barytwasser löste.

Aus dieser Lösung wurde nach Entfernung des überschüssigen Baryts beim Eindampfen ein gut krystallisirendes Salz erhalten, welches 16.54 pCt. Baryum enthält. Dieser Baryumgehalt passt annähernd für die Verbindungen:



Für diese berechnen sich 16.01 pCt. Baryum.

Danach kann man annehmen, dass das in Frage stehende Chlorcymol ein Tetrachlorcymol $C_6Cl_4 \cdot \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C_3H_7 \end{matrix}$ ist. Zu der gleichen Annahme führt auch die Untersuchung der gleichzeitig entstehenden Chlorcymolsulfosäure.

Die vom Chlorcymol abgegossene Lösung theilté sich mit Aether geschüttelt in drei Schichten. Die obere war Aether, der noch etwas Chlorcymol enthielt, die untere enthielt Schwefelsäure, Bromwasserstoff und etwas Aether, die mittlere dagegen war eine concentrirte Lösung der Chlorcymolsulfosäure. Die letztere liefert mit Natriumcarbonat neutralisirt (Baryumcarbonat eignet sich nicht, weil das Baryumsalz

zu schwer löslich ist), ein gut in Blättchen krystallisirendes Natriumsalz. 1.588 g desselben lieferten 0.314 g Natriumsulfat.

Ber. für $\text{C}_6\text{Cl}_3\text{---}\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{C}_3\text{H}_7 \\ \text{SO}_2\text{ONa} \end{array}$	Gefunden
Na 6.77	6.63 pCt.

Demnach ist die Verbindung das Natriumsalz der Trichlorcymolsulfosäure.

Nimmt man an, dass das obige Chloreymol entstanden ist durch Verdrängung der Sulfogruppe durch Chlor, so erklärt sich auch die Zusammensetzung desselben.

Die Lösung des trichloreymolsulfosauren Natriums in Wasser liefert bei etwa 50—70° mit Brom behandelt ein aus Alkohol in schönen langen Nadeln krystallisirendes Bromderivat, das bei 65° schmilzt.

Seiner Bildungsweise nach ist es voraussichtlich Bromtrichlorcymol $\text{C}_6\text{Cl}_3\text{Br---}\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{array}$.

Karlsruhe, März 1883.

117. Werner Kelbe: Ueber die oxydirende Einwirkung der verdünnten Salpetersäure auf das *m*-Isobutyltoluol.

[Aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Karlsruhe.]

Im Allgemeinen nimmt man an, dass die Wirkung der verdünnten Salpetersäure auf die Homologen des Benzols so verläuft, dass wenn mehrere Seitenketten vorhanden sind, immer nur eine und zwar die längere zuerst oxydirt wird. In den so entstehenden einbasischen Säuren ist von allen Kohlenstoffatomen der oxydirten Seitenkette nur das übrig geblieben, welches unmittelbar mit dem Benzolkern verknüpft war, die Seitenkette ist, mag sie so lang sein, wie sie will, in die Carboxylgruppe umgewandelt. Die Umwandlung einer endständigen Methylgruppe einer Seitenkette gelingt nicht.

Von dieser Regel sind bis jetzt nur zwei Ausnahmen beobachtet, nämlich die Oxydation eines Chloreymols (aus Thymol mittelst Phosphorchlorid) zu *o*-Chlor-*p*-Methylhydrozimmtsäure¹⁾ und die Oxydation des Dibrom-*p*-Cymols zu einer Säure von der Zusammensetzung entweder:

$\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2\text{COOH}$ oder $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2 \cdot \text{CH}_2\text{---CH}_2\text{---COOH}$ ²⁾.
Diese letztere Oxydation wurde mit Chromsäure ausgeführt.

¹⁾ Gerichten. Diese Berichte XI, 365.

²⁾ Claus und Wimmel. Diese Berichte XIII, 903.

Es kann sein, dass hier die neben den Seitenketten vorhandenen Halogene, die Seitenketten vor völliger Oxydation geschützt haben.

Auch scheint die Oxydation des in der vorstehenden Mittheilung beschriebenen Tetrachloreymols eine Ausnahme von der Regel zu sein, doch muss eine eingehendere Untersuchung hierüber noch näheren Aufschluss geben.

Jüngst habe ich in Gemeinschaft mit Herrn Albert Baur in der Harzessenz zwei Butyltoluole aufgefunden und näher untersucht. Die Resultate dieser Untersuchung sollen an anderer Stelle veröffentlicht werden. Eines von diesen Resultaten aber möchte ich schon jetzt hervorheben und der Oeffentlichkeit übergeben, weil es einen ungemein interessanten Aufschluss giebt über die oxydirende Wirkung der verdünnten Salpetersäure.

Eines von den beiden Butyltoluolen ist das *m*-Isobutyltoluol



Dieser Kohlenwasserstoff wird durch Chromsäuremischung in Isophtalsäure verwandelt, dagegen von verdünnter Salpetersäure nicht in *m*-Toluylsäure, sondern in eine Säure, die noch die gleiche Anzahl von Kohlenstoffatomen im Molekül enthält, wie der Kohlenwasserstoff selbst.

0.155 g dieser Säure lieferten 0.422 g Kohlensäure und 0.1105 g Wasser.

		Berechnet		
		für $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{COOH} \end{array}$	für $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}_3\text{H}_5 \end{array} \text{---} \text{COOH}$	Gefunden
C	70.5		74.15	74.19 pCt.
H	5.88		7.86	7.9 »

Die Säure kann danach aufgefasst werden entweder als *m*-Isobutylbenzoësäure $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{---} \text{CH} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad (1)$, oder als *m*-Tolylisobuttersäure $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{---} \text{CH} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{COOH} \end{array} \quad (3)$

die letzte Auffassung scheint mir mehr Wahrscheinlichkeit für sich zu haben.

Die Säure krystallisirt aus Petroläther in schönen Nadeln, die bei 91—92° C. schmelzen. Ihre Lösung in Ammoniak lieferte, nachdem das überschüssige Ammoniak vertrieben war, mit Silbernitrat einen weissen, in Wasser sehr schwer löslichen Niederschlag.

0.1865 g des bei 120° getrockneten Niederschlages hinterliessen beim Glühen 0.0705 g Silber.

Ber. für $C_{11}H_{13}O_2Ag$	Gefunden
Ag 37.89	37.8 pCt.

Ich beabsichtige die neue Säure näher zu untersuchen, und will auch versuchen, einige Homologe derselben mittelst verdünnter Salpetersäure darzustellen.

Karlsruhe, März 1883.

118. **Werner Kelbe: Ueber Krystallform und Zusammensetzung des *p*-toluolsulfosauren Baryums.**

[Aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Karlsruhe.]

Mit der Darstellung grösserer Mengen *p*-toluolsulfosauren Baryums beschäftigt, machte ich vor Kurzem die Beobachtung, dass aus den concentrirten, heissen Lösungen desselben sich anfangs ein Salz in Form schöner, grosser Blätter abschied, während die übrigbleibende Lösung nach völligem Erkalten zu einem Brei feiner, langer Nadeln gestand. Ich hielt diese Salze für Verbindungen zweier isomerer Sulfosäuren und suchte sie zu trennen, indem ich die Lösung in grossen Wasserbädern nur bis auf 30° abkühlen liess. Die bis dahin entstandenen Krystalle waren nur Blätter. Nun wurde die überstehende Lösung möglichst rasch und vollständig von den Krystallen getrennt und abgekühlt. Hier entstanden nur Nadeln. Als ich nun versuchte, jede einzelne Krystallform für sich durch weiteres Umkrystallisiren zu reinigen, wiederholte sich dieselbe Erscheinung.

Die Lösung der Blätter lieferte wieder zuerst Blätter und bei völligem Erkalten Nadeln, und genau ebenso verhielten sich auch die Nadeln.

Es schien mir nun, als seien beide Verbindungen Baryumsalze einer und derselben Sulfosäure, die nur bei verschiedenen Temperaturen mit verschiedenen Krystallformen und verschiedener Zusammensetzung krystallisiren.

Wie schon erwähnt, entstehen über 30° C. nur Blätter.

5.811 g dieser Blätter verloren, bei 150° C. getrocknet, 0.005 g an Gewicht.

Ber. für $(C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH_3 \\ SO_3 \end{smallmatrix})_2Ba + H_2O$	Gefunden
H ₂ O 3.6	0.086 pCt.

Danach sind die Blätter wasserfrei.

Weiter hinterliessen 0.852 g, mit Schwefelsäure abgeraucht, 0.414 g Baryumsulfat.

Ber. für $(C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH_3 \\ SO_3 \end{smallmatrix})_2Ba$	Gefunden
Ba 28.60	28.57 pCt.

Wenn man eine bei etwa 30° gesättigte Lösung der Blätter bei gewöhnlicher Temperatur krystallisiren lässt, so entstehen nur Nadeln.

6.877 g der lufttrockenen Nadeln verloren bei 140° C. 0.721 g Wasser.

Ber. für $(\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{CH}_3)_2\text{Ba} + 3\text{H}_2\text{O}$	Gefunden
H ₂ O 10.13	10.48 pCt.

1.630 g des getrockneten Salzes = 1.8209 g des wasserhaltigen lieferten, wie oben behandelt, 0.794 g Baryumsulfat.

Ber. für $(\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{CH}_3)_2\text{Ba} + 3\text{H}_2\text{O}$	Gefunden
Ba 25.70	25.63 pCt.

Das *p*-toluolsulfosaure Baryum krystallisirt demnach bei Temperaturen oberhalb 30° in wasserfreien Blättern, bei Temperaturen unter 30° in Nadeln mit 3 Mol. Krystallwasser.

Karlsruhe, März 1883.

119. R. Anschütz: Einwirkung von Bromaluminium auf symmetrisches Dibromäthylen und Benzol.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 14. März.)

Demole hat vor einiger Zeit beobachtet, dass unter dem Einfluss von Chloraluminium auf Benzol und bei 87—92° siedendes Dibromäthylen das unsymmetrische Diphenyläthylen entsteht. Berücksichtigt man, dass nach Kekulé und Hugo Schrötter Bromaluminium das Propylbromid in Isopropylbromid umzuwandeln vermag, so konnte die von Demole durchgeführte Reaktion nicht so ohne weiteres als Beweis für die Constitution des Dibromäthylens angezogen werden. Es war entweder direkt zu zeigen, dass eine Umwandlung der Dibromäthylene unter dem Einfluss des Aluminiumbromides nicht eintritt, oder es war zu versuchen aus dem bei 110—111° siedenden Dibromäthylen das Stilben zu erhalten.

Trotzdem ich den Versuch mehrmals wiederholte, gelang es mir nicht unter den Reaktionsprodukten von Bromaluminium auf Acetylen-dibromid und Benzol das Stilben aufzufinden, wohl aber bildet sich dessen Reductionsprodukt, das Dibenzyl, in nicht unbeträchtlicher Menge, was schliesslich ebenso beweisend für die symmetrische Struktur des bei 110—111° siedenden Dibromäthylens ist, als es die Bildung von Stilben gewesen wäre.

Als Nebenprodukt fanden sich geringe Mengen eines in Alkohol schwer löslichen Körpers, der sich bei genauerer Untersuchung als Anthracen erwies. Die Bildung des letzteren Kohlenwasserstoffes erschien mir bis vor kurzem schwer verständlich. Die in der nachfolgenden Notiz mitgetheilte Beobachtung lässt vermuthen, dass das Anthracen intermediär gebildetem Acetylentetrabromid seine Entstehung verdanken dürfte.

Bonn, 10. März.

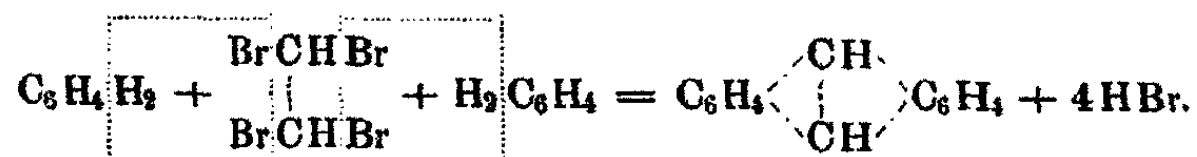
120. R. Anschütz und F. Eltzbacher: Eine neue Synthese des Anthracens.

(Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 14. März.)

Nach den Erfahrungen über die Aluminiumchloridsynthesen erschien es wahrscheinlich, dass bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf die beiden isomeren Tetrabromäthane in Benzollösung sich die beiden isomeren Tetraphenyläthane bilden würden. Die vorliegenden Angaben über Tetraphenyläthane verschiedener Abkunft lassen nicht mit Sicherheit erkennen, ob bei allen Reaktionen dasselbe, was schwer verständlich wäre, oder zwei verschiedene Tetraphenyläthane erhalten würden. In der Absicht, diese Unklarheit womöglich zu beseitigen, unternahmen wir zunächst das Studium der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf in Benzol gelöstes Acetylentetrabromid.

Aus dem Reaktionsprodukt lässt sich mit Leichtigkeit ein in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer löslicher Kohlenwasserstoff isoliren, der sich statt des erwarteten, symmetrischen Tetraphenyläthans als Anthracen erwies. Will man sich die Entstehung des Anthracens durch eine Gleichung versinnlichen, so könnte man etwa folgendes Reaktionsschema geben:



Vorausgesetzt, dass diese Interpretation der Reaktion zutreffend ist, so wäre die Synthese des Anthracens aus Acetylentetrabromid und Benzol unter dem Einfluss des Aluminiumchlorids in zweifacher Hinsicht bemerkenswerth. Einmal wäre durch diese Anthracensynthese — die unserer Ansicht nach in dieser Beziehung nichts beweisenden Pyrosynthesen ausgenommen — der erste experimentelle Beweis für die fast allgemein gemachte Annahme erbracht, dass die beiden mittel-

ständigen Kohlenstoffatome im Anthracen unter einander verbunden sind. Dann wäre es wohl die erste Aluminiumchloridreaktion, bei der sich ein Benzolmolekül unter Austritt von zwei Wasserstoffatomen an einen Kohlenwasserstoffrest anlagert.

Die Untersuchung der in dieser Mittheilung angedeuteten Reaktionen setzen wir fort.

Bonn, 10. März.

121. **A. Reuter: Zur Einwirkung von Chlorzink auf Campher.**

(Eingegangen am 13. März.)

Bei der Darstellung von Cymol hatte ich Gelegenheit die von Fittig, Köbrig und Jilke (Ann. Chem. Pharm. 145 pag. 129) veröffentlichte Arbeit über Einwirkung von Chlorzink auf Campher zu wiederholen und lasse die leider nicht zum Abschluss gelangten Resultate hier folgen:

Versuche, die sehr complicirte Reaktion durch Mässigung der Temperatur vielleicht bis zur glatten Entstehung von Cymol zu vereinfachen, blieben resultatlos. Chlorzink machte im Druckkessel bei im Oelbade bequem zu erreichenden Temperaturen nach langer Einwirkung Campher wohl flüssig, Cymol entstand aber nicht.

Das Material zu der folgenden Untersuchung stellte ich schliesslich genau nach dem auch von Fittig eingehaltenen Verfahren her. Circa 6 L Rohdestillat hatten genau die von Fittig beschriebenen Eigenschaften. Eine veränderte Behandlung desselben erwies sich jedoch als zweckmässig.

Das ganze Destillat wurde mit etwa $\frac{1}{2}$ L concentrirter Natronlauge geschüttelt. Die Menge reichte eben aus, denn nur sehr wenig farblose Lauge schied sich als dritte Schicht unter dem entstandenen Rohphenolnatron ab. Das Letztere, 1700 ccm, ward dann vom überstehenden Oel getrennt und mit Wasser verdünnt. Die hierbei sich abscheidenden campherhaltigen Oele (500 ccm) werden weiter unten abgehandelt werden. Nach wiederholtem Fällen aus verdünnter alkalischer Lösung resultirte ein rein nach Phenol riechendes Produkt, dessen alkalische Lösung nicht mehr durch Wasser getrübt wurde, und das zwischen 190 und 245° von 5 zu 5 Grad in ziemlich gleich grossen Fraktionen destillirte. Die bis 205° übergegangenen Portionen erstarrten bald in der Winterkälte und durch Absaugen und Umschmelzen liessen sich circa 15 g auf den Schmelzpunkt 20° bringen.

Eine mit einem Theile vorgenommene Kalischmelze gab schlechte Ausbeute an Salicylsäure. Eine Methylierung des Restes jedoch mit

nachfolgender Oxydation durch übermangansaures Kali in alkalischer Lösung gab ausschliesslich reine Methylsalicylsäure die noch mit Jodwasserstoff bei 130° in Salicylsäure übergeführt wurde. Die vom festen Orthokresol getrennten Phenole enthielten neben Orthokresol und höher siedenden Phenolen keine Carbonsäure (Rommier Ann. Chem. Pharm. 152, pag. 125) und kein Para- und Metakresol. Die Fraktionen 215—220° und 240—245° zeigten bei starker Abkühlung geringe Krystallisationen. Doch war deren Menge zur Untersuchung unzureichend. Eine Methylierung und nachfolgende Oxydation, die sich bei den Kresolen bewährt, ist für die höheren Phenole aussichtslos, da eine Oxytoluylsäure keine Entscheidung über das Vorhandensein von Xylenol oder Carvacrol zulässt. Ein Ueberführen der Phenole in Sulfonsäuren ist wegen der vielen Isomeren aussichtslos. Am meisten Aussicht auf Erfolg hat die so glatt verlaufende Ueberführung der Phenole in die entsprechenden Glycolsäuren mit Chloressigsäure, wie sie gleichmässig von Giacosa (Diese Berichte XII, 1472) und Fritsche (Dissert. Leipzig, 1879) und Saarbach (Journ. f. pr. Chem., N. F. 21, pag. 151) angewandt; die Vorversuche gaben schön krystallisirende Verbindungen, aber da ein Regeneriren der Phenole nicht gelingt, ist es wünschenswerth reine Präparate zum Vergleich zu haben, die standen mir aber nicht zu Gebote.

Das mit Lauge behandelte, gewaschene und getrocknete Rohdestillat ward nunmehr unter starker Abkühlung mit concentrirter Schwefelsäure behandelt. Das Volumen derselben vergrösserte sich bedeutend. Die darauf vom überstehenden Oel getrennte Schwefelsäure ward in Wasser gegossen; es schied sich aus der verdünnten Schwefelsäure, die Nichts erhebliches zurückhielt, eine grosse Menge eines halbflüssigen Oeles ab, welche sich mit den aus Phenolnatrium auf Wasserzusatz abscheidenden als identisch erwies. Zu bemerken ist noch, dass nur die concentrirte Phenolnatrium-Lösung als Lösungsmittel für diese Oele anzusehen ist, denn reine concentrirte Natronlauge löse dieselben nicht wieder auf, wohl aber kalte concentrirte Schwefelsäure.

In diesem Theile des Rohdestillates ist fast die ganze Menge des unangegriffen gebliebenen Camphers zu finden. Derselbe begann wenig unter 200° zu sieden, $\frac{2}{3}$ des ganzen in Rede stehenden Theiles ging zwischen 200 und 210° über, beim letzten Drittel stieg der Siedepunkt gleichmässig bis 240°, es verlor sich dabei der Camphergeruch und der allgemeine Phorongeruch des Rohdestillates kam zum Vorschein.

Schwanert (Ann. Chem. Pharm. 123, 298) hat durch Behandeln des Camphers mit heisser concentrirter Schwefelsäure ein Rohdestillat des Camphrens erhalten. Es stimmt in der Beschreibung mit dem von mir erhaltenen Destillat vollständig überein, und es ist mir auch nicht unwahrscheinlich, dass Chlorzink theilweise wie heisse Schwefelsäure auf Campher gewirkt hat, doch ist die Beschreibung des

Camphers auch nach Kachler's Untersuchung (Ann. Chem. Pharm. 164, p. 79) zu unbestimmt, um sichere Schlüsse machen zu können.

Das nunmehr vom grössten Theil des Camphers und der Phenole befreite Destillat wurde andauernd mit Natrium behandelt, und schliesslich mehrmals über Natrium destillirt, bis dasselbe blank blieb. Die Destillation begann noch immer unter 80°. Die Temperatur stieg schnell bis 150°. Von 160—190° ging die Hauptportion über. Bei 195° war die Destillation beendet, ohne nennenswerthen Rückstand. Die Oele wurden äusserst sorgfältig über Natrium fraktionirt, sie werden aber wohl bis 170° ausser Anderem noch erhebliche Mengen ungesättigter Kohlenwasserstoffe enthalten haben, denn bei der Behandlung mit Schwefelsäure gaben alle Fraktionen unter dieser Temperatur dickliche braune Massen, die ein direktes Krystallisiren der betreffenden Sulfonsäuren verhinderten. Ein grosser Theil dieser Fraktionen löste sich überhaupt nur wenig in Schwefelsäure. Die zähflüssigen sauren Lösungen mussten durch die Baryum- und Natriumsalze gereinigt werden und gaben trotzdem als weisse Salze im zugeschmolzenen Glasrohr (in der Kälte schon Färbung) bei 200° neben den aromatischen Kohlenwasserstoffen noch bedeutende kohlige Ausscheidungen. Von diesen wurden sie befreit und begannen nun über Natrium überhaupt erst bei 108° zu sieden. In diesen so gereinigten Kohlenwasserstoffen ist es mir nicht gelungen Benzol, wie schon der Siedepunkt wahrscheinlich macht, andererseits aber auch nicht irgend eins von den Xylole nachzuweisen. In den einzelnen Fraktionen fand ich nur in wechselnden Mengen Toluol und Pseudocumol. Alle Oxydations- und Nitirungsversuche haben kein Xylderivat gegeben. Die gerade bei 140° siedende Fraktion gab mehrere Gramm eines bei 176° schmelzenden Nitroproduktes, es sah rein aus, aber ein einmaliges Umkrystallisiren erhöhte den Schmelzpunkt auf 184°. Auch ein Theil vom Siedepunkt 110°—115° lieferte etwas von dem leicht zu isolirenden Trinitropseudocumol, während dasselbe Oel bei einem Oxydationsversuche ausschliesslich Benzoësäure neben geringen Mengen anders schmelzender Säuren (Xylyl- und Paraxylylsäure) lieferte, die nicht zu trennen waren.

Die oben erwähnten Dunkelfärbungen der Sulfonsäuren zeigten sich auch noch in der sorgfältig fraktionirten Pseudocumolportion und auch, wenngleich bedeutend schwächer, beim Cymol. Nach 180° verschwand dieselbe fast ganz.

Bei der Fraktion 160—170° liess sich leicht durch das Fehlen der Sulfamide und Nitroprodukte die Abwesenheit des Mesitylens nachweisen und ebenso das Vorwiegen von Cymol in dem zwischen 175—180° übergegangenen Destillat.

Bei weitem am meisten Interesse bot die Untersuchung des ganz erheblichen zwischen 180—195° übergegangenen Destillates, welches sich ganz klar in Schwefelsäure löste.

Für Hrn. stud. chem. Ackermann, der mir bei der Herstellung des Rohdestillates sehr wesentliche Dienste leistete, möchte ich die weitere Ausführung der folgenden Untersuchung reserviren. Ihm stehen auch Notizen zur Verfügung, welche ich hier nicht verwenden konnte.

Die mir zu Gebote stehenden beiden Fraktionen 180—185° und 185—195° (die letzten 3 Grade lieferten nur wenig Destillat) unterscheiden sich in ihrer Zusammensetzung nur quantitativ. Ich kann dieselben hier gemeinschaftlich behandeln.

Versetzt man die schwach gelblich gefärbte schwefelsaure Lösung am Besten mit Eisstückchen in geeigneter Menge, so trennt sich die Flüssigkeit wegen ihres Gehaltes an flüssigen Sulfonsäuren zunächst in 2 Schichten. Bald jedoch beginnt eine lebhafte Krystallisation in beiden Schichten. Es bilden sich trikline Flächenreihen, welche sich, vom flüssig bleibenden Theile getrennt, leicht umkrystallisiren lassen. Jeder Tropfen Schwefelsäure zu einer auch ziemlich verdünnten wässerigen Lösung der Säure, bewirkt eine lebhafte Krystallisation.

Diese Sulfonsäure des α -Laurols giebt sofort ein in schönen langen Nadeln krystallisirendes Sulfamid von Schmelzpunkt 127°. Mit kohlen-saurem Baryt behandelt, liefert sie ein in langgestreckten farblosen Sechsecken krystallisirendes Baryumsalz, welches mit 5 Molekülen Wasser krystallisirt.

Das Natriumsalz, grosse durchsichtige Blätter, ohne sichtbare Kanten, giebt mit Salzsäure im zugeschmolzenen Glasrohr auf 200° erhitzt ganz glatt einen Kohlenwasserstoff α -Laurol, welcher vom ersten bis letzten Tropfen zwischen 190 und 191° destillirte. Die Analyse ergab C = 88.76, H = 11.00, ber. für $C_{11}H_{18}$: C = 89.19, H = 10.81.

Durch Salpetersäure 1:3 wird er leicht angegriffen und liefert reine Paraxylylsäure. Seine Bromderivate, noch nicht genauer getrennt, krystallisiren alle gut.

Sättigt man nun die von der krystallisirten Sulfonsäure abgetrennten Mutterlaugen mit chemisch reinem kohlen-sauren Baryt, so erhält man ein Salzgemisch, aus dem sich ein ganz schwerlösliches und ein gummiartig eintrocknendes ungemein leicht isoliren lassen. Das leichtlösliche wiegt bei weitem vor.

Das schwerlösliche Salz (100 ccm Wasser enthielten 0.788 g) scheidet sich in wasserfreien mattweissen Warzen aus. Eine Baryumbestimmung gab 23.5 pCt. Baryum, berechnet für laurolsulfonsaures Baryum 23.2 pCt. Da mir der Kohlenwasserstoff durch Springen der zugeschmolzenen Glasröhren zu Grunde ging, muss es vorläufig unent-

schieden bleiben, ob das Salz dem α -Laurool angehörte oder dem aus dem folgenden Salz isolirten β -Laurool.

Scheidet man aus dem oben erwähnten Salzgemisch alle krystallisirbaren Baryumsalze ab, so bleibt mindestens $\frac{1}{3}$ des ganzen Salzgemenges gummiartig zurück. Dasselbe liefert ein ebenfalls unkrySTALLISIRBARES Natronsalz.

Durch Schwefelsäure scheidet sich aus der wässerigen Lösung des Natronsalzes die Sulfonsäure, natürlich auf der verdünnten Schwefelsäure ab; zur Krystallisation war sie nicht zu bringen. Das Sulfamid wird erst nach wochenlangen Stehen fest, sein Schmelzpunkt ist noch nicht fest bestimmt. Durch Salzsäure bei 200° wird aus der Säure ein Kohlenwasserstoff abgeschieden, der zwischen 184 und 186° überging und bei der Oxydation unter gleichen Bedingungen wie das α -Laurool eine Säure lieferte, welche schon bei 126° schmolz, also Xylylsäure war. Wenn mir nun die Elementaranalyse zweimal Zahlen lieferte, welche zwischen den übrigens sehr nahe zusammenliegenden Zahlen für Cymol und Laurool liegen; und wenn auch Cymol, welches ebenfalls in dem ursprünglichen Baryumsalzgemisch vorhanden, ein leichtlösliches Bariumsalz in geringer Menge liefern soll — ich habe es beim reinen Cymol nicht getroffen — so trage ich kein Bedenken den vorliegenden Kohlenwasserstoff auf seinen ziemlich constanten Siedepunkt und sein gut krystallisirtes Oxydationsprodukt hin, für ein dem α -Laurool isomeres β -Laurool anzusprechen. Noch im Gegensatz zu α -Laurool habe ich irgend ein krystallisirbares Bromderivat von β -Laurool nicht erhalten können.

Aus dem zwischen beiden eben beschriebenen Salzen liegenden Krystallgemisch konnte ich keine reinen Salze isoliren. Die aus denselben abgesprengten Kohlenwasserstoffe fangen über 180° an zu destilliren.

Zur Zusammensetzung des ursprünglichen rohen Campherdestillates ist noch zu erwähnen, dass metallisches Natrium sich in den durch concentrirte Schwefelsäure und Natronlauge gereinigten und getrockneten Oelen bei Siedehitze noch in bedeutenden Mengen auflöste, so dass ein sofortiges Destilliren aus der Reaktionsmasse nicht wohl thunlich war. Nachdem mit Wasser verdünnt war, hatte das Natrium ausser etwas Campher und Phenol den Oelen noch Verbindungen entzogen, die bis über 300° siedeten, mit denen aber absolut nichts anzufangen war.

Von der warmen Schwefelsäure bei der Sulfonsäuredarstellung der aromatischen Kohlenwasserstoffe blieb noch ein grosser Theil ungelöst. Durch Behandlung mit kalter Salpeterschwefelsäure und nachheriges Destilliren über Natrium konnte ein eigenthümlich riechendes Produkt isolirt werden, welches unter 80° anfang zu sieden. Der Siedepunkt stieg bis auf 171° und zwar so, dass reichlich $\frac{2}{3}$ des ganzen De-

stillates zwischen 160 und 170° übergang. Es sind vielleicht Paraffine. Eine Trennung durch Fraktionieren gelang nicht, wenigstens gestatteten mehrere Elementaranalysen keinen Schluss auf ihre Zusammensetzung. Ein längeres Digeriren der bei 120° siedenden Fraktion mit Salpeterschwefelsäure bewirkte eine theilweise Oxydation. Danach aufgefundene geringe Krystallmengen von Trinitropseudocumol liess mich vermuthen, ich habe Hydryre der aromatischen Kohlenwasserstoffe vor mir. Eine an der Hand der Arbeit von Wreden (Ann. Chem. Pharm. 187, p. 156) daraufhin angestellte Untersuchung förderte keine Thatsachen zu Tage, welche dagegen sprachen; aber bedauerlichst auch keine positive Bestätigung.

Bramow bei Rostock, den 12. März 1883.

122. Willy Böttcher: Ueber eine Umlagerung vermittelt der Anhydroverbindung.

(Vorgetragen in der Sitzung von Herrn Liebermann.)

Mit der vermehrten Auffindung von Umlagerungen geht glücklicherweise die Erkenntniss Hand in Hand, einerseits dass die Umlagerungen grosse Gruppenreaktionen sind, wie beispielsweise der Uebergang der cyansauren Ammoniake in die zugehörigen Harnstoffe oder der Diazoamidoverbindungen in Amidoazoverbindungen, andererseits, dass sie meist das Resultat mehrerer aufeinanderfolgender Reaktionen darstellen, deren Zwischenstadien zufällig nicht zur Erkenntniss kommen, wodurch eben das Endprodukt als Umlagerungsprodukt der Ausgangssubstanz erscheint. In manchen Fällen ist es bereits geglückt die erklärenden Zwischenreaktionen zu fassen und damit die Umlagerung als eine Summe aufeinanderfolgender Reaktionen zu erkennen. Hier sei nur an mehrere derartige Fälle erinnert, welche im hiesigen Laboratorium aufgefunden worden sind. So hat z. B. Liebermann¹⁾ gezeigt, warum das aus *m*-Oxybenzoësäure durch Wasseraustritt entstehende Anthrarufin bei der Wiederspaltung durch Wasserzutritt ohne alle Umlagerung Salicylsäure liefert und Liebermann und Jacobson²⁾ haben dargethan, wie die Umwandlung des β -Naphtochinonanilids zu α -Naphtochinonanilid eine Gruppenreaktion ist, welche durch die Zwischenstufe des Oxy- α -naphtochinons hindurchgeht und sich dann ganz ungezwungen erklärt. Einen ähnlichen Fall, der im Folgenden beschrieben werden soll, habe ich bei Wiederholung eines Theils der Versuche von Hübner über Anhydrobasen beobachtet.

¹⁾ Diese Berichte XII, 1239.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 211, p. 73 ff.

Hübner und Stünkel¹⁾ haben vom *o*-Amidophenol ausgehend durch Benzoylirung das *o*-Benzamidophenolbenzoat, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{NHCOC}_6\text{H}_5 \\ \text{OCOC}_6\text{H}_5 \end{matrix}$, erhalten, welches sie durch Kochen mit Wasser und Bariumcarbonat in *o*-Benzamidophenol, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{NHCOC}_6\text{H}_5 \\ \text{OH} \end{matrix}$, vom Schmelzpunkt 167° überführten. Letzterer Verbindung schreiben sie mit Recht die Formel $C_6H_4 \begin{matrix} \text{NHCOC}_6\text{H}_5 \\ \text{OH} \end{matrix}$ zu, welche das Benzoyl an Stickstoff, nicht an Sauerstoff gebunden annimmt, da diese Verbindung, wie ich gefunden habe, in kaltem Alkali löslich ist, also ein freies Hydroxyl enthält. Mit Zuhülfenahme dieser Eigenschaft lässt sich die Verbindung leicht reinigen, indem man sie aus ihrer alkalischen Lösung durch Säuren ausfällt.

Das Anhydrobenzamidophenol, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{O} \\ \text{N} \end{matrix} \text{C} \cdot C_6H_5$, stellten Hübner

und Stünkel, sowie Ladenburg²⁾, theils aus *o*-Nitrophenolbenzoat durch Reduktion, theils durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf *o*-Amidophenol dar. Ich habe diese Substanz aus *o*-Nitrophenolbenzoat dargestellt. Letztere Verbindung stellte ich indessen später auf einem etwas einfacheren als dem bisher üblichen Wege folgendermaassen dar.

Gleiche Gewichtstheile *o*-Nitrophenol und Benzoesäure werden im Oelbade zusammengeschmolzen; hierauf lässt man etwas mehr als die theoretisch nothwendige Menge Phosphoroxychlorid in kleinen Portionen, aber immer erst dann zufließen, wenn die Salzsäureentwicklung fast aufgehört hat. Die Temperatur der Reaktionsmasse darf dabei nicht viel über 120° steigen, weil sonst Verharzung eintritt. Nach etwa einer Viertelstunde ist die Reaktion beendet. Beim Abkühlen erstarrt die Flüssigkeit zu einer fast farblosen, butterweichen Masse. Diese wird hintereinander mit Wasser und sehr verdünnter Sodalösung gewaschen und schliesslich aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, wobei man das Orthonitrophenolbenzoat sogleich in farblosen Krystallen erhält. 20 g Orthonitrophenol gaben 23 g Benzoat.

Hübner und Stünkel erhielten bei der Reduktion des *o*-Nitrophenolbenzoats mit Zinn und Salzsäure in alkoholischer Lösung eine Zinnverbindung, durch deren Zersetzung mit Schwefelwasserstoff sie das Anhydrobenzamidophenol gewannen. Letzteres krystallisirt in schönen bei 103° schmelzenden Nadeln und ist in Alkalien unlöslich. Das als Zwischenprodukt zu erwartende *o*-Amidophenolbenzoat entsteht nach ihnen nicht und sie erklären deshalb, dass die Verbindung $C_6H_4NH_2(1)OCOC_6H_5(2)$ nicht beständig sei.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 210, p. 384.

²⁾ Diese Berichte IX, 1526.

Bei einem ersten dorartigen Versuch erhielt ich aus der Zinnverbindung in der That genau wie Hübner und Stünkel die Anhydroverbindung; bei der Wiederholung dagegen eine höher schmelzende Substanz. Es gelang mir bald die Bedingungen ausfindig zu machen, unter denen das eine oder andere Produkt erhalten werden kann.

Wird die auf oben beschriebene Weise erhaltene Zinnverbindung in Alkohol gelöst und in der Kälte mit Schwefelwasserstoff zersetzt, so entsteht fast reines Anhydrobenzamidophenol; leitet man dagegen in die heisse alkoholische Lösung Schwefelwasserstoff ein, und bedarf es für die Entfernung des Zinns längerer Zeit, wie es bei Verarbeitung grösserer Mengen der Fall ist, so erhält man einen bei 167° schmelzenden Körper, der ein Molekül Wasser mehr, also die Zusammensetzung $C_{13}H_{11}NO_2$ besitzt; er ist Benzoylamidophenol. Meist bekommt man ein Produkt, das zwischen 130 und 140° schmilzt und ein Gemisch beider Verbindungen darstellt, wovon man sich durch Ausziehen der Anhydrobase mit Petroleumäther, in dem das Benzamidophenol unlöslich ist, überzeugen kann. Dieses Gemisch kann man nun einerseits durch Destillation in die Anhydrobase und andererseits durch Digestion der alkoholischen Lösung mit Salzsäure auf dem Wasserbade in das Benzamidophenol überführen, und die aus der Zinndoppelverbindung durch Schwefelwasserstoff freiwerdende Salzsäure ist es auch, wie die weiteren Versuche zeigen, welche die bei dieser Zersetzung zuerst entstehende Anhydrobase in Benzamidophenol überführt.

Nachdem ich mich von der Reinheit meiner Anhydrobase durch eine Analyse überzeugt hatte, welche ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup N \\ \diagdown O \end{array} C \cdot C_6H_5$
C	79.71	80.00 pCt.
H	4.98	4.61 »

löste ich, um obige Ansicht zu beweisen, 2.5 g der Anhydroverbindung in Alkohol, versetzte mit Salzsäure, und erwärmte zwei Tage lang am Rückflusskühler im Wasserbade. Die zuerst farblose Flüssigkeit färbte sich roth, blieb aber vollkommen klar und beim Erkalten krystallisirte aus ihr etwa 1 g einer Verbindung, deren Schmelzpunkt bei 165° lag, in schwach röthlich gefärbten, glänzenden Blättchen. Aus der schmierigen Mutterlange konnten selbst nach dem Kochen mit Thierkohle nur noch kleine Mengen der Verbindung erhalten werden. Die gewonnenen Blättchen wurden aus Alkohol umkrystallisirt und zeigten bei der Analyse die Zusammensetzung des Benzamidophenols.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup OH \\ \diagdown NHCO \end{array} C_6H_5$
C	73.45	73.24 pCt.
H	5.78	5.16 »

Hierdurch erklären sich nun die Resultate, welche bei der ersten Bearbeitung des Gegenstandes in Hübner's Laboratorium Morse¹⁾ erhielt. Dieser giebt seiner Verbindung die Formel $C_{13}H_{11}O_2N$ und den Schmelzpunkt 103° . Nachdem aber Ladenburg die entstehende Verbindung für eine Anhydroverbindung erklärt und die Formel der bei 103° schmelzenden Verbindung zu $C_{13}H_9NO$ festgestellt, sowie die Formel Morse's als sehr unwahrscheinlich bezeichnet hatte, scheint auch Hübner angenommen zu haben, dass Morse ein Versehen in der Analyse begangen habe, da Hübner, als er und Stünkel gleichfalls die Zusammensetzung $C_{13}H_9NO$ fanden, die abweichende Formel Morse's nicht mehr erwähnt. Offenbar ist Morse aber nur der Irrthum begegnet die Verbindung aus der einen Darstellung analysirt und den Schmelzpunkt aus einer anderen Darstellung angegeben zu haben, ohne dass ihm die Verschiedenheit beider Substanzen auffiel. Ob übrigens die Zinnverbindung der Anhydrobase oder dem Benzamidophenol angehört, ist auch mir zu bestimmen nicht gelungen, da ich dieselbe nicht absolut rein erhielt und die Zusammensetzungs-differenzen sehr kleine sind.

Die Eigenschaften des *o*-Benzamidophenols stimmen mit denen der gleichnamigen Base von Hübner und Stünkel überein. Hinzufügen will ich nur, dass sie in kaltem Alkali vollkommen löslich ist und durch Säuren wieder unverändert ausgefällt wird. Diese Eigenschaften stimmen nur mit einer Verbindung von der Constitution

$C_6H_4 \begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \\ \text{HCO} \end{array} C_6H_5$ und nicht mit der einzig sonst hier in Betracht zu ziehenden $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{OCOC}_6H_5 \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \\ \text{H}_2 \end{array}$ überein.

Die Identität der Hübner'schen und meiner Verbindung erhellt auch noch aus Folgendem. Ich versuchte die Nitrosoverbindung,

$C_6H_4 \begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{N}(\text{NO}) \\ \diagup \\ \text{COC}_6H_5 \end{array}$ aus dem Benzamidophenol dadurch zu erhalten, dass ich in die Lösung desselben in kaltem Eisessig so lange salpetrige Säure einleitete, bis die Flüssigkeit grün gefärbt war. Hierbei schied sich ein Theil der neuen Verbindung in braunen Blättchen am Boden des Gefässes ab; der Rest derselben wurde durch Ausfällen mit Wasser als hellgelber, voluminöser Niederschlag gewonnen. Beim Umkrystallisiren aus Weingeist ergaben sich gelbe Nadeln, die bei $222-223^\circ$ unter Zersetzung schmolzen. Die Verbindung ist eine starke Säure, welche wohl charakterisirte, rothgelb bis dunkelroth gefärbte Salze bildet.

¹⁾ Diese Berichte VII, 1319.

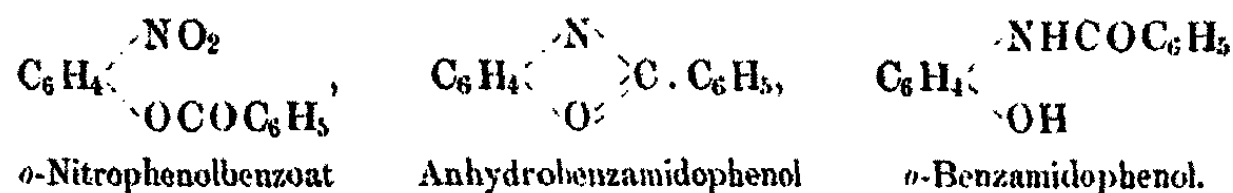
Nach diesen Eigenschaften war die Verbindung als die Benzpikramin-
 säure, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{NHCOC}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ (\text{NO}_2)_2 \end{matrix}$, anzusprechen, welche Hübner aus dem
 Benzamidophenol durch Nitrierung mit Salpetersäure in Eisessiglösung
 erhalten hat und dies bestätigte auch die Analyse.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{NHCOC}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ (\text{NO}_2)_2 \end{matrix}$
N	13.88	13.86 pCt.

Zu ihrer besseren Identificirung wurde sie noch durch Kochen
 mit Wasser und Baryumcarbonat in das Barytsalz übergeführt, für
 welches Hübner 5 Moleküle Wasser angiebt. Erhalten wurden
 scharlachrothe Nadelchen, welche enthalten:

	Gefunden	Ber. für $(C_{13}H_6O_6N_3)_2Ba + 5H_2O$
H ₂ O	10.87	10.83 pCt.
Ba	15.79	16.48 »

Hiernach unterliegt es keinem Zweifel, dass die Verbindung, welche
 aus dem Anhydrobenzamidophenol durch Wasseraufnahme entstanden
 war, Hübner's Benzamidophenol, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{NHCOC}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \end{matrix}$, ist. Be-
 denkt man nun, dass das Anhydrobenzamidophenol aus *o*-Nitrophenol-
 benzoat, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OCOC}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{NO}_2 \\ \diagdown \end{matrix}$, entstand, in welchem das Benzoyl zwei-
 fellos an Sauerstoff gebunden ist, und betrachtet man zugleich die
 Formel des *o*-Benzamidophenols, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{NHCOC}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{OH} \\ \diagdown \end{matrix}$, in welchem
 das Benzoyl ebenso zweifellos an Stickstoff gebunden erscheint, so
 ergibt sich, dass bei der Ueberführung des Nitrophenolbenzoats in
 Benzamidophenol eine Wanderung der Benzoylgruppe vom Sauer-
 stoff zum Stickstoff stattgefunden hat. Diese erklärt sich aber leicht
 durch die Kenntniss des als Zwischenprodukt auftretenden Anhydro-
 benzamidophenols, wie folgende Formeln zeigen:



Schliesslich möchte ich noch einen Versuch anführen, welchen ich
 in der Hoffnung unternommen habe, von den Alkyläthern der *o*-Nitroso-
 phenole durch Wasserabspaltung zu denselben Anhydrobasen zu ge-
 langen, welche man bisher aus den Säureäthern der Orthoamidophenole
 erhalten hat. Als Ausgangspunkt für meine Versuche schien mir der

α -Nitroso- β -Naphtholbenzyläther, $C_{10}H_6 \begin{matrix} \diagup OCH_2C_6H_5 \\ \diagdown NO \end{matrix}$, geeignet zu sein,

welcher durch Wasserentziehung die Anhydrobase $C_{10}H_6 \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown N \end{matrix} C \cdot C_6H_5$ geben sollte.

Bisher habe ich erst diesen Benzyläther des Nitrosonaphtols dargestellt. Von Stenhouse und Grove's¹⁾ α -Nitroso- β -Naphthol ausgehend, behandelte ich das in Alkohol suspendirte Kaliumsalz desselben mit der theoretischen Menge Benzylchlorid im Wasserbade. Nach Entfernung des nicht zersetzten Benzylchlorids wird die zurückbleibende Masse mit einem Gemisch von Alkohol und Petroleumäther ausgezogen, worauf man den erwarteten Nitrosonaphtolbenzyläther in hellgelben, wahrscheinlich monoklinen Krystallen vom Schmelzpunkte 98° gewinnt. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_6 \begin{matrix} \diagup OCH_2C_6H_5 \\ \diagdown NO \end{matrix}$
C	78.23	78.36 pCt.
H	5.23	4.99 „
N	5.37	5.37 „

Die Versuche, dem Benzyläther Wasser zu entziehen, sind noch nicht abgeschlossen.

Berlin, Organisches Laboratorium der technischen Hochschule.

123. L. Gattermann: Ueber die Salzbildung des symmetrischen Tribromanilins.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

In der chemischen Originallitteratur wie in den Handbüchern und Compendien²⁾ findet man ganz allgemein die Angabe, dass das symmetrische Tribromanilin (Br. Br. Br = 1.3.5) der Salzbildung unfähig sei, und es wird selbst als durch diese Eigenschaft vom benachbarten Tribromanilin (Br. Br. Br = 1.2.3) unterschieden angesehen, für welches Körner³⁾ die Angabe gemacht hat, dass es leicht Salze bilde. Die Gelegenheit zu den folgenden gegentheiligen Beobachtungen über die Salzbildung des symmetrischen Tribromanilins gaben Versuche, welche in Folge der von Langer aufgefundenen Substitutions-

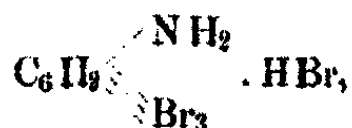
¹⁾ Ann. 189, 145.

²⁾ Kolbe, Organische Chemie III, 147. Beilstein, Organische Chemie 878. Kekulé, Benzolderivate I, 143. Handwörterbuch v. Fehling I, 535.

³⁾ Gazz. chim. ital. IV, 409.

regelmässigkeiten des Anilins in der Absicht angestellt wurden, zu erfahren, ob symmetrisches Tribromanilin sich unter keinen Umständen weiter bromiren lasse. Zu diesem Zwecke wurde unter anderem auch in eine kalt gesättigte Lösung von symmetrischem Tribromanilin, welches durch Bromiren von schwefelsaurem Anilin erhalten war, in Benzol so lange Brom getropft, bis der Niederschlag sich nicht mehr vermehrte. Unter Bromwasserstoffentwicklung schieden sich hierbei reichliche Mengen kleiner weisser Nadeln aus, von denen schliesslich die ganze Masse erstarrte. Die Untersuchung zeigte, dass sie

Bromwasserstoffsäures symmetrisches Tribromanilin,



sind, deren Bromwasserstoff durch die gleichzeitige Reaktion des Broms auf Benzol geliefert wird. Dieses Salz ist in Benzol, Xylol, Ligroin, Aether und Alkohol unlöslich. Es schmilzt bei 190° unter theilweisem Zerfall in die Componenten, lässt sich jedoch bei vorsichtigem Erhitzen zwischen Uhrgläsern unzersetzt in langen, weissen Nadeln sublimiren. An trockner Luft ist es ziemlich haltbar. Mit Wasser und Alkalien verändert es sich schon in der Kälte fast augenblicklich, indem Bromwasserstoff in Lösung geht und die Base ungelöst zurückbleibt. Die Analyse gab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
HBr in Lösung	19.4	19.7 pCt.
$\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{Br}_3 \cdot \text{NH}_2$	79.7	80.3 »

Hiernach ist das Verhältniss zwischen Bromwasserstoff und Tribromanilin das verlangte (gef. 1 : 1.01). Das abfiltrirte Tribromanilin wurde absichtlich ohne jede weitere Reinigung analysirt; seine Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
Br	72.02	72.73 pCt.

Um mich zu überzeugen, dass ich symmetrisches Tribromanilin und nicht etwa ein Isomeres desselben in Händen hatte, verwandelte ich das Tribromanilin durch Kochen mit Aethylnitrit in symmetrisches Tribrombenzol, welches sich durch seinen hohen Schmelzpunkt 119.6 scharf von seinen Isomeren unterscheidet. Das bei der Zersetzung erhaltene Tribrombenzol ergab:

	Gefunden	Berechnet
Br	75.7	76.2 pCt.

und zeigte die Eigenschaften des symmetrischen Tribrombenzols, indem es aus Alkohol in weissen Nadeln krystallisirte und bei 119—120° schmolz.

Zum weiteren Beweise, dass die oben beschriebene Substanz wirklich bromwasserstoffsaures, symmetrisches Tribromanilin ist, wurde in eine Lösung von symmetrischem Tribromanilin in Benzol trocknes Bromwasserstoffgas geleitet. Die Masse gesteht bald zu einem Krystallbrei, welcher sich mit dem auf die frühere Weise dargestellten Salze als durchaus identisch erwies.

In analoger Weise wurde durch Einleiten von Salzsäure in die Benzollösung von symmetrischem Tribromanilin das salzsaure, symmetrische Tribromanilin, $C_6H_2 \begin{matrix} \nearrow NH_2 \\ \searrow Br_3 \end{matrix} \cdot HCl$, dargestellt, welches ebenfalls als ein aus kleinen, weissen Nadeln bestehender Krystallbrei erhalten wird. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
HCl in Lösung	10.07	9.96 pCt.
$C_6H_2 \cdot Br_3 \cdot NH_2$	89.95	90.04 »

woraus sich das Verhältniss von Tribromanilin zu Salzsäure wie 1 : 1.01 ergibt. Das salzsaure Salz ist weitaus leichter zersetzbar als das bromwasserstoffsaure. An der Luft verliert es den grössten Theil seiner Säure und eine über etwas zerflossenes Natron in den Exsiccator gestellte Probe hatte nach 3 Tagen 91 pCt. Salzsäure verloren.

Berlin, Org. Laboratorium d. techn. Hochschule.

124. C. Paal: Ueber die Einwirkung von Acetylchlorid auf Benzaldehyd bei Gegenwart von Zinkstaub.

(Eingegangen am 19. März.)

Vor einiger Zeit berichtete¹⁾ ich über einen schön krystallisirten Körper, der sich bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Benzaldehyd bei Gegenwart von Zinkstaub bildet, und dem ich die Formel $C_9H_8O_2$ beilegte. Derselbe wird, wie gleichfalls bereits mitgetheilt, bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor in Dibenzyl $C_{14}H_{14}$ und über Zinkstaub destillirt in Stilben $C_{14}H_{12}$ verwandelt unter gleichzeitiger Bildung eines leuchtend brennbaren Gases. Um näheren Aufschluss über die Constitution der Verbindung $C_9H_8O_2$ zu erlangen, liess ich Natriumamalgam auf eine alkoholische Lösung der Substanz bei 70—80° einwirken. Die Lösung wurde eingedampft, mit wenig Wasser versetzt und filtrirt. Es bleibt ein kry-

¹⁾ Diese Berichte XV, 1818.

stallisirter Körper zurück, der leicht in Alkohol, weniger leicht in heissem Wasser löslich ist. Aus beiden Lösungsmitteln erhält man ihn in schönen, weissen, atlasglänzenden Blättchen. Der Schmelzpunkt der mehrfach aus Wasser und Alkohol umkrystallisirten Substanz liegt bei 138°.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{14}O_2$
C	78.15	78.50 pCt.
H	6.54	6.54 »

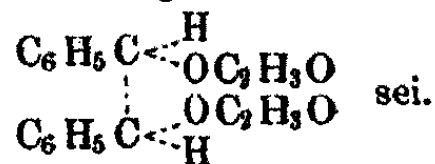
Der Körper ist mithin identisch mit dem von Zinin¹⁾ entdeckten Hydrobenzoïn, $C_6H_5 \cdot \overset{\cdot}{C}HOH$. Obwohl das Hydrobenzoïn gewöhnlich mit Isohydrobenzoïn gemeinschaftlich sich bildet, so gelang es mir nicht, die Anwesenheit dieses letzteren Körpers festzustellen.

Eine Probe der alkalischen, wässrigen Lösung von der Behandlung der Verbindung $C_9H_8O_2$ mit Natriumamalgam wurde angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt.

Nach dem Verdunsten des abgehobenen Aethers machte sich der Geruch nach Essigsäure bemerkbar. Der Rest der Lösung wurde daher mit Salpetersäure neutralisirt und mit Silbernitrat versetzt. Der erhaltene Niederschlag, aus Wasser umkrystallisirt, zeigte die Eigenschaften und die Zusammensetzung des Silberacetats.

	Gefunden	Berechnet
Ag	64.53	64.66 pCt.

Die Verbindung $C_9H_8O_2$ zerfällt daher bei der Reduktion in Hydrobenzoïn und Essigsäure. Dieser Zerfall machte die früher für sie angenommene Formel gänzlich unwahrscheinlich und liess vielmehr schliessen, dass die fragliche Substanz Hydrobenzoïndiacetat,



Da sich die halbirte Formel des Hydrobenzoïndiacetats ($C_9H_8O_2$) um ein Wasserstoffatom von der früher aufgestellten Formel $C_9H_8O_2$ unterscheiden würde (der Unterschied ist procentisch allerdings ziemlich geringfügig), so stellte ich mir behufs genauerer Untersuchung eine grössere Menge der fraglichen Substanz aus Bittermandelöl und Chloracetyl dar. Bei diesen wiederholten Darstellungen hat es sich vortheilhaft gezeigt, die Reinigung in folgender Weise vorzunehmen:

Die ätherische Lösung des Reaktionsproduktes von Chloracetyl, Bittermandelöl und Zinkstaub wird zuerst mit Wasser, dann mit ver-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 123, 125.

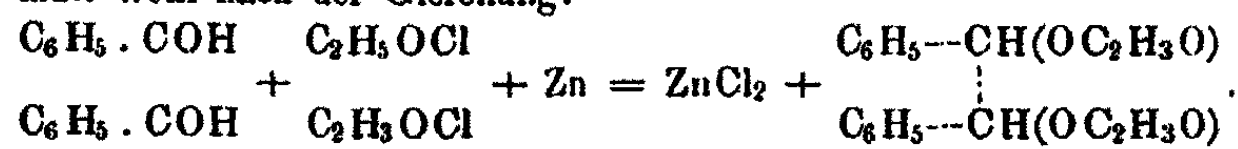
dünnter Natronlauge (letztere, um die bei der Reaktion in beträchtlicher Menge gebildete Benzoesäure wegzuschaffen) tüchtig durchgeschüttelt, und dann in einer Schale bei niedrigerer Temperatur der Aether verdunsten gelassen. Gewöhnlich scheidet sich dann nach längerem Stehen die Substanz in kleinen Krystallen aus, welche in den bei der Reaktion entstehenden öligen Nebenprodukten eingebettet sind. Durch Abpressen lässt sich die Verbindung nicht vom Oel befreien. Uebergiesst man dagegen die ganze Masse mit Petroläther und fügt unter Umrühren tropfenweise Benzol zu, so tritt ein Punkt ein, wo alles Oel gelöst ist, während der krystallisirte Körper ungelöst zurückbleibt und auf einem Filter gesammelt werden kann. Man reinigt ihn durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Aether. Der Schmelzpunkt, der früher unscharf bei 125—128° gefunden worden war, stieg jetzt auf 134—135°.

Die Substanz wurde analysirt.

	Gefunden		Berechnet für $(C_6H_5O_2)_2$
	I.	II.	
C	72.25	72.14	72.45 pCt.
H	6.2	6.03	6.04 »

Der Körper hat somit die Zusammensetzung des Hydrobenzoïndiacetats. Dass er in der That diese Verbindung ist, zeigte sich auch beim direkten Vergleich meiner Substanz mit aus Benzoïn dargestelltem Hydrobenzoïndiacetat; ich konnte zwischen beiden keinen Unterschied finden.

Die von mir aufgefundenene Bildung des Hydrobenzoïndiacetats verläuft wohl nach der Gleichung:



Indessen bildet sich bei der Darstellung auch ziemlich viel Benzoesäure, so dass, während ein Theil des Bittermandelöls reducirt, ein anderer oxydirt wird.

Die früher angegebenen Umwandlungen meiner Verbindung in Dibenzyl und Stilben stehen mit deren Auffassung als Hydrobenzoïndiacetat völlig im Einklang und sind von diesem bereits bekannt. Das Gleiche gilt für die Oxydation meines Hydrobenzoïndiacetats. Ich erhielt dabei Benzil, welches in den für dasselbe charakteristischen, grossen, hexagonalen Säulen krystallisirte, deren Schmelzpunkt bei 94° lag.

Bei der Behandlung des Hydrobenzoïndiacetats mit Phosphorpentachlorid erhielt ich das bei 192° schmelzende α -Stilbenchlorid, welches zuerst von Amman ¹⁾ dargestellt und von Zincke ²⁾ genauer studirt worden ist. Eine Chlor-Bestimmung ergab:

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 168, 74.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 192, 31.

	Berechnet	Gefunden
Cl	27.74	28.28 pCt.

Daneben erhielt ich einen zweiten Körper von etwas niedrigerem Schmelzpunkt, welcher jedoch nicht das bei 93—94° schmelzende β -Stilbenchlorid ist. Es ist mir bis jetzt nicht gelungen, ihn vollkommen rein zu erhalten.

Ob die Produkte, welche ich bei der Reaktion der Säurechloride gegen andere Aldehyde erhalten habe, eine analoge Constitution besitzen, kann ich augenblicklich noch nicht sagen.

Berlin, Org. Laboratorium d. techn. Hochschule.

125. P. Boessneck: Derivate der α -Naphtoëssäure.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DXIX.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Vor Kurzem¹⁾ hatte ich mir erlaubt, der Gesellschaft über einige Derivate der α -Naphtoëssäure zu berichten, und zwar über α -Naphtoylcyanid, welches sich durch Wasseranlagerung in das Amid der α -Naphtoylameisensäure verwandeln liess, und über freie Naphtylglyoxylsäure. Die Untersuchung ist indessen weiter geführt worden und hat folgende Resultate ergeben.

Bei der Darstellung des α -Cyannaphtalins²⁾ empfiehlt es sich, die Destillation eines innigen Gemisches von 3 Theilen Natriumsulfonaphtalates und 2 Theilen gelben Blutlaugensalzes, beides sorgfältig getrocknet, aus einem schmiedeeisernen Rohr vorzunehmen, welches für jede Operation mit circa 250 g des Gemisches beschickt wird. Man erhält dabei in der Regel 50 pCt. des angewandten Sulfonaphtalates an Destillat; das als Nebenproduct entstehende Ammoniumcarbonat wird auf dem Wasserbad verflüchtigt und darnach der Rückstand fractionirt, wobei man etwa 70 pCt. an gereinigtem Cyanür (noch etwas Naphtalin enthaltend) gewinnt. In Portionen von 40—50 g verwandelt man das Cyanid durch Digestion mit dem gleichen Volumen roher, concentrirter Salzsäure bei 200° im geschlossenen Rohr in Naphtoëssäure, trennt sie von dem aus dem Cyannaphtalin stammenden Naphtalin durch Lösen in Ammoniak, fällt das Filtrat mit Salzsäure, seigt den käsigen Niederschlag ab und krystallisirt ihn schliesslich aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle um.

¹⁾ Diese Berichte XV, 3064.

²⁾ Merz, Zeitschr. f. Ch. 1868, 34. — Merz und Mühlhäuser, diese Berichte III, 709. — O. Witt, diese Berichte VI, 443.

Die Menge der gereinigten α -Naphthoesäure beträgt ungefähr 25 pCt. des angewandten naphthalinsulfosauren Natriums.

Die Umwandlung des Naphtoylchlorids in α -Naphtoylcyanid erfolgte auf die früher beschriebene Weise.¹⁾ Es ist übrigens zweckmässig, das Säurecyanid in vacuo zu destilliren, da bei dem Absieden unter gewöhnlichem Druck ein schmieriges Destillat, durch theilweise Zurückverwandlung des Naphtoylcyanids in Naphtylecyanid, erhalten wird. Das α -Naphtoylecyanid siedet unter einem Druck von 85 mm bei 230°.

Die Verwandlung des Cyanids in das α -Naphtoylformamid¹⁾ (Schmp. 151°) scheint quantitativ zu verlaufen.

Die Ueberführung des Ketonensäureamids in die



gelingt am besten durch etwa einstündiges Erhitzen mit verdünnter Salzsäure am Rückflusskühler, wobei sich die Säure in Oeltropfen ausscheidet; sie wird mit Aether aufgenommen, verbleibt dann nach dem Verdunsten desselben als hellgelber Syrup, welcher bei genügender Reinheit schon nach einigen Stunden im Exsiccator zu einer strahlig krystallisirten Masse erstarrt. Eine Lösung des reinen Kaliumsalzes giebt mit Salzsäure versetzt eine milchige Trübung, welche sich nach einigem Stehen in feine Nadeln der Ketonensäure verwandelt. Selbige ist leicht löslich in Wasser, wenn auch nicht in dem Maasse, wie die Benzoylameisensäure²⁾; ferner leicht löslich in Aether, Alkohol und Benzol, schwer löslich in Petroleumäther und Schwefelkohlenstoff. Die aus dem reinen Kaliumsalz abgeschiedene, dann aus Petroleumäther umkrystallisirte Säure zeigte den constanten Schmelzpunkt 113.5°. Das Kalium-, Calcium- und Baryumsalz krystallisirt sehr schön.

Die α -Naphtoylameisensäure zeigt eine ähnliche Reaction, wie sie von Claisen³⁾ an der Benzoylameisensäure beobachtet wurde. Schüttelt man nämlich die Lösung in Benzol mit concentrirter Schwefelsäure, so färbt sich die Masse braunroth, später braun; fügt man alsdann Wasser hinzu, so nimmt die Benzolschicht eine prachtvoll carmoisinrothe Färbung an. Durch Petroleumäther scheidet sich der Farbstoff aus dem Benzol in rothen Flocken ab. Das α -Naphtoylcyanid und α -Naphtoylformamid zeigen diese Reaction mit Benzol und Schwefelsäure nicht; letzteres scheidet sich durch Wasserzusatz unverändert aus.

Lässt man eine verdünnte, schwach alkalische Lösung der α -Naphtoylameisensäure etwa 1 bis 2 Tage über Natriumamalgam stehen und fällt dann mit Salzsäure, so wird eine neue, in Blättchen krystalli-

¹⁾ Boessneck, diese Berichte XV, 3064.

²⁾ Claisen, diese Berichte X, 344.

³⁾ Claisen, diese Berichte XII, 1505.

sirende Säure erhalten, welche die oben erwähnte Reaction der Keton-säure nicht mehr zeigt und der Analyse nach die α -Naphtylglycol-säure, d. h. die Mandelsäure der Naphthalinreihe vorstellt.

	Berechnet	Gefunden
für $C_{10}H_7CH(OH)COOH$		
C	71.29	71.66 pCt.,
H	4.95	5.35 »



Erhitzt man α -Naphtoylameisensäure (4 g) mit etwas rothem Phosphor (3 g) und Jodwasserstoffsäure von 1.7 (25 g) während einiger Stunden auf 160° , so erhält man als Reactionsproduct eine von Krystallnadeln durchzogene Masse. Dieselbe wird in Kalilauge gelöst und nach der Filtration mit Salzsäure gefällt, wobei sich Krystalle der Naphtylessigsäure ausscheiden, welche in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leicht löslich sind und daraus in prachtvollen, langen, seideglänzenden, geruchlosen Nadeln anschliessen. Der Schmelzpunkt der oftmals umkrystallisirten Säure liegt bei 131° .

Die Analyse des Silbersalzes ergab:

	Berechnet	Gefunden
für $C_{10}H_7CH_2COOAg$		
Ag	36.86	36.71 pCt.

Die α -Naphtylessigsäure ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Eisessig und Benzol.



Phosphorpentachlorid wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur auf Naphtylessigsäure ein. Das Gemisch gleicher Moleküle der beiden Ingredienzen verflüssigt sich unter Salzsäureentwicklung; das entstandene Phosphoroxychlorid destillirt man auf dem Wasserbad unter stark vermindertem Druck ab, versetzt das zurückbleibende gelbgefärbte Säurechlorid mit Ammoniumcarbonat, wäscht die dabei resultirende Masse mit Wasser und krystallisirt sie aus kochendem Alkohol um, wobei man schöne, farblose, zu Rosetten gruppirte Nadeln vom Schmelzpunkt $180\text{--}181^\circ$ erhält.

Eine Verbrennung ergab genau stimmende Zahlen:

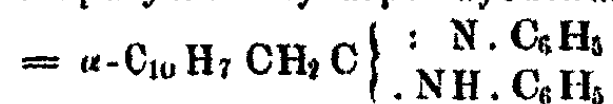
	Berechnet	Gefunden
für $C_{10}H_7CH_2CONH_2$		
C	77.84	77.91 pCt.,
H	5.95	6.09 »

Dieses Amid der α -Naphtylessigsäure ist unlöslich in kaltem Wasser. Aus heissem Wasser krystallisirt es in feinen Nadeln. Es ist ferner löslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Aether, leicht löslich in Eisessig. Gegen wässriges wie alkoholisches Kali zeigt es sich sehr beständig.

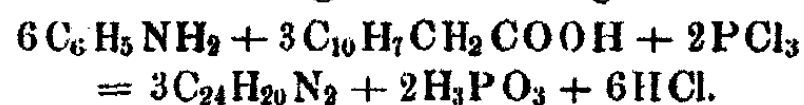


α -Naphtylacetamid wurde mit Phosphorsäureanhydrid innig gemischt und aus gläsernen Retorten destillirt. Es entstand eine allerdings nur geringe Menge eines über 300° siedenden, gelbbraunen Oeles, welches, dem Verhalten nach, das Nitril der α -Naphtylessigsäure zu sein scheint: es verwandelt sich nämlich durch längeres Kochen mit Alkalien in Naphtylessigsäure zurück. Diese, dem Benzylecyanid entsprechende Verbindung besitzt keinen irgendwie charakteristischen Geruch. Eine Stickstoffbestimmung ergab kein befriedigendes Resultat, doch reichte das Material zu einer weiteren Reinigung nicht aus.

α -Naphtyläthyldiphenyldiamin



wurde nach Maassgabe der von A. W. Hofmann benutzten Methode¹⁾ durch Zusatz von 2 Mol. Phosphortrichlorid zu einer Mischung von 3 Mol. Naphtylessigsäure und 6 Mol. Anilin dargestellt. Der Process verläuft nach folgender Gleichung:

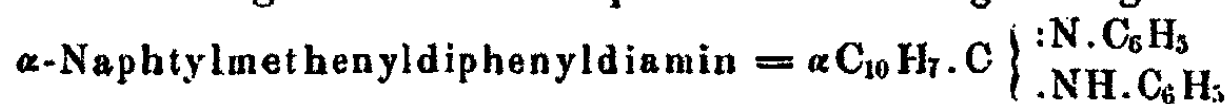


Die Base lässt sich aus der salzsauren Lösung durch Ammoniak fällen und durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in prachtvollen, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 130.5° erhalten. Die Zahlen der Analyse stimmen befriedigend zu den berechneten:

	Ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_2$	Gefunden
C	85.71	85.64 pCt.
H	5.95	6.21 »

Dieses Diphenylamidin löst sich in Aether, Benzol, Ligroin und Säuren.

Zum Vergleich führte ich Naphtoesäure auf analogem Wege in



oder α -Naphtenyldiphenyldiamin

über. Die Base krystallisirt aus Alkohol in seideglänzenden Nadeln, schmilzt bei 183.5° und zeigt ähnliche Löslichkeit wie die vorher genannte Verbindung.

	Ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{N}_2$	Gefunden
C	85.71	85.36 pCt.,
H	5.59	5.92 »

¹⁾ Monatsber. d. A. d. W., Berlin 1866, 649.

126. C. Schotten: Ueber die Oxydation des Piperidins.

[Aus der chemischen Abtheilung des physiologischen Instituts zu Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 26. Februar vom Verfasser.)

Vor einigen Monaten¹⁾ habe ich gezeigt, dass das Coniin in der Form seines Urethans bei der Behandlung mit rauchender Salpetersäure zu einer Säure von der Formel $C_7H_{13}O_2N$ oxydirt wird, welche, wenn man für das Coniin eine ringförmige Structur annimmt, nur unter Zerreißung des Ringes entstanden sein kann, da sie so viele Wasserstoffatome enthält, wie eine Säure mit sieben Kohlenstoffatomen überhaupt enthalten kann. Daraus, dass aus dem Coniin eine Säure von der angegebenen Zusammensetzung entstanden war, ging unmittelbar hervor, dass das Coniin kein Propyl-, sondern entweder ein Aethylmethyl- oder ein Trimethylhydroxyridin sei. Für die Säure möchte ich nachträglich den Namen Coniinsäure vorschlagen.

Obwohl nun das Piperidin seinem ganzen chemischen Verhalten nach ein wahres Homologon des Coniins ist, so war nicht vorauszu- sehen, wie es sich bei derselben Behandlung mit Salpetersäure verhalten würde, zumal es bisher nur zu Pyridin oxydirt worden ist, welche Umsetzung Königs²⁾ unter der Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure, ich³⁾ unter der Einwirkung des Broms vollzog. Es hat sich herausgestellt, dass das Piperidin, in der Form seines Urethans mit rauchender Salpetersäure oxydirt, eine ebenfalls vollkommen gesättigte Amidosäure, $C_4H_9O_2N$, liefert, welche sich von der Coniinsäure durch den Atomcomplex C_3H_6 unterscheidet, ebenso wie das Piperidin vom Coniin durch den Mindergehalt von C_3H_6 differirt. Auch beim Piperidin ist also ein Kohlenstoffatom aboxydirt worden; ein Verlauf, der bei der Annahme eines vollkommen symmetrischen, ringförmigen Piperidins auffallen muss, der aber vielleicht dadurch erklärt wird, dass zunächst intermediäre Produkte entstehen, welche die Oxydation in der angegebenen Weise vermitteln. Solche intermediäre Oxydationsprodukte werde ich nachher in der That zu beschreiben haben.

Piperidinsäure, $C_4H_9O_2N$.

Lässt man rauchende Salpetersäure unter guter Abkühlung in das früher von mir⁴⁾ beschriebene Piperylurethan tropfen und giesst die salpetersaure Lösung dann in Wasser, so scheidet sich eine ölige

¹⁾ Diese Berichte XV, 1947.

²⁾ Diese Berichte XII, 2341.

³⁾ Diese Berichte XV, 427.

⁴⁾ Diese Berichte XV, 425.

Säure aus. Eine weitere Menge der Säure kann der Lösung durch Aether entzogen werden. Diese Säure enthält noch den äthylirten Ameisensäurerest. Erhitzt man sie mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohr über 100°, so spaltet sie Kohlensäure und das Aethyl als Chloräthyl ab und die salzsaure Lösung enthält die Piperidinsäure. Zur Reindarstellung dampft man die salzsaure Lösung ein, nimmt den Rückstand in wenig Wasser auf, filtrirt und versetzt das Filtrat mit Alkohol und etwas Platinchlorid. Nach eintägigem Stehen hat sich gewöhnlich etwas Platinsalmiak ausgeschieden. Das Filtrat dieses Niederschlages wird durch Schwefelwasserstoff von Platin befreit und eingedampft. Nunmehr scheidet sich bei fast vollständigem Verdampfen des Lösungsmittels das salzsaure Salz der Piperidinsäure in derben Prismen aus, welche zwischen Fliesspapier abgepresst und bei 100° getrocknet, zur Analyse geeignet sind. Die Analyse lieferte das folgende Resultat:

	Ber. für $C_4H_9O_2N \cdot HCl$		Gefunden		
C ₄	48	34.41	34.36	—	pCt.
H ₁₀	9	7.17	7.25	—	»
O ₂	32	22.94	—	—	»
N	14	10.03	—	—	»
Cl	35.5	25.45	—	25.06	»

139.5.

Das Chlorhydrat ist etwas hygroskopisch, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Lässt man eine concentrirte wässrige Lösung mit Platinchlorid versetzt einige Zeit stehen, so scheidet sich das Platindoppelsalz in grossen, glänzenden Prismen aus. Dieses Salz enthielt, bei 100° bis zum constanten Gewicht getrocknet, 31.87 pCt. Platin. Die Formel $(C_4H_9O_2N \cdot HCl)_2PtCl_4$ verlangt 31.88 pCt. — Die Piperidinsäure besitzt keine giftigen Eigenschaften. Ein Kaninchen vertrug die grosse Gabe von 0.3 g, welche ihm auf einmal subcutan beigebracht wurde, ohne jede sichtbare Wirkung. — Die Ausbeute an Piperidinsäure ist nicht ebensogut, wie an der homologen Coniinsäure, da die Salpetersäure auf das Piperylurethan viel heftiger einwirkt.

Nitrodehydroperylurethan, $C_5H_7(NO_2)N \cdot CO_2C_2H_5$.

Als ich, um die Einwirkung der Salpetersäure zu müssigen, denselben Harnstoff zugesetzt hatte, erhielt ich nicht mehr die Piperidinsäure, sondern das oben genannte Nitroprodukt. Die Darstellung geschieht in der Weise, dass man in etwa 20 g, durch Aufkochen von Untersalpetersäure befreiter, Salpetersäure 5 g Harnstoff auflöst und tropfenweise 5 g Piperylurethan zugiebt. Wird die Lösung dann in Wasser gegossen, so scheidet sich die Nitroverbindung sofort kry-

stallinisch aus und zwar fast in der von der Theorie geforderten Menge. Sie lässt sich aus viel heissem Wasser und aus heissem Alkohol umkrystallisiren. In kaltem Wasser ist sie unlöslich, in kaltem Alkohol löst sie sich in erheblicher Menge. Aus beiden Lösungsmitteln fällt sie beim Erkalten je nach der Concentration in schwach gelb gefärbten Nadeln oder in Prismen, die bei 51.5° schmelzen. Die Analyse der in vacuo über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab das folgende Resultat. Da die Werthe für Wasserstoff etwas hoch ausgefallen waren, wurde die dritte Wasserstoffbestimmung, ohne Kohlenstoffbestimmung, mit 0.7 g Substanz ausgeführt.

Ber. für $C_8H_{12}N_2O_4$			Gefunden					
C ₈	96	48	48.20	48.30	—	—	—	pCt.
H ₁₂	12	6	6.62	6.50	6.17	—	—	„
N ₂	28	14	—	—	—	14.33	14.28	„
O ₄	64	32	—	—	—	—	—	„
	200	100.						

Das Nitrodehydropiperylurethan ist also aus dem Piperylurethan in der Weise entstanden, dass von dem Radikal-Piperyl zwei Wasserstoffatome wegoxydirt worden sind und ein drittes Wasserstoffatom durch die Nitrogruppe ersetzt worden ist. Das Nitroprodukt ist sehr beständig gegenüber Säuren; es lässt sich ohne Veränderung mit rauchender Salzsäure, Eisessig und Essigsäureanhydrid kochen und mit verdünnter Salzsäure oder Eisessig im Rohr auf 160° erhitzen. Von rauchender Salzsäure wird es, im Rohr über 100° erhitzt, zersetzt. Das Rohr enthält Kohlensäure und Chloräthyl; daneben ist aber nicht das Nitrodehydropiperidin zu erhalten. Vielmehr hat eine weitergehende Zersetzung stattgefunden, die Flüssigkeit hat sich geschwärzt und enthält nachweisbar Ammoniak und, dem Geruche nach zu urtheilen, Pyridin.

Gegenüber Alkalien ist das Nitrourethan sehr unbeständig. Es löst sich schon in der Kälte in Natronlauge und Ammoniak, aber auf Zusatz von Säure ist es aus der Lösung nicht wiederzugewinnen. Ich nehme daher an, dass unter der Einwirkung des Alkalis eine Trennung des Ringes am Stickstoffatom stattgefunden hat unter Wasserzufuhr, sodass ein Körper entstanden ist, der wegen des Wasserstoffs am Stickstoff sich in Säuren und wegen eines hinzugetretenen Hydroxyls in Alkalien löst. Werden die alkalischen Lösungen unter Wärmezufuhr oder in vacuo über Schwefelsäure eingedampft, so scheidet sich ein indifferentes, nicht näher untersuchtes Oel aus. Die alkalischen Lösungen sind, zumal beim Erwärmen, gelb gefärbt. Natriumamalgam löst den Körper unter Entwicklung von Ammoniak. Unter der Einwirkung von Zinn und Salzsäure geht der Körper ebenfalls leicht in Lösung, aber wieder unter Abspaltung von Ammoniak. Dampft man

die durch Schwefelwasserstoff von Zinn befreite Lösung unmittelbar ein, so bleibt neben Salmiak eine harzige Substanz zurück. Erhitzt man aber die noch zinnhaltige Lösung mit rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr über 100°, so wird Kohlensäure und Aethyl abgespalten und die salzsaure Lösung hinterlässt, von Zinn befreit und eingedampft, neben Salmiak, welcher durch absoluten Alkohol zu entfernen ist, das Salz einer neuen, öligen Base, wahrscheinlich Dehydropiperidin. Diese Base giebt, mit Alkali und Chloroform erhitzt, den intensiven Geruch der Isonitrile. Ich glaube, dass die, diese Reaktion liefernde, primäre Base erst durch die Einwirkung des Alkalis aus dem ursprünglich gebildeten Dehydropiperidin entstanden ist unter Wasserzufuhr in derselben Weise, wie ich es für die Lösung des Nitrourethans in Alkali annehme.

Bromhydroxyderivat des Nitrodehydropiperilyurethans,
 $C_5H_7(NO_2)N \cdot HOBr \cdot CO_2C_2H_5$.

Wird zu einer Lösung des Nitrourethans in Eisessig in der Kälte Brom hinzugefügt, so wird dasselbe unter schwacher Erwärmung aufgenommen. Auf Zusatz von Wasser fällt aus der farblosen Lösung ein krystallinischer Körper, der sich in heissem Alkohol reichlich löst und beim Erkalten fast vollständig und zwar in Prismen wieder ausfällt. Der Schmelzpunkt dieses Körpers liegt bei 157°. Die Analyse zeigt, dass das Nitrodehydrourethan die Elemente der unterbromigen Säure aufgenommen hat. Es wurden folgende Werthe erhalten:

	Ber. für $C_8H_{13}BrO_5N_2$		Gefunden			
C ₈	96	32.32	32.20	32.29	32.63	— pCt.
H ₁₃	13	4.38	4.33	4.82	4.70	— >
Br	80	26.94	—	—	—	27.13 >
O ₅	80	26.93	—	—	—	— >
N ₂	28	9.43	—	—	—	— >
	297	100.00.				

Dass das Brom nur lose in der neuen Verbindung gebunden ist geht daraus hervor, dass schon die kalte Lösung in Ammoniak oder in Natronlauge Bromammonium resp. Bromnatrium enthält. Nachdem die Verbindung etwa eine Stunde mit Ammoniak erwärmt worden war, liessen sich nach dem Ansäuern mit Salpetersäure 19.05 pCt. Brom als Bromsilber ausfällen, während die Verbindung 26.94 pCt. Brom enthält.

Um den geschilderten Verlauf der Einwirkung der Salpetersäure in Gegenwart von Harnstoff auf Piperilyurethan noch durch ein weiteres Beispiel zu bekräftigen, wurden dieselben Versuche, welche mit dem Piperilyäthylurethan angestellt wurden, am Piperilymethyleurethan

unternommen. Es hat sich gezeigt, dass die Salpetersäure auf das Methylurethan in derselben Weise wirkt. Auch in diesem Fall werden von dem Radikal-Piperyl zwei Wasserstoffatome aboxydirt, ein drittes wird durch die Nitrogruppe ersetzt. Auch das Nitrodehydrourethan der Methylreihe addirt in essigsaurer Lösung die Elemente der unterbromigen Säure unter Bildung eines gut krystallisirten Bromoxylderivates.

Piperylmethylurethan, $C_5 H_{10} N . CO_2 CH_3$.

Das Methylurethan wird auf demselben Wege, wie das Aethylurethan, dargestellt, indem zu 6 g Kalihydrat, in wenig Wasser gelöst, 10 g Piperidin und dann tropfenweise 12 g Chlorkohlensäuremethyläther gefügt werden. Am Schlusse wird das Ganze kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, das obenauf schwimmende Urethan mittels Scheidetrichter abgetrennt, mit Kalihydrat getrocknet und destillirt. Das Piperylmethylurethan ist ein farbloses, bei 201° siedendes Liquidum von schwachem, angenehmem Geruch, schwerer als Wasser und darin wenig löslich. Aus einer Lösung in concentrirter Salzsäure wird es durch Wasser ausgefällt. Es lässt sich ohne Zersetzung mit Kalilauge und mit Salzsäure kochen.

Die Analyse ergab folgende Werthe:

	Ber. für $C_7 H_{13} O_2 N$		Gefunden
C ₇	84	58.74	58.68 pCt.
H ₁₃	13	9.09	9.33 „
O ₂	32	22.38	— „
N	14	9.79	— „

Nitrodehydropiperylmethylurethan, $C_5 H_7 (NO_2) N . CO_2 CH_3$.

Wird das Urethan in abgerauchte, concentrirte Salpetersäure getropft, welche einige Gramme Harnstoff gelöst enthält, und die Lösung nachher mit Wasser versetzt, so scheidet sich ein starrer Körper aus, der aus heissem Alkohol oder viel heissem Wasser umkrystallisirt, in starken, ganz wenig gelb gefärbten Nadeln erhalten wird, die bei 102 bis 103° schmelzen. Dieser Körper zeigt gegen Säuren, Alkalien und Reduktionsmittel dasselbe Verhalten, wie der analoge Körper aus dem Aethylurethan. Wird eine essigsaurer Lösung desselben mit Brom versetzt, so löst sich das letztere farblos darin auf. Der auf Zusatz von Wasser ausgefällte und aus heissem Alkohol umkrystallisirte Körper zeigt den Schmelzpunkt 130° . Das Brom ist locker gebunden und wird schon durch kaltes Alkali daraus entfernt.

Bei der Analyse des Nitrodehydrourethans wurden folgende Zahlen erhalten:

	Ber. für $C_7H_{10}N_2O_4$		Gefunden
C ₇	84	45.16	45.19 pCt.
H ₁₀	10	5.38	5.75 »
N ₂	28	15.05	— »
O ₄	64	34.41	— »

Es sei hier noch ausdrücklich bemerkt, dass aus dem Urethan des Coniins mittels Salpetersäure und Harnstoff den eben beschriebenen Nitroderivaten analoge Körper nicht erhalten werden.

Einwirkung des Broms auf Piperyläthylurethan.
Bromhydroxyderivat des Bromdehydropiperyläurethans,
 $C_5H_7BrN \cdot HOBr \cdot CO_2C_2H_5$.

Erwärmt man eine Lösung von Aethylurethan (1 Mol.) in Eisessig mit Brom (1 Mol.) solange bis die Lösung farblos geworden ist, was unter Entwicklung von Bromwasserstoffsäure vor sich geht, und versetzt dann mit Wasser, so fällt ein krystallinischer Körper aus. Derselbe löst sich ziemlich leicht in heissem Alkohol, fällt aber beim Erkalten fast vollständig wieder aus und zwar in kurzen, harten, glänzenden, unter sich verwachsenen Prismen. Der Schmelzpunkt dieses Körpers liegt bei 140° . Die Analyse ergab folgende Werthe:

	Ber. für $C_8H_{13}Br_2O_3N$		Gefunden	
C ₈	96	29.00	28.89	— pCt.
H ₁₃	13	3.93	4.06	— »
Br	160	48.34	—	48.58 »
O ₃	48	14.50	—	— »
N	14	4.23	—	— »
	331	100.00.		

Der Körper löst sich in kaltem Alkali, beim Erwärmen der Lösung scheidet sich, indem sich dieselbe erst kirschroth, dann braun färbt, ein Oel aus. Schon die kalte Lösung enthält Bromnatrium. Die Entstehung des neuen Körpers wird also so zu deuten sein, dass auch hier unterbromige Säure addirt worden ist, und zwar zu einem bromirten, um zwei Wasserstoffatome ärmer gewordenen Urethan. Die Einwirkung des Broms in erster Phase ist also hier vollkommen analog der Einwirkung der Salpetersäure in Gegenwart von Harnstoff. Zwei Atome Wasserstoff werden aboxydirt, ein drittes wird durch Brom ersetzt. Zu diesem Bromdehydrorethan addirt sich dann die unterbromige Säure in derselben Weise, wie zu dem Nitrodehydrorethan. Wird das Bromderivat mit rauchender Salzsäure im Rohr über 100° erhitzt, so bildet sich Kohlensäure und Chloräthyl. Die salzsaure Lösung ist dunkel gefärbt und enthält ein nach Pyridin riechendes Oel. Durch frei werdendes Brom hat also

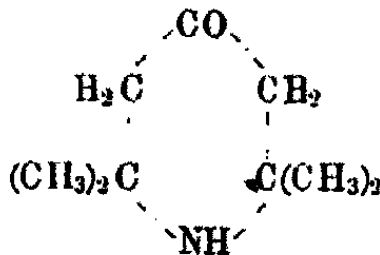
eine weitere Oxydation stattgefunden. Verhindert wird die Braunfärbung, wenn man mit Salzsäure und etwas Phosphor erhitzt. Die hierbei entstehende Base ist indess jetzt nicht näher untersucht worden.

Erwärmt man das Aethylurethan, anstatt mit zwei, mit vier oder mehr Äquivalenten Brom und versetzt, nachdem die Lösung unter Bromwasserstoffentwicklung farblos geworden ist, mit Wasser, so fällt nicht mehr der eben beschriebene Körper aus, sondern Dibrompyridin. Dasselbe wurde an seiner Löslichkeit in starker Salzsäure und Wiederfällbarkeit durch Wasser, an seiner Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen und dem Schmelzpunkt 110° sofort erkannt. Zum Ueberfluss wurde eine Platinbestimmung des in kurzen Prismen krystallisirenden Platindoppelsalzes gemacht. Dieselbe ergab 22.07 pCt. Platin, während die Theorie 22.52 pCt. verlangt. Das Dibrompyridin lässt sich auf diese Weise leicht in reichlicher Menge gewinnen. Die von dem Dibrompyridin abfiltrirte saure Lösung enthält ausser noch geringen Mengen des letzteren Pyridin und Piperidin. Das Piperidin ist durch Ueberführen in die Nitrosoverbindung¹⁾ und Extrahiren derselben aus saurer Lösung durch Aether unschwer nachzuweisen.

127. Emil Fischer: Notiz über das Triacetonalkamin.

(Eingegangen am 16. März.)

Unter den zahlreichen von Heintz entdeckten Acetonbasen verdient das Triacetonamin ein besonderes Interesse. Heintz giebt demselben auf Grund seiner Oxydationsversuche die Formel:



Wenn dieselbe richtig ist, so muss das daraus durch Reduktion entstehende Alkamin ein hydroxyliertes Tetramethylpiperidin sein und dem Tropin, soweit wir dasselbe aus den neueren Untersuchungen von Ladenburg²⁾ kennen, sehr nahe stehen.

Um diese Schlussfolgerungen zu prüfen, habe ich mich zunächst bemüht, das Triacetonalkamin durch Wasserabspaltung in eine sauerstofffreie Base der Piperidinreihe umzuwandeln.

¹⁾ Diese Berichte XV, 425.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 217, 74.

Ein Gemisch von Phosphor-pentachlorid und -oxychlorid löst das Hydrochlorat der Base in gelinder Wärme leicht auf. Die Reaktion ist jedoch sehr complexer Art; neben Ammoniak und einem indifferenten Oel entstehen nur geringe Mengen einer chlorhaltigen Base, welche coniinähnlich betäubend riecht, mit Wasserdämpfen leicht flüchtig ist und ein in Wasser schwer lösliches, prächtig krystallisirendes Chloroplatinat liefert.

Einfacher verläuft die Wirkung der concentrirten Schwefelsäure, welche Ladenburg für den gleichen Zweck beim Tropin angewandt hat.

Beim längeren Erwärmen des Triacetonalkamins mit der doppelten Gewichtsmenge Schwefelsäure auf 160° entsteht eine dunkel gefärbte Masse, die in der Kälte krystallinisch erstarrt. Auf Zusatz von Wasser und Alkali scheidet sich ein öliges Produkt ab, welches einen dem Piperidin ähnlichen Geruch hat und ein Gemisch von verschiedenen, einander sehr ähnlichen Basen ist.

Mit Wasserdämpfen sind dieselben sehr leicht flüchtig und sammeln sich auf dem Destillate theilweise als Oel an.

Kühlt man dieses Gemisch stark ab, so erstarrt das Oel grösstentheils zu feinen Nadeln, welche das Hydrat einer Base sind.

Dieselben wurden filtrirt, mit Aether behandelt, wobei das Wasser zurückbleibt und in das Hydrochlorat verwandelt. Das Letztere ist in Alkohol sehr leicht löslich und wird daraus durch Aether in weissen Nadeln abgeschieden, welche bei 293° schmelzen. Die Analyse des Salzes gab Zahlen, welche annähernd auf die Formel $C_9H_{17}N \cdot HCl$ passen. (Gefunden: C 60.53; H 10.1; Cl 20.34. Berechnet: C 61.5; H 10.25; Cl 20.33.)

Die freie Base bildet mit Wasser ein schön krystallisirendes Hydrat, welches von mehr Wasser in reichlicher Menge gelöst wird; mit salpetriger Säure liefert sie schon bei gewöhnlicher Temperatur ein Nitrosamin; im Geruch erinnert sie am meisten an das Piperidin.

Ihre weitere Untersuchung, welche wegen der schwierigen Beschaffung des Triacetonalkamins längere Zeit in Anspruch nehmen wird, behalte ich mir vor.

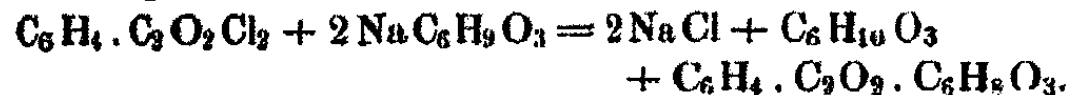
Erlangen, den 14. März 1883.

128. Emil Fischer und Hermann Koch: Ueber Phtalyl-
acetessigäther.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 16. März.)

Während Phtalsäureanhydrid und Acetessigäther nach S. Gabriel¹⁾ erst bei 130° auf einander wirken und dabei sehr complicirte Produkte liefern, findet zwischen Phtalylchlorid und Natracetessigäther schon bei gewöhnlicher Temperatur eine lebhaftere Reaktion statt, welche wesentlich im Sinne folgender einfachen Gleichung verläuft.



Den letzten Körper nennen wir Phtalylacetessigäther. Um denselben zu gewinnen, suspendirt man Natracetessigäther in der sechs- bis siebenfachen Menge trockenem Aether und fügt langsam die nach der vorigen Gleichung berechnete Menge Phtalylchlorid zu. Die Flüssigkeit erwärmt sich dabei bis zum Sieden und die Natriumverbindung verwandelt sich in eine gelbe, stellenweise rothgefärbte Masse.

Zur Vollendung der Reaktion wird die Mischung einige Zeit am Rückflusskühler gekocht und nach dem Erkalten filtrirt. Die Mutterlauge enthält den regenerirten Acetessigäther und kleine Mengen der Phtalylverbindung, welche beim Verdampfen des Aethers auskrystallisirt.

Der in Aether unlösliche Rückstand enthält das Chlornatrium und die Hauptmenge des Phtalylacetessigäthers. Letzterer bleibt beim Waschen mit Wasser zurück und kann durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol leicht gereinigt werden. Die roth gefärbte, wässrige Mutterlauge scheidet beim Kochen einen dunkelgrünen, krystallinischen Körper in geringer Menge ab, der sich in Alkalien ähnlich dem Phenolphthaleïn mit prächtig rother Farbe löst.

Der Phtalylacetessigäther bildet im reinen Zustande farblose Prismen vom Schmelzpunkt 124° und der Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_2\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3$.

	Berechnet	Gefunden
C	64.34	64.6 pCt.
H	4.7	4.6 »

Beim längeren Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird er vollständig unter Rückbildung von Phtalsäure verseift. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich schon in der Kälte sehr leicht und auf Zusatz von Wasser fällt ein neuer Körper als harzige Masse aus, welche nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt und in Aether leicht

¹⁾ Diese Berichte XIV, 926.

löslich ist. Aehnlich wirken die Alkalien. In alkoholischer Kalilauge löst sich der Phtalylacetessigäther leicht auf und nach einiger Zeit scheidet sich aus der Flüssigkeit eine prächtig krystallisirte Kali-Verbindung ab, welche in Wasser sehr leicht löslich ist und ein Salz des durch concentrirte Schwefelsäure entstehenden Körpers zu sein scheint.

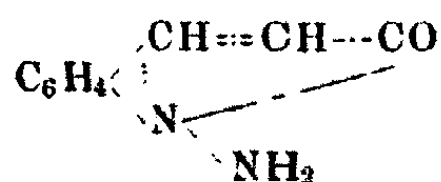
In der gleichen Weise wie Phtalylchlorid reagirt das Succinylchlorid mit dem Natracetessigäther. Die Hälfte des letzteren wird in Acetessigäther zurückverwandelt; das zweite Hauptprodukt bildet ein gelb gefärbtes Oel, welches beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Bernsteinsäure regenerirt und wahrscheinlich der Succinylacetessigäther ist. Voraussichtlich wird der Natriummalonsäureäther mit den beiden Chloriden unter den angegebenen Bedingungen ganz analoge Produkte liefern.

129. Emil Fischer und Hans Kuzel: Ueber Chinazol-Verbindungen.

[Aus dem chem. Laborat. der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 16. März.)

Die Orthohydrazinzimmtsäure geht leicht in das dem Carbostryl entsprechende Anhydrid



über; um zu entscheiden, ob eine Ringschliessung auch zwischen dem Carbonyl und dem zweiten Stickstoffatom der Hydrazingruppe möglich sei, hat der eine von uns¹⁾ die Absicht ausgesprochen, die äthylirte Hydrazinzimmtsäure zu untersuchen. Man durfte hoffen diese Substanz durch Reduktion der Nitroso-Aethyl-Amidozimmtsäure zu gewinnen.

Wir haben diesen Versuch ausgeführt und sind dabei zu folgenden überraschenden Resultaten gelangt. Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure liefert das Nitrosamin kein Hydrazin, sondern geht unter Verlust von einem Atom Sauerstoff über in eine Carbonsäure von der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_2 \cdot \text{COOH}$. Die letztere zerfällt in der Hitze glatt in Kohlensäure und eine Base von der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2$.

¹⁾ Diese Berichte XIV, 478.

Diese zeigt mit den gewöhnlichen Hydrazinen nicht die geringste Aehnlichkeit, erinnert dagegen in vielen Reaktionen lebhaft an das Chinolin. Sie enthält aller Wahrscheinlichkeit nach einen Ring, der beide Stickstoffatome und beide Kohlenstoffatome der Seitenketten in sich schliesst:



Wir nennen diesen Körper wegen seinen Beziehungen zu dem Chinolin und den Hydrazinen »Aethyl-Chinazol« und dem entsprechend die Säure »Aethyl-Chinazol-Carbonsäure«.

Nitroso-Aethyl-*o*-Amidozimmtsäure.

Die Aethylirung der *o*-Amidozimmtsäure wurde nach dem früher angeführten Verfahren ausgeführt. Das Rohprodukt enthält neben unveränderter Amidozimmtsäure die Monäthyl- und Diäthyl-Verbindung nebst deren Aether. Dasselbe wird zunächst mit mässig verdünnter Natronlauge gekocht, bis auf Zusatz von Wasser keine Trübung mehr erfolgt, dann mit verdünnter Salzsäure schwach angesäuert und durch eine concentrirte Lösung von essigsauerm Natron gefällt. Die ausgeschiedene harzige Masse erstarrt im Verlauf von einigen Stunden krystallinisch; sie wird zunächst wiederholt mit heissem Schwefelkohlenstoff ausgezogen, wobei die Amidozimmtsäure grösstentheils zurückbleibt, während die äthylirten Säuren in Lösung gehen. Aus der concentrirten Schwefelkohlenstofflösung scheidet sich zuerst die einfach äthylirte Säure in gelben Krystall-Krusten ab. Beim Verdampfen der Mutterlauge bleibt ein Gemenge der Monäthyl- und Diäthyl-*o*-Amidozimmtsäure zurück, die man am leichtesten durch salpetrige Säure trennen kann. Man löst zu dem Zweck in verdünnter kalter Schwefelsäure und fügt eine ebenfalls verdünnte kalte Lösung von Natriumnitrit unter Umrühren hinzu. Die Nitroso-Aethylamidozimmtsäure scheidet sich hierbei anfangs als Harz aus, erstarrt aber nach wenigen Minuten krystallinisch. Aus der sauren Mutterlauge scheidet sich bei vorsichtigem Neutralisiren mit Soda die diäthylirte Säure als gelbliches krystallinisches Pulver ab.

Die Diäthyl-*o*-Amidozimmtsäure schmilzt bei 124° und krystallisirt aus Alkohol in grossen, schwach citronengelben Schuppen. Sie löst sich leicht in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Alkalien und Säuren. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Berechnet		Gefunden
für $C_8H_{11}N(C_2H_5)_2---CH=CH---COOH$		
C	71.23	71.01 pCt.
H	7.76	7.78 »
N	6.39	6.70 »

Das so gewonnene Nitrosamin muss zur vollständigen Reinigung aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden. Gleich rein erhält man denselben Körper, wenn man die obenerwähnte aus der Schwefelkohlenstofflösung zuerst auskrystallisirte Monäthylamidozimmtsäure in gleicher Weise mit salpetriger Säure behandelt.

Die Nitroso-Aethyl-o-Amidozimmtsäure besitzt die früher angegebenen Eigenschaften; sie schmilzt bei 150° unter Zersetzung und löst sich leicht in Alkohol, Aether und Alkalien. Durch die meisten Reduktionsmittel, Zink oder Zinn mit Salzsäure, Zinnchlorür u. s. w. wird sie glatt unter Abspaltung der Nitrosogruppe in Aethylamidozimmtsäure zurückverwandelt. Bei vorsichtiger Behandlung mit Zinkstaub und Essigsäure dagegen geht sie unter Verlust von einem Sauerstoffatom über in die Chinazolcarbonsäure



Aethyl-Chinazol-Carbonsäure.

Zur Darstellung dieser Verbindung löst man das Nitrosamin in Alkohol, fügt einen Ueberschuss von Zinkstaub und dann allmählich Eisessig zu, bis eine filtrirte Probe nach dem Verdampfen des Alkohols kein Nitrosamin mehr zurück lässt. Die Temperatur soll während der Operation zu Anfang auf 40° , zum Schluss auf $60-70^{\circ}$ gehalten werden. Die vom Zinkstaub filtrirte alkoholische Lösung reducirt Kupferlösung nur wenig und verliert diese Eigenschaft fast vollständig beim Wegkochen des Alkohols; sie enthält mithin keine gewöhnlichen Hydrazinbasen. Der beim Verdampfen der Lösung bleibende Rückstand wird mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure versetzt und mit Aether extrahirt. Der Auszug wird abermals verdampft und der ölige Rückstand wieder mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, wobei er nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Dieses Produkt wird jetzt in Chloroform gelöst mit Thierkohle gekocht und mit Ligroin versetzt. Hat man die Concentration richtig gewählt, so scheidet sich die Carbonsäure bald in derben braun gefärbten Krystallen ab, die zur vollständigen Reinigung aus heissem Wasser umkrystallisirt werden. Die reine Säure bildet farblose, blättrige Krystalle von dem Schmelzpunkt 131° und der Zusammensetzung $C_{10}H_{11}N_2---COOH$.

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	64.71	64.41	64.61	— pCt.
H	5.87	5.95	5.99	— »
N	13.70	—	13.9	13.7 »

Sie ist in Wasser schwer, in Alkohol, Aether und Alkalien leicht löslich.

Ebenso wie mit Basen vereinigt sie sich mit den Mineralsäuren zu salzartigen Verbindungen, welche indessen schon durch Wasser zerlegt werden. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt beginnt sie bei 162—165° langsam Blasen zu werfen; sie zerfällt dabei in Kohlensäure und das Aethylchinazol,



Aethyl-Chinazol.

Um grössere Mengen dieses Körpers darzustellen, erhitzt man die Carbonsäure im Oelbad auf 180—190°. Nach 15—20 Minuten ist die Kohlensäureentwicklung fast beendet. Schliesslich steigert man die Temperatur kurze Zeit auf 230° und destillirt die gebildete Base ab. Dieselbe siedet bei einem Barometerstande von 741 mm bei 234—235°; in einer Kältemischung erstarrt sie zu grossen brättrigen Krystallen, welche bei 30° schmelzen und bei der Analyse folgende Zahlen gaben.

	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$	Gefunden
C	75.00	74.74 pCt.
H	7.5	7.47 »
N	17.5	17.46 »
	100.00.	

Die Base ist in Alkohol und Aether sehr leicht, in Wasser schwer löslich und mit Wasserdampf sehr leicht flüchtig. Sie besitzt einen stechenden an die alkylirten Aniline und zugleich an Chinolin erinnernden Geruch und einen scharfen beissenden Geschmack. Mit Mineralsäuren bildet sie leicht lösliche Salze, welche indessen durch viel Wasser zerlegt werden. Das Sulfat hat die Formel $(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2)\text{H}_2\text{SO}_4$ (verlangt S = 12.40 pCt., gefunden S = 12.30 pCt.) und wird aus der alkoholischen Lösung durch Aether in langen Nadeln abgeschieden. Noch leichter löslich ist das Hydrochlorat. Schwer löslich in Wasser ist das Chloroplatinat. Es krystallisirt aus verdünnter Salzsäure in schönen, orangegelben Prismen von der Formel $(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{HCl})_2\text{PtCl}_4$.

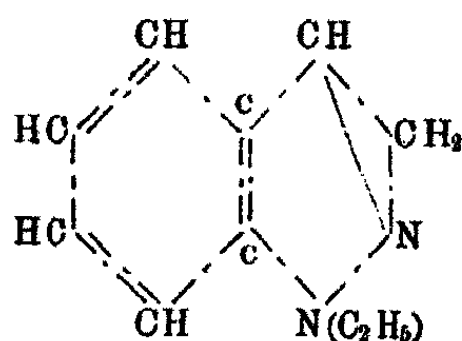
	Berechnet	Gefunden
Pt	26.68	26.56 pCt.
N	7.67	7.80 »

Ebenfalls schwer löslich in Wasser und Alkohol ist das sehr schön krystallisirende Pikrat. Wie mit den Säuren verbindet sich die Base auch direkt mit Metallsalzen. Mit Silbernitrat und Quecksilberchlorid liefert sie weisse krystallinische Niederschläge, die in kaltem Wasser fast unlöslich sind und aus heissem Wasser in feinen Nadeln krystallisiren. Mit den gewöhnlichen Hydrazinen hat das Aethylchinazol

nicht die geringste Aehnlichkeit. Es wird von Fehling'scher Lösung, von Quecksilber- und Silberoxyd selbst beim Kochen nicht angegriffen.

Ebenso beständig ist es gegen salpetrige Säure und gegen kochendes Essigsäureanhydrid. Ob man hieraus den Schluss ziehen darf, dass beide Stickstoffatome der Hydrazinkette tertiär gebunden sind, scheint uns mit Rücksicht auf das Verhalten des Indols, Skatols und Methylketols noch zweifelhaft zu sein. So lange diese Frage nicht entschieden ist, wird man sich auch kein definitives Urtheil über die Constitution der Base bilden können.

Berücksichtigt man ausschliesslich die Entstehung derselben aus der Nitrosoäthylamidozimmtsäure, so liegt die Annahme am nächsten, dass das zweite Stickstoffatom der Hydrazinkette nach Ablösung des Sauerstoffatoms mit den beiden doppelt verbundenen Kohlenstoffatomen der Seitenkette zusammentritt; für das Aethylchinazol würde sich dann folgende Formel ergeben:



Auf der anderen Seite aber spricht die Aehnlichkeit der Base mit dem Chinolin mehr für das Vorhandensein eines einfacheren aus 2 Stickstoff- und 4 Kohlenstoffatomen bestehenden Ringes. Wenn das der Fall ist, bleibt aber immer noch die Wahl zwischen den beiden folgenden Formeln:



Die Entscheidung, welche von denselben die richtige ist, hoffen wir durch Reduktion und Oxydation der Base treffen zu können.

Wie dieselbe auch ausfallen mag, soviel geht aus den mitgetheilten Resultaten hervor, dass bei den Orthohydrazinderivaten der aromatischen Säuren ebenso wie bei den Amidosäuren die Neigung zur Bildung von fünf und sechsgliedrigen Ringen ausserordentlich gross ist, während die Existenzfähigkeit der gliederreicheren Ringe immer unwahrscheinlicher wird.

180. F. Penzoldt und Emil Fischer: Neue Reaktion der Aldehyde.

(Eingegangen am 16. März.)

Beim Vermischen von diabetischem Harn mit einer alkalischen Lösung von Diazobenzolsulfosäure (aus Sulfanilsäure) beobachtete der Eine von uns (P.)¹⁾ nach 10—15 Minuten das Auftreten einer rothen Farbe, welche allmählich einen violetten Ton annahm.

Da die gleiche Erscheinung in einer Lösung von reinem Traubenzucker sich zeigte, so haben wir dieselbe gemeinschaftlich genauer untersucht und darin eine allgemeine Reaktion der Aldehyde erkannt.

Ebenso wie der Traubenzucker verhält sich der leicht oxydable Acetaldehyd. Dagegen tritt die Färbung unter den zuvor erwähnten Bedingungen bei den beständigeren aromatischen Aldehyden nicht ein. Sie lässt sich jedoch auch hier rasch und sicher hervorrufen durch Zusatz von Natriumamalgam.

Durch letzteres wird beim Traubenzucker und Acetaldehyd die Farbstoffbildung ebenfalls sehr beschleunigt und verstärkt. Dass diese beiden Stoffe ohne Natriumamalgam die Reaktion überhaupt geben, scheint darauf zu beruhen, dass sie nicht allein als Aldehyde, sondern gleichzeitig als Reduktionsmittel wirken.

Die Reaktion ist so charakteristisch, dass sie zum Nachweis der Aldehyde sehr geeignet erscheint.

Für die praktische Ausführung der Probe wird am besten die reine krystallisirte Diazobenzolsulfosäure benutzt.

Man löst dieselbe jedesmal frisch in etwa 60 Theilen kaltem Wasser und wenig Natronlauge, fügt die mit verdünntem Alkali vermischte Substanz und einige Körnchen Natriumamalgam zu und lässt die Lösung ruhig stehen. Bei Anwesenheit eines Aldehyds zeigt sich nach 10—20 Minuten die rothviolette, dem reinen Fuchsin ähnliche Farbe. Beim Bittermantelöl ist dieselbe noch in der Verdünnung von 1:3000 mit voller Sicherheit zu erkennen.

Die Probe ist viel empfindlicher, als die bekannte Reaktion mit Fuchsin-Schwefligsäure.²⁾

Sie trifft zu bei allen Aldehyden, welche in alkalischen Lösungen beständig sind. Geprüft wurde sie speciell beim Acet-, Valer-, Oenanth- und Benzaldehyd, beim Furfurol und Glyoxal. Chloral giebt die Reaktion nicht, ebensowenig das Benzoin.

Aceton und Acetessigäther liefern unter den gleichen Bedingungen eine dunkelrothe Färbung, ohne den charakteristischen violetten Ton.

¹⁾ Siehe Berliner klinische Wochenschrift 1883.

²⁾ V. Meyer. Diese Berichte XIII, 2343.

Dasselbe gilt für Phenol, Resorcin und Brenzcatechin, wenn man dafür sorgt, dass dieselben nur bei Gegenwart von überschüssigem Alkali mit der Diazoverbindung zusammentreffen und dadurch verhindert werden, die bekannten Azofarbstoffe zu bilden.

Ueber die Natur des rothvioletten Farbstoffes, der bei allen Aldehyden der gleiche zu sein scheint, können wir nichts Näheres angeben. Derselbe verschwindet beim langen Stehen der alkalischen Lösung an der Luft und wird schon beim blossen Ansäuern verändert.

Bemerkenswerth ist die Fähigkeit des Traubenzuckers, die beschriebene Aldehydreaktion in besonders schöner Weise zu geben, während er gegen Fuchsin-Schwefligsäure indifferent¹⁾ ist. Aus dieser Beobachtung einen bestimmten Schluss auf die Constitution des Zuckers zu ziehen, scheint uns jedoch nicht angezeigt. Ebensowenig aber können wir der anderen Ansicht, dass der Traubenzucker ein Ketonalkohol sei, den Vorzug geben. Die Gründe für die eine oder andere Anschauung halten sich ungefähr das Gleichgewicht.

131. Friedrich Jourdan: Zersetzung benzilartiger Körper durch Cyankalium.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 16. März.)

Verreibt man Benzil unter Alkohol mit etwas Cyankalium, so entsteht eine bräunlich rothe, klare Lösung, welche nach einiger Zeit breiig erstarrt. Wasserzusatz scheidet daraus ein mit einem festen Körper durchsetztes Oel ab. Der feste Körper erwies sich durch den Schmelzpunkt (137°) und die reducirende Wirkung auf Fehling'sche Lösung als Benzoin. Der flüssige Theil bestand aus Benzaldehyd und Benzoësäureäthyläther; letzterer wurde durch Siedepunkt, Elementaranalyse und die Verseifungsprodukte identificirt.

0.3362 g der Substanz lieferten 0.8859 g Kohlensäure und 0.2032 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet für C ₉ H ₁₀ O ₂
C	71.86	72.00 pCt.
H	6.54	6.66 »
O	—	— »

Substituirt man in der zuvor beschriebenen Reaktion den Aethylalkohol durch Methylalkohol, so entsteht in gleicher Weise der Methyläther der Benzoësäure; die anderen Reaktionsprodukte sind dieselben.

¹⁾ V. Meyer. Diese Berichte XIII, 2343.

Diese Spaltung des Benzils findet offenbar in folgender Weise statt: unter dem Einflusse des Cyankaliums nimmt dasselbe die Elemente des Alkohols auf und zerfällt in Bittermandelöl und den Aether der Benzoësäure. Die Bildung des Benzofins ist ein secundärer Process; sie wird veranlasst durch die Einwirkung des Cyankaliums auf entstandenen Benzaldehyd.

Die Wirkung des Cyankaliums ist in diesem Falle unverkennbar eine fermentähnliche, da dasselbe bei der Reaction keine Veränderung erleidet und in geringer Menge genügt, um beträchtliche Quantitäten Benzil umzuwandeln.

Uebergiesst man 1 g Cyankalium mit der zehnfachen Alkoholmenge, so kann man 20 g Benzil hinzusetzen, ohne dass ein Aufhören der Reaction bemerklich wird. Sorgt man dafür, dass kleine Mengen von Benzoësäure, die neben dem Aether immer entstehen, durch Soda neutralisirt werden, so kann die Menge des Cyankaliums bis auf $\frac{1}{50}$ der Benzilmenge herabgemindert werden.

Wendet man nun statt Alkohol eine starke Sodalösung an, so verläuft die Reaction in gleichem Sinne, aber langsamer; das Benzil zerfällt in diesem Falle in Bittermandelöl und Benzoësäure. Die letztere wird durch das kohlen saure Natron neutralisirt und dadurch die Zerlegung des Cyankaliums vermieden. Lässt man bei dem Process die Soda weg, so wird die Wirkung des Cyankaliums sehr bald durch die freiwerdende Säure aufgehoben; denn die freie Blausäure verändert bei gewöhnlicher Temperatur das Benzil gar nicht und wirkt selbst beim Erhitzen in alkoholischer oder wässriger Lösung erst dann, wenn sie selbst unter Bildung von Ammoniak zerlegt wird. An Stelle von Cyankalium kann man mit gleichem Erfolg Cyanammonium anwenden.

Die eben beschriebene Reaction ist nicht nur auf das Benzil beschränkt, sie scheint für alle Verbindungen gültig zu sein, welche die Gruppe CO---CO enthalten. Ausführlich geprüft habe ich dieselbe zunächst nur bei dem Fural, von welchem Hr. Professor E. Fischer mir ein ganz reines Präparat zur Verfügung zu stellen die Güte hatte. Uebergiesst man ein Gemisch von Fural und Cyankalium mit Alkohol, so färbt sich die Flüssigkeit anfangs tief dunkelblau, bei längerem Umrühren entsteht eine röthlich-braun gefärbte Flüssigkeit. Das Fural ist jetzt gänzlich verschwunden und die Lösung enthält seine Spaltungsprodukte, Furfurol und Brenzschleimsäureäthyläther. Der letztere wurde mit Wasser gefällt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Er zeigte den Schmelzpunkt 33—34° und gab folgende Zahlen:

0.194 g der Substanz lieferten 1.4285 g Kohlensäure und 0.1033 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet für C ₇ H ₈ O ₃
C	66.93	67.40 pCt.
H	5.92	6.45 »
O	—	— »

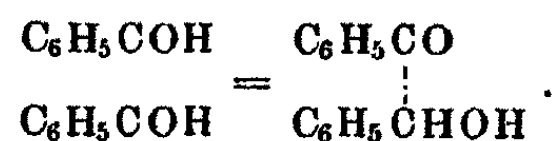
Das Furfurol wurde am Geruche und Verhalten gegen fuchsin-schweflige Säure erkannt.

Die oben erwähnte, anfangs auftretende, später aber verschwindende Blaufärbung rührt jedenfalls her von einer kleinen Menge Furoin, welche analog dem Benzoin aus Furfurol und Cyankalium entsteht und, wie bekannt, mit Alkalien tief gefärbte, aber leicht oxydirbare Verbindungen eingeht¹⁾.

Das ähnlich constituirte Phenanthren scheint eine ganz gleiche Zersetzung zu erfahren. Lässt man dasselbe mit Cyankalium und Alkohol 1—2 Tage stehen, so geht es vollständig in Lösung und auf Zusatz von Wasser scheidet sich ein gelber, amorpher Körper ab, den ich nicht weiter untersucht habe.

Isatin wird unter den gleichen Bedingungen von Cyankalium nicht verändert. Dieses Verhalten spricht gegen das Vorhandensein einer CO--CO-Gruppe und stimmt also vollständig mit der neuerdings von Baeyer und Oeconomides²⁾ gegebenen Isatinformel überein.

Die oben beschriebene Wirkung des Cyankaliums auf Benzil und verwandte Substanzen steht nicht ohne Analogie da, sie erinnert zunächst an das von Strecker beschriebene Verhalten des Alloxans³⁾, ferner an die von Wallach publicirte Umwandlung des Chlorals in Dichloressigsäure⁴⁾. Bei weitem am interessantesten scheint mir aber die Analogie mit der Benzoinbildung zu sein. Im letzteren Falle treten zwei Moleküle Bittermandelöl mit der Aldehydgruppe zusammen und es entsteht die Combination von einer Keton- und einer Alkoholgruppe:



Beim Benzil wird ebenfalls eine CO-Gruppe reducirt, die andere oxydirt und der Effekt ist hier gerade der umgekehrte, nämlich die Sprengung des Moleküls in zwei Stücke.

¹⁾ E. Fischer, Ann. Chem. Pharm. 211, 219.

²⁾ Diese Berichte XV, 2093.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 113, 47.

⁴⁾ Diese Berichte VI, 117; X, 1525, 2120.

182. Hermann Reisenegger: Ueber die Verbindungen der Hydrazine mit den Ketonen.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 16. März.)

Emil Fischer hat in seinen früheren Abhandlungen über die Hydrazine mehrfach auf die Aehnlichkeit derselben mit dem Hydroxylamin aufmerksam gemacht. Dieselbe giebt sich besonders kund in der Unbeständigkeit gegen oxydirende Agentien und in dem Verhalten gegen salpetrige Säure und Diazoverbindungen. Die gleiche Analogie tritt ferner zu Tage bei der Einwirkung der Basen auf Aldehyde und Ketone. Wie Fischer¹⁾ nachgewiesen hat, verbinden sich die primären und sekundären Hydrazine mit den verschiedenen Aldehyden im einfachsten Verhältniss gleicher Moleküle unter Austritt von einem Molekül Wasser. Das Phenylhydrazin liefert z. B. mit Acetaldehyd die Aethylidenverbindung $C_6H_5N_2H \cdot CH \cdot CH_3$ oder mit Benzaldehyd die Benzylidenverbindung $C_6H_5N_2H \cdot CH \cdot C_6H_5$.

Ich werde später noch die entsprechenden Derivate des Oenanthols und Chlorals beschreiben. Alle diese Verbindungen werden durch Säuren leicht in Aldehyd und Hydrazinbase gespalten. Genau dasselbe Verhalten zeigen die neuerdings von V. Meyer und J. Petraczek²⁾ beschriebenen Verbindungen der Aldehyde mit dem Hydroxylamin. Das letztere condensirt sich jedoch nach den Beobachtungen von V. Meyer und A. Janny³⁾ ebenso leicht mit den Ketonen. Es lag deshalb nahe, die gleiche Reaktion bei den Hydrazinen zu prüfen. Der Versuch, den ich auf Veranlassung von Herrn E. Fischer unternommen habe, hat die Erwartung bestätigt. Das Phenylhydrazin verbindet sich mit den verschiedenen Ketonen⁴⁾ in der Regel schon bei gewöhnlicher Temperatur in dem Verhältniss gleicher Moleküle unter Abspaltung von Wasser. Die entstehenden Produkte sind gegen Wasser und Alkalien beständig, werden aber von Säuren leicht in die Generatoren zurückverwandelt. Die gleiche Reaktion lässt sich auch mit den sekundären Hydrazinen ausführen, wie die später beschriebene

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 190.

²⁾ Diese Berichte XV, 2783.

³⁾ Diese Berichte XV, 1324.

⁴⁾ Die Reaktion scheint allgemein auch für die complicirteren Ketone gültig zu sein. Acetessigäther z. B. verbindet sich mit dem Phenylhydrazin sofort bei gewöhnlicher Temperatur; ebenso die Brenztraubensäure. V. Meyer schlägt das Hydroxylamin als Reagens für die Ketone vor. In manchen Fällen wird man gewiss das leichter zugänglichere Phenylhydrazin mit dem gleichen Erfolge zum Nachweis und zur Abscheidung derselben benutzen können.

Emil Fischer.

Combination von Dimethylhydrazin und Acetophenon beweist. Die Nomenklatur dieser Verbindungen wird am einfachsten, wenn man die Namen der Componenten ohne weiteres zu einem Worte vereinigt. Ich nenne deshalb die aus Aceton und Phenylhydrazin entstehende Verbindung Acetonphenylhydrazin.

Acetonphenylhydrazin.

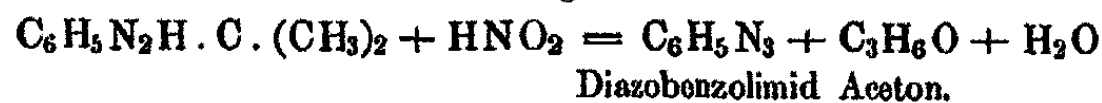
Bringt man reines Phenylhydrazin mit überschüssigem reinen Aceton (aus der Bisulfitverbindung) zusammen, so bildet sich schon in der Kälte unter Austritt von Wasser ein Oel, welches Fehling'sche Lösung nicht mehr reducirt. Zur Isolirung desselben verdampft man das überschüssige Aceton zum grössten Theile auf dem Wasserbade, schüttelt mit Wasser und extrahirt das Oel mit reinem Aether. Dasselbe wird nach dem Verdampfen des Aethers mit kohlensaurem Kali getrocknet und dann im Vacuum destillirt. Die Verbindung geht zum grössten Theil bei 165° unter einem Druck von 91 mm Quecksilber über. Das Oel enthält geringe Mengen von Ammoniak, welche im Vacuum über Schwefelsäure rasch entweichen. So gereinigt gab dasselbe bei der Analyse folgende mit der Formel $C_9H_{19}N_2$ übereinstimmende Zahlen.

	Berechnet	Gefunden
C	73.0	72.83 pCt.
H	8.1	8.08 »
N	18.9	18.46 »

Die Verbindung bildet sich nach der Gleichung:



Sie unterscheidet sich von dem Phenylhydrazin durch ihre Beständigkeit gegen Fehling'sche Lösung, wodurch sie beim Kochen nicht angegriffen wird. In verdünnten Säuren löst sie sich leicht zu einer klaren Flüssigkeit. Beim Erwärmen dieser sauren Lösung tritt dagegen vollständige Zerlegung in Aceton und Phenylhydrazin ein. Eine ähnliche Spaltung erleidet das Acetonphenylhydrazin durch salpetrige Säure. Versetzt man seine kalte, verdünnte, schwefelsaure Lösung mit Natriumnitrit, so scheidet sich sofort ein schwach gelbes Oel ab, welches alle Eigenschaften des Diazobenzolimid besitzt. Das letztere entsteht nach der Gleichung:



Acetophenonphenylhydrazin.

Erwärmt man Acetophenon mit einem geringen Ueberschuss von Phenylhydrazin auf dem Wasserbade, so trübt sich das Gemisch sehr rasch durch die Abscheidung von Wasser und erstarrt beim Erkalten

bald zu einem krystallinischen Brei. Dieses Produkt wird zur Entfernung der überschüssigen Base mit verdünnter Essigsäure gewaschen, und aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Die gleiche Verbindung scheidet sich direkt in Krystallen ab, wenn man Acetophenon und Phenylhydrazin in concentrirter alkoholischer Lösung 24 Stunden stehen lässt. Sie krystallisirt in feinen weissen Nadeln, welche bei 105° schmelzen und die Zusammensetzung $C_6H_5N_2HC \cdot \begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$ besitzen.

	Berechnet	Gefunden
C	80.0	79.62 pCt.
H	6.6	7.02 »
N	13.3	13.36 »

Das Acetophenonphenylhydrazin ist in Wasser und kaltem Alkohol schwer, in Aether leicht löslich. Beim längeren Stehen an der Luft verwandelt es sich in eine dunkelbraune Flüssigkeit. Von Fehling'scher Lösung wird es leicht und vollständig in seine Componenten gespalten.

Acetophenondimethylhydrazin.

Erwärmt man Acetophenon mit etwas mehr als der berechneten Menge Dimethylhydrazin im zugeschmolzenen Rohr mehrere Stunden auf 100°, so erhält man neben Wasser ein Oel, welches nach dem Verdampfen der überschüssigen Hydrazinbase Fehling'sche Lösung nicht mehr reducirt, und nach dem Trocknen mit Baryumoxyd unter einem Drucke von 190mm Quecksilber bei 165° destillirte. Verschiedene Analysen des Produktes haben kein übereinstimmendes Resultat gegeben, und es scheint, dass in demselben noch ein sauerstoffhaltiger Körper enthalten ist. Jedenfalls aber besteht der grösste Theil des Produktes aus der Verbindung $(CH_3)_2N_2C \cdot \begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$; denn es löst sich in ganz kalter Säure fast vollständig auf und wird beim Erwärmen in Acetophenon und Dimethylhydrazin gespalten.

Oenanthol und Phenylhydrazin.

Erwärmt man 1 Theil des Aldehyds mit 1½ Theilen der Base auf dem Wasserbade, so scheidet sich eine reichliche Menge von Wasser ab und auf Zusatz von verdünnter Essigsäure bleibt das Reaktionsprodukt als gelbliches Oel zurück. Dasselbe wird mit Aether abgeschieden, mit kohlenurem Kali getrocknet und im luftverdünnten Raum destillirt. Die Verbindung siedet unter einem Drucke von 77 mm Quecksilber bei 240° und hat die Zusammensetzung $C_6H_5N_2H \cdot C_7H_{14}$.

	Berechnet	Gefunden
C	76.47	76.47 pCt.
H	9.80	9.91 »
N	13.70	13.40 »

Die Substanz ist ein schwach gelb gefärbtes Oel, welches noch bei -20° flüssig bleibt, Fehling'sche Lösung nicht reducirt und durch Kochen mit Säuren in Aldehyd und Hydrazinbase gespalten wird.

Phenylhydrazin und Chloral.

Vermischt man beide Substanzen bei gewöhnlicher Temperatur, so findet eine höchst stürmische Reaction statt, bei welcher Ströme von Salzsäure entweichen und ein halb verkohltes Produkt zurückbleibt. Um die Einwirkung zu mässigen, ist es nothwendig, ein Verdünnungsmittel anzuwenden. Löst man die Base in der zehnfachen Menge Aether und fügt dann unter Abkühlung etwas weniger als die berechnete Menge Chloral hinzu, so trübt sich die Flüssigkeit nur wenig, und kann ohne Gefahr bis auf den fünften Theil des Volumens eingedampft werden. Auf Zusatz von Ligroïn scheiden sich jetzt weisse krystallinische Flocken in reichlicher Menge ab, welche durch nochmaliges Lösen in Aether und Fällen mit Ligroïn in feine weisse Krystallnadeln verwandelt werden. Dieselben sind jedoch so unbeständig, dass sie im trockenen Zustande überhaupt nicht existiren können. Bringt man sie bei einer Temperatur von 0° im Vacuum über Schwefelsäure, so findet nach kurzer Zeit eine vollständige Zersetzung statt, wobei grosse Mengen von Salzsäure entstehen und die weissen Krystalle in ein metallisch glänzendes Pulver verwandelt werden. Eine ähnliche Zersetzung erleidet die Substanz auch beim Erwärmen mit Wasser auf $60-70^{\circ}$. Auf die Analyse der Verbindung musste ich unter diesen Umständen verzichten. Nach allen Analogien zu urtheilen, gehört dieselbe höchst wahrscheinlich in die Klasse der zuvor beschriebenen Aldehydderivate des Phenylhydrazins.

133. Theodor Wilm: Ueber die magnetische Eigenschaft von Platinerz.

(Eingegangen am 17. März.)

Unter den verschiedenen physikalischen Eigenschaften des natürlichen Platinerzes, wie es namentlich in der Form von Platinsand im Handel vorkommt, scheint man bis jetzt seiner Eigenthümlichkeit, in sehr wechselnden Verhältnissen vom Magneten angezogen zu werden, wenig Aufmerksamkeit zugewandt zu haben. Es finden sich wohl in den Lehrbüchern unter den zusammengestellten zahlreichen Analysen

von Platinerzen aller möglichen Fundorte hier und da einige als magnetische Erze bezeichnet (vergl. u. A. Muspratt-Stohmann, Artikel Platin), doch scheinen dies nur zufällige Beobachtungen gewesen zu sein, da wahrscheinlich die wenigsten bis jetzt analysirten Platinerze vorher auf jene Eigenschaft geprüft worden sind.

Von den unzähligen und mannigfaltigen Proben von Platinerz in der gewöhnlichen Form von Körnern verschiedenster Grösse bis herab zum feinsten Sande ausschliesslich uralischen Ursprungs, welche im Verlaufe mehrerer Jahre durch meine Hände gegangen sind, ist mir bis jetzt kaum eine einzige vorgekommen, welche jene Eigenthümlichkeit, vom Magneten zum Theil angezogen zu werden, nicht besessen hätte. Es ist dieser Umstand um so merkwürdiger, als der Eisengehalt, welchem man in erster Reihe die Ursache jenes Verhaltens zuschreiben möchte, im Ganzen ein verhältnissmässig geringer und ebenfalls sehr schwankender ist (zwischen 4—13 pCt.) und dass z. B. unter einigen von Berzelius herrührenden Analysen ein 11.04 pCt. Eisen enthaltendes Erz als gar nicht magnetisch angeführt wird, während ein solches von demselben Fundorte — Nischnetagilsk im Ural — bei etwas geringerem Platin — aber viel höherem Kupfergehalt mit nur 12.98 pCt. Eisen magnetisch sein konnte. Ein anderes gleichfalls aus Nischnetagilsk stammendes Platinerz hat nach Terreil (Jahresbericht 1876, 290) einen Gehalt von 8.18 pCt. Eisen und 81.02 pCt. Platin und ist als magnetisch beschrieben.

Da der Gedanke nahe lag, durch Behandlung mit einem Magneten behufs technischer Verarbeitung von Platinerzen solche in der Zusammensetzung je nach dem Fundorte und oft auch je nach dem Verkäufer sehr schwankenden Partien gewissermaassen anzureichern und eventuell schon mechanisch zu reinigen, versuchte ich ein vorher von mir auf den Platingehalt geprüftes Erz (angeblich von Gorablagodat) mit dem Magneten in zwei Theile zu scheiden. Das Erz enthielt 76.07 pCt. Platin; 55.15 pCt. des ursprünglichen Erzes konnten mit einem ziemlich schwachen Magneten ausgezogen werden, aus dem Rückstande hätte ein stärkerer Magnet sicherlich noch mehr entfernt; im magnetischen Theil wurde der Platingehalt bestimmt, in der Erwartung ein recht niedriges Resultat gegenüber dem Gesamtgehalt von 76.07 pCt. zu finden. Doch betrug derselbe noch 69.23 pCt., also nur 6.84 pCt. weniger als das intakte Erz.

Somit war erwiesen, dass eine Reinigung mit dem Magneten von keinem praktischen Werth ist; die Analyse des nichtmagnetischen Theils hatte darnach kein Interesse mehr und unterblieb.

Noch andere Erzproben zeigten folgendes Verhalten gegen den Magneten:

Platingehalt des intakten Erzes = 72.80 — 75.09 — 67.90 pCt.
 Daraus durch den Magneten aus- }
 ziehbare Erzmenge . . . } = 51.70 — 48.25 — 44.14 »

Nachweisbar unverfälschte Erzproben anerkannt hoher Qualität aus den berühmten Gruben des Grafen Schuwaloff, im Handel gewöhnlich in dunklen und hellen Partien vorkommend, ergaben folgendes Resultat:

Der magnetische Theil des dunklen Erzes betrug 15.20 pCt.
 der magnetische Theil des hellen Erzes betrug . 5.55 »

vom Gewicht der ursprünglichen intakten Probe.

Endlich enthielt ein besonders gut gewaschenes aus ausserordentlich feinen, gleich grossen hellen platten Körnchen bestehendes Erz 83.76 pCt. mit nur wenig Iridium vermengtem Platin; aus der Probe konnten mit demselben Magneten nur 6.37 pCt. des Gewichts Erz entzogen werden. In den meisten Fällen wurde constatirt, dass der nicht magnetische Theil heller aussah und mehr aus metallisch glänzenden Blättchen und Körnern bestand, als der magnetische Theil, welcher meist ziemlich gleiches Korn besitzt und von dunklerer Färbung ist.

Im oben angeführten hellen Platinerz von Schuwaloff bildeten den magnetischen Theil fast ausschliesslich feine schwarze Körnchen oder Kryställchen von Magnet- und Chromeisenstein, während jener aus der zuletzt genannten schönen Erzprobe im Aeusseren gar nicht vom intakten Erz zu unterscheiden war.

Wie man sieht giebt der Magnet auch kein Kriterium für die zufällige oder absichtliche Beimengung von mehr Eisen oder Eisenerz als durchschnittlich im grossen Ganzen in den uralischen Erzen enthalten ist, da, wie der oben angegebene Versuch zeigt, aus einem Erz über die Hälfte mit dem Magneten ausgezogen werden kann und dieser magnetische Theil immer noch als ein durchschnittlich mittelgutes Erz angesehen werden darf. So wünschenswerth eine schnelle und einigermaassen sichere Schätzungsmethode für den Käufer von Rohplatinerz wäre, besitzen wir bis jetzt dennoch kein Mittel zum Unterscheiden eines guten und schlechten Erzes, es sei denn, dass man es mit einer schon sehr groben böswilligen Verfälschung zu thun hat, z. B. mit einem Zusatz von groben Gusseisenfeilspähnen oder -Stückchen, welche in der That gewissen aus rostartig überzogenen zackigkörnigen Aggregaten bestehenden Platinerzen sonst sehr guter Qualität oft täuschend ähnlich nachgebildet werden können und wirklich auch im Ural hier und da zugesetzt werden, wie ich mich zu überzeugen Gelegenheit gehabt. Die oben angeführte 67.90 pCt. Platin enthaltende Probe erwies sich als ein auf diese Weise verfälschtes Erz, und doch war weniger aus demselben mit dem Magneten ausziehbar, als aus höherem Erz, welches nachweisbar keinen fremden Zusatz erfahren hatte. Aber

auch bei einer solchen Probe von Erz könnte der Magnet kein Mittel zur zweifellosen Beantwortung der Frage über eine absichtliche Verfälschung abgeben; die beste Prüfungsart scheint mir in solchen Fällen noch in Folgendem zu bestehen: man übergiesst das Platinerz mit reiner Salzsäure; jedes Platinerz, auch das beste, färbt die Säure schon in der Kälte sehr bald deutlich gelb von Eisenchlorid; erwärmt man mässig, so darf sich beim unverfälschten Platinsande keine Spur von Gasentwicklung zeigen, wogegen sich bei dem mit Gusseisenstückchen gemengten Erze alsbald ein lebhaftes Perlen und nach und nach eine regelrechte Wasserstoffgasentwicklung einstellt und ein fortwährendes Auf- und Absteigen der von den grösseren Gasblasen aufwärts gezogenen leichteren Partikelchen zu beobachten ist.

Zur Erläuterung der oft ausserordentlich schwankenden Zusammensetzung und namentlich grosser Differenzen im Platingehalt von im Handel vorkommenden uralischen Platinerzen (ich lasse die Frage dahingestellt, ob nicht in diesem Falle eine betrügerische Täuschung vorliegt) erwähne ich noch zum Schluss, dass mir unlängst zur Analyse eine Probe von sehr schönem, hellem gut gewaschenem Platinerz blättrig ungleichförmigen Aggregats übergeben wurde, welches absolut unmagnetisch war, sich aber als beinahe reines Osmiumiridium erwies, indem daraus nur 2.36 pCt. dazu noch andere Platinmetalle (Ir, Rh, Pd) enthaltendes Platin erhalten werden konnten.

Leider ist man bei der grossen Entfernung der Lagerungsstätten dieser kostbaren Erze, und durch den Umstand, dass gewisse Partien oft durch sehr verschiedene Hände wandern, ehe sie vom Käufer zur Analyse gegeben werden, nicht immer über die genaue Angabe des Fundortes sicher. Jedenfalls bildet aber besagtes Erz ein seltenes Beispiel des Vorkommens von beinahe reinem Osmiridium im Gora-blagodat'schen Kreise.

St. Petersburg, im März 1883.

134. Rudolf Benedikt: Ueber Nitroderivate des Resorcins.

(Eingegangen am 17. März.)

In der Mittheilung ¹⁾ des Hrn. P. G. W. Typke über diesen Gegenstand findet er es »von Interesse, die Reihe der Nitroderivate des Resorcins zu ergänzen«, indem seiner Ansicht nach bisher nur das bei 115° schmelzende nichtflüchtige Mononitroresorcin und das Trinitroresorcin (die Styphninsäure) bekannt sind.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 551.

Nun sind aber drei weitere Nitroderivate dargestellt worden und zwar das bei 85° schmelzende flüchtige Mononitroresorcin¹⁾, ein bei 142° und ein bei 210° schmelzendes Dinitroresorcin²⁾. Da Hr. Typke seine Untersuchung im Berliner Universitätslaboratorium ausgeführt hat, so darf wohl angenommen werden, dass ihm die in den Monatsheften für Chemie enthaltenen Originalabhandlungen zugänglich waren, jedenfalls wäre es ihm aber möglich gewesen, sich einen Einblick in die 1881 erschienene 9. Lieferung von Beilstein's Handbuch der organischen Chemie zu verschaffen, in welcher die genannten Derivate genau beschrieben sind.

Typke's Dinitroresorcin dürfte identisch mit dem von Beilstein als Isodinitroresorcin bezeichneten Körper sein, welchen ich in Gemeinschaft mit Hübl beim Kochen von Dinitrodiazoresorcin mit alkoholischer Kalilauge erhielt. Wir haben damals trotz der gut stimmenden Analysen Anstand genommen, diesen Körper als Dinitroresorcin anzusprechen, weil es uns nicht gelang, ihn durch Kochen mit Salpetersäure in Trinitroresorcin überzuführen. Sein Schmelzpunkt (210°) stimmt mit dem des Typke'schen Dinitroresorcins (212.5°) gut überein.

In Beilstein's Handbuch wird der Stryphninsäure die Formel $C_6H.OH.NO_2.OH.NO_2.NO_2$ zugeschrieben. Damit steht aber die Beobachtung Bantlin's im Widerspruche, dass Trinitroresorcin bei der Nitrirung von *m*-Nitrophenol entsteht. Berücksichtigt man diesen Umstand, sowie die Bildung von Trinitroresorcin aus Dinitrosoresorcin, für welches die Stellung $OH:OH:NO:NO = 1:3:4:6$ sehr wahrscheinlich ist, so ergibt sich für das erstere die Stellung $OH:OH:NO_2:NO_2:NO_2 = 1:3:4:5:6$.

Da das bei 142° schmelzende Dinitroresorcin durch Oxydation von Dinitrosoresorcin erhalten wird, so enthält es die Hydroxyl- und Nitrogruppen in der Anordnung $OH:OH:NO_2:NO_2 = 1:3:4:6$.

Für das Isodinitroresorcin bleibt, wenn man berücksichtigt, dass es aus Styphninsäure erhalten werden kann, nur die Stellung $OH:OH:NO_2:NO_2 = 1:3:4:5$ übrig.

¹⁾ Weselsky u. Benedikt, Monatshefte f. Ch. I, 887.

²⁾ Weselsky, Benedikt u. Hübl, Monatshefte f. Ch. II, 323.

185. **W. La Coste: Ueber das Verhalten der Mono-Nitraniline bei der Chinolinreaktion.**

[Mittheilung aus dem organ. Laboratorium der techn. Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 18. März.)

Von den zahlreichen isomeren Nitrochinolinen, die der Theorie nach möglich sind, ist bis jetzt nur ein einziges bekannt, das beim Erwärmen von Chinolin mit einem Gemenge aus conc. Salpetersäure und Schwefelsäure entsteht und von Königs¹⁾ näher untersucht worden ist; eine isomere Verbindung scheint sich bei dieser Reaktion nicht zu bilden.

Nach den Untersuchungen von Bedall und Fischer²⁾ muß in diesem Nitrochinolin die Nitrogruppe im Benzolkern des Chinolins in Orthostellung stehen, denn das durch Reduktion erhaltene Amidochinolin ist identisch mit der Verbindung, welche durch Einwirkung von Chlorzinkammoniak auf α -Oxychinolin entsteht, und letzterem kommt, der Synthese aus Orthoamidophenol zu Folge, unzweifelhaft die Orthostellung zu.

Um zu den Isomeren dieses im Benzolkern nitrirten *o*-Nitrochinolins zu gelangen, habe ich versucht, die Nitraniline in die entsprechenden Chinolinderivate überzuführen; ich habe jedoch nur aus dem Para- und Orthonitranilin ein Nitrochinolin erhalten können, nicht aber aus dem Metanitranilin, bei dem die Reaktion unter denselben Bedingungen in durchaus verschiedener Weise verläuft.

1. *p*-Nitrochinolin aus *p*-Nitranilin.

Das *p*-Nitrochinolin wurde, wie früher das Dinitrochinolin³⁾, dargestellt durch Erhitzen von 25 g *p*-Nitranilin oder der entsprechenden Menge *p*-Nitracetanilid mit 60 g Glycerin, 50 g conc. Schwefelsäure und 15 g Nitrobenzol; grössere Mengen auf einmal in Arbeit zu nehmen ist nicht rathsam, da sonst die an sich schon geringe Ausbeute noch mehr beeinträchtigt wird. Nachdem die erste ziemlich lebhaft e Einwirkung vorüber ist, wird die Masse noch 3—4 Stunden im Kochen erhalten und darauf mit Wasser stark verdünnt. Die von dem bei längerem Stehen sich abscheidenden Harz getrennte Lösung wird nach und nach mit Natronlage neutralisirt, wobei sich zu Anfang noch viel Harz ausscheidet, das man entfernt; aus der neutralen Flüssigkeit krystallisirt alsdann das *p*-Nitrochinolin als mehr oder weniger dunkel gefärbte, aus verfilzten Nadeln bestehende voluminöse

¹⁾ Diese Berichte XII, 448.

²⁾ Diese Berichte XV, 683.

³⁾ Diese Berichte XV, 561.

Masse. Die in der Mutterlauge hinterbleibenden Antheile und ebenso die durch die harzartigen Produkte mit niedergewonnenen gewinnt man durch Ausschütteln mit erwärmtem Benzol. Zur Reinigung wird das Rohprodukt zunächst aus siedendem Wasser umkrystallisirt, dann in Alkohol gelöst und durch Kochen mit Thierkohle entfärbt; das Filtrat versetzt man mit Wasser bis zur beginnenden Trübung, und wäscht das beim Erkalten sich ausscheidende Nitrochinolin mit verdünntem Alkohol ab; wenn nöthig wird dasselbe nochmals aus Alkohol umkrystallisirt.

Das *p*-Nitrochinolin, $\text{NC}_9\text{H}_6\text{NO}_2$ (1:6) krystallisirt aus Wasser oder verdünntem Alkohol in farblosen, meist sehr feinen, seideglänzenden Nadeln, die bei 149—150° schmelzen und unzersetzt sublimirbar sind. Die Verbindung ist in kaltem Alkohol oder Wasser schwer, in heissem bedeutend leichter löslich; in verdünnten Säuren und in Benzol löst sie sich sehr leicht, in Aether und Ligroin dagegen nur wenig. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

	Gefunden	Berechnet
C	62.13	62.07 pCt.
H	3.52	3.45 „
N	16.00	16.09 „

Die salzsaure Lösung des Nitrochinolins giebt auf Zusatz von Platinchlorid einen gelben krystallinischen Niederschlag, der aus heissem Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure in kleinen hellgelben Nadelchen krystallisirt. Das Salz ist wasserfrei; eine Platinbestimmung ergab:

	Gefunden	Ber. f. $(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO}_2 \cdot \text{NHCl})_2 \text{PtCl}_4$
Pt	25.91	25.91 pCt.

Mit Jodmethyl vereinigt sich das *p*-Nitrochinolin leicht, wenn seine alkoholische Lösung damit einige Zeit im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhitzt wird. Das zum Theil in rothgelben Krusten oder als krystallinisches Pulver sich ausscheidende Jodmethylat ist in heissem Wasser leicht, in erwärmtem Alkohol etwas schwerer löslich; beim Erkalten der Lösung krystallisirt die Verbindung in glänzenden zu Büscheln vereinigten rothgelben Nadeln aus. Beim Erhitzen schmilzt die Verbindung unter Zersetzung. Eine Jodbestimmung ergab:

	Gefunden	Ber. f. $\text{C}_9\text{H}_6\text{NO}_2\text{N} \cdot \text{CH}_3\text{J}$
J	39.98	40.18 pCt.

Durch Zinnchlorür wird das *p*-Nitrochinolin sehr leicht reducirt. Zur Darstellung des *p*-Amidochinolins trägt man die Nitroverbindung in die frisch bereitete salzsaure Lösung der zur Reduktion nöthigen Menge Zinn ein, in der sie sich unter lebhafter Erwärmung zu einer dunkelgelben Flüssigkeit löst; um die Reaktion zu Ende zu führen, erhitzt man noch einige Zeit im Wasserbade und dampft dann die Lösung vorsichtig ein; sobald dieselbe eine bestimmte Concentration

erreicht hat, scheiden sich die, von nicht völlig farblosem Nitrochinolin herrührenden Verunreinigungen als schwarzgrüner Niederschlag aus, den man abfiltrirt. Das beim Erkalten der Lösung auskrystallisirende Zinndoppelsalz der Base verarbeitet man am Besten getrennt von der Mutterlauge; dasselbe wird in heissem Wasser gelöst und durch andauerndes Einleiten von Schwefelwasserstoff von Zinn befreit. Die abfiltrirte intensiv gelbe Lösung von salzsaurem *p*-Amidochinolin verdampft man zur Entfernung der überschüssigen Salzsäure auf dem Wasserbad zur Trockene; die hinterbleibende Salzmasse wird in wenig heissem Wasser gelöst und die filtrirte Lösung neben Schwefelsäure verdunstet.

Nach kurzer Zeit krystallisirt das salzsaure *p*-Amidochinolin in grossen, glasglänzenden, durchsichtigen Prismen aus, die in reinem Zustand farblos, gewöhnlich aber etwas bräunlich gefärbt sind. In Wasser lösen sich die Krystalle sehr leicht zu einer intensiv gelb, wie Picrinsäurelösung gefärbten Flüssigkeit; beim Erhitzen ist das Salz nur zum geringen Theil unzersetzt sublimirbar. Das salzsaure *p*-Amidochinolin krystallisirt wasserfrei und enthält, einer Chlorbestimmung zu Folge, 2 Mol. Salzsäure auf 1 Mol. der Base.

	Gefunden	Ber. für $C_7H_6 \cdot NH_2 \cdot N \cdot (HCl)_2$
Cl	32.61	32.65 pCt.

Bei der Verbrennung des Salzes wurden folgende Zahlen erhalten:

	Gefunden	Berechnet
C	49.99	49.81 pCt.
H	4.72	4.61 >

Versetzt man die wässrige Lösung des Salzes vorsichtig mit verdünntem Ammoniak, so entsteht eine milchige Trübung und das in Freiheit gesetzte Amidochinolin scheidet sich in Form von Oeltröpfchen aus, die nach kurzer Zeit krystallinisch erstarren; setzt man einen Ueberschuss an Ammoniak zu, so geht die zu Anfang abgeschiedene Base leicht in Lösung und krystallisirt beim Verdunsten derselben in kleinen farblosen Blättchen oder kurzen flachen Nadeln, die man aus Wasser oder Ligroin umkrystallisirt. Die aus wässriger Lösung erhaltenen Krystalle verwitern an der Luft sehr leicht, was die Bestimmung des Wassergehaltes schwierig und ungenau macht; dieselben enthalten 2 Mol. Krystallwasser, das sie beim Trocknen über Schwefelsäure rasch abgeben. Eine Wasserbestimmung ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_6NH_2 \cdot N + 2H_2O$
H ₂ O	19.06	20.00 pCt.

Die Verbrennung der getrockneten Verbindung ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	75.12	75.00 pCt.
H	5.57	5.55 >

Das wasserfreie Amidochinolin schmilzt bei 114° ; es färbt sich an der Luft durch Spuren von Säuredämpfen leicht gelb; in Alkohol und Aether ist es leicht, in Wasser und Ligroin ist es etwas schwerer löslich; beim Erhitzen sublimirt es unzersetzt.

Das Platindoppelsalz des Amidochinolins,



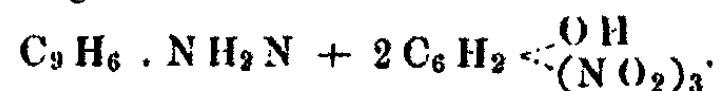
erhält man durch Zusatz von Platinchlorid zu einer verdünnten Lösung des salzsauren Salzes als gelben krystallinischen Niederschlag, der sich beim Erhitzen unter der Flüssigkeit leicht dunkel färbt. Das Salz enthält 2 Mol. Krystallwasser, die es bei 100° leicht abgibt.

	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	4.95	4.89 pCt.

Eine Platinbestimmung im getrockneten Salz ergab:

	Gefunden	Berechnet
Pt	28.05	28.13 pCt.

Durch Zusatz einer wässrigen Picrinsäurelösung zu einer warmen, verdünnten Lösung des salzsauren Amidochinolins erhält man das Picrat der Base in wolligen Nadeln; dasselbe hat die Zusammensetzung



Die Analyse ergab nachstehende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	41.94	41.86 pCt.
H	2.20	2.32 „

Ein *p*-Dimethylamidochinolin, $\text{N C}_9\text{H}_6 \cdot \text{N} \left\langle \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \right\rangle$, habe ich direkt dargestellt aus dem bei der Reduktion von *p*-Nitrosodimethylanilin entstehenden Dimethylamido-*p*-Phenylendiamin durch Kochen mit Glycerin, Schwefelsäure und Nitrobenzol in demselben Verhältniss, welches zur Darstellung des Nitrochinolins Anwendung fand. Das mit Wasser verdünnte Reaktionsprodukt wird nach dem Verjagen des überschüssigen Nitrobenzols mit Natronlauge übersättigt und dann mit Aether ausgeschüttelt. Die beim Abdestilliren des Aethers hinterbleibende dicke, dunkelbraune Flüssigkeit wird im Wasserstoffstrom der Destillation unterworfen; das *p*-Dimethylamidochinolin geht bei etwa 335° als nahezu farbloses Oel über, das meist schon im Kühler zu einer butterartigen, schwach gelb gefärbten, undeutlich krystallinischen Masse erstarrt, die erst nach einiger Zeit vollständig erhärtet, der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei $54-56^{\circ}$. Die Base färbt sich an der Luft sehr rasch dunkel; in Alkohol, Aether, Benzol ist sie leicht löslich, krystallisirt jedoch aus diesen Lösungsmitteln nicht, sondern scheidet sich beim Verdunsten stets als Oel aus. Die Lösungen

der Base in verdünnten Säuren sind intensiv gelbroth gefärbt. Die Analyse der Verbindung ergab folgendes Resultat:

	Gefunden	Berechnet
C	76.62	76.74 pCt.
H	7.14	6.97 >

Ein Platindoppelsalz der Base konnte ich nicht erhalten; Platinchlorid wirkt zersetzend auf dieselbe ein unter Bildung violett gefärbter Lösungen. Das Pierat der Base erhält man als flockig krystallinischen Niederschlag auf Zusatz von wässriger Picrinsäure zur Lösung eines ihrer Salze. Die Verbindung ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln nur wenig löslich und lässt sich nur schwer in reinem Zustand erhalten; am Besten lassen sich die Verunreinigungen entfernen, wenn man die Lösung des Salzes in Eisessig einige Zeit mit Thierkohle kocht und die beim Erkalten sich ausscheidenden feinen Nadeln aus viel siedendem Wasser unter Zusatz von etwas Picrinsäurelösung umkrystallisirt; man erhält es auf diese Weise als lockere, aus sehr feinen Nadelchen bestehende rothgelbe Masse, die bei 215° unter Zersetzung schmilzt und bei raschem Erhitzen auf dem Platinblech verpufft. Einer Verbrennung zu Folge enthält das Salz 1 Mol. Picrinsäure auf 1 Mol. der Base, entsprechend der Formel

$$C_9H_6N(CH_3)_2 \cdot N + C_6H_2 \begin{matrix} O H \\ \diagdown \diagup \\ (N O_2)_3 \end{matrix}$$

	Gefunden	Berechnet
C	51.27	50.87 pCt.
H	3.74	3.74 >

Mit Jodmethyl vereinigt sich das *p*-Dimethylamidochinolin beim Erhitzen leicht zu einer rothen, krystallinischen Masse, die aus heissem Wasser in langen glänzenden, hochrothen Nadeln krystallisirt. Eine Jodbestimmung ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_6N(CH_3)_2N \cdot C_2H_5J$
J	40.53	40.44 pCt.

Führt man die Verbindung durch Kochen mit frisch gefälltem Chlorsilber in das Chlorid über und versetzt dessen Lösung mit Platinchlorid, so entsteht ein gelber krystallinischer Niederschlag von der Zusammensetzung $[C_9H_6N_2(C_2H_5)_3]_2PtCl_6$: eine Platinbestimmung ergab:

	Gefunden	Berechnet
Pt	25.03	25.12 pCt.

2. *o*-Nitrochinolin aus *o*-Nitranilin.

Wird Orthonitranilin in derselben Weise wie die Paraverbindung mit Glycerin, Schwefelsäure und Nitrobenzol erhitzt, so erhält man ein Produkt, aus dem sich das Orthonitrochinolin auf dem im Vor-

hergehenden beschriebenen Wege leicht isoliren lässt. Dasselbe ist — wie zu erwarten stand — mit der durch Nitriren von Chinolin entstehenden Verbindung identisch. Bei der Analyse wurde folgendes Resultat erhalten:

	Gefunden	Berechnet
C	61.94	62.07 pCt.
H	3.53	3.45 »

Der Körper schmilzt wie das zur Controlle aus reinem Chinolin direkt dargestellte Nitrochinolin bei 89°, und verhält sich genau wie dieses den Lösungsmitteln gegenüber; mit Platinchlorid liefert die salzsaure Lösung der Verbindung einen gelben krystallinischen Niederschlag, der aus warmer verdünnter Salzsäure in kleinen röthlichgelben Nadeln krystallisirt.

3. Phenanthrolin und Oxyphenanthrolin aus *m*-Nitranilin.

Durchaus anders als bei Para- und Orthonitranilin verläuft die Glycerinreaktion bei Anwendung der Metaverbindung. Benützt man zunächst die bei der Darstellung des *p*-Nitrochinolins angegebenen Verhältnisse zwischen Glycerin, Schwefelsäure, Nitrobenzol und der Base, so bleibt auch bei längerem Kochen ein grosser Theil derselben unverändert; man vermeidet dies durch Anwendung einer grösseren Menge Glycerin und Schwefelsäure.

Wird das mit Wasser verdünnte durch Destillation von unverändertem Nitrobenzol befreite Reaktionsprodukt mit Natronlange neutralisirt und dann mit Benzol ausgeschüttelt, so hinterbleibt nach dem Abdestilliren des letzteren ein dunkel gefärbtes Oel, das bald krystallinisch erstarrt und sich in erwärmtem, mit wenig Benzol versetztem Ligroin nur theilweise löst. Die vom Rückstand abgegossene Flüssigkeit scheidet dann zunächst geringe Mengen einer bei 159—160° schmelzenden Substanz in krystallinischen Krusten, zuweilen auch in kurzen, schwach gelb gefärbten Nadeln ab, von denen man die Lösung abgiesst; beim freiwilligen Verdunsten derselben erhält man durchsichtige, zu Rosetten vereinigte vierseitige Tafeln, die meist noch gelb gefärbt sind, aber durch nochmaliges Umkrystallisiren unter Anwendung von Thierkohle leicht farblos erhalten werden.

Die Verbindung lässt sich unzersetzt destilliren, ihr Schmelzpunkt liegt bei 78—79°; aus heissem Wasser krystallisirt dieselbe in feinen Nadeln, die Krystallwasser enthalten und bei 65—66° schmelzen. Uebergiesst man die wasserfreien Krystalle mit Wasser, so werden sie unter Bildung des Hydrates sofort undurchsichtig und zerfallen nach kurzer Zeit zu einer pulverigen Masse. Diesen Eigenschaften, sowie dem Ergebnis der Analyse zu Folge, ist der Körper identisch

mit dem von Skraup¹⁾ aus Metadiamidobenzol erhaltenen *m*-Phenanthrolin. Die Verbrennung der wasserfreien Verbindung ergab nachstehende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_8N_2$
C	80.06	80.00 pCt.
H	4.44	4.44 »
N	15.80	15.55 »

Die Lösung der Base in verdünnter Salzsäure giebt auf Zusatz von Platinchlorid einen aus röthlichgelben kleinen Nadeln bestehenden Niederschlag, der sich aus heissem Wasser unter Zusatz von Salzsäure umkrystallisiren lässt. Die Zusammensetzung der Verbindung entspricht der Formel $[C_{12}H_8N_2(HCl)_2]PtCl_4 + H_2O$. Eine Wasserbestimmung ergab:

	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	2.97	2.95 pCt.

Der Plattingehalt des getrockneten Salzes beträgt:

	Gefunden	Berechnet
Pt	33.13 pCt.	33.27 pCt.

Sehr auffallend ist es, dass bei der im Vorhergehenden geschilderten Reaktion nur die Nitrogruppe in Metastellung zur Bildung eines Pyridinringes verwendet wird²⁾; beim Ortho- und namentlich beim Paranitranilin konnte ich bis jetzt trotz zahlreicher in dieser Richtung angestellter Versuche kein entsprechendes Paraphenanthrolin erhalten.

Der bei der Darstellung des *m*-Phenanthrolins in geringer Menge als Nebenprodukt auftretende Körper, der in benzolhaltigem Ligroin sehr schwer löslich ist, und bei 159—160° schmilzt, ist seinem ganzen Verhalten nach als Oxyphenanthrolin $C_{12}H_7(OH)N_2$ anzusprechen. Die Verbindung löst sich mit Leichtigkeit in kalter verdünnter Natronlauge und wird aus dieser Lösung beim Einleiten von Kohlensäure als pulverig krystallinischer Niederschlag ausgefällt; in erwärmtem Alkohol oder Benzol ist sie in reichlicher Menge löslich und krystallisirt namentlich leicht aus letztgenanntem Lösungsmittel in farblosen glänzenden Nadeln. Die Analyse führte zu folgenden Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	73.51	73.47 pCt.
H	4.28	4.08 »

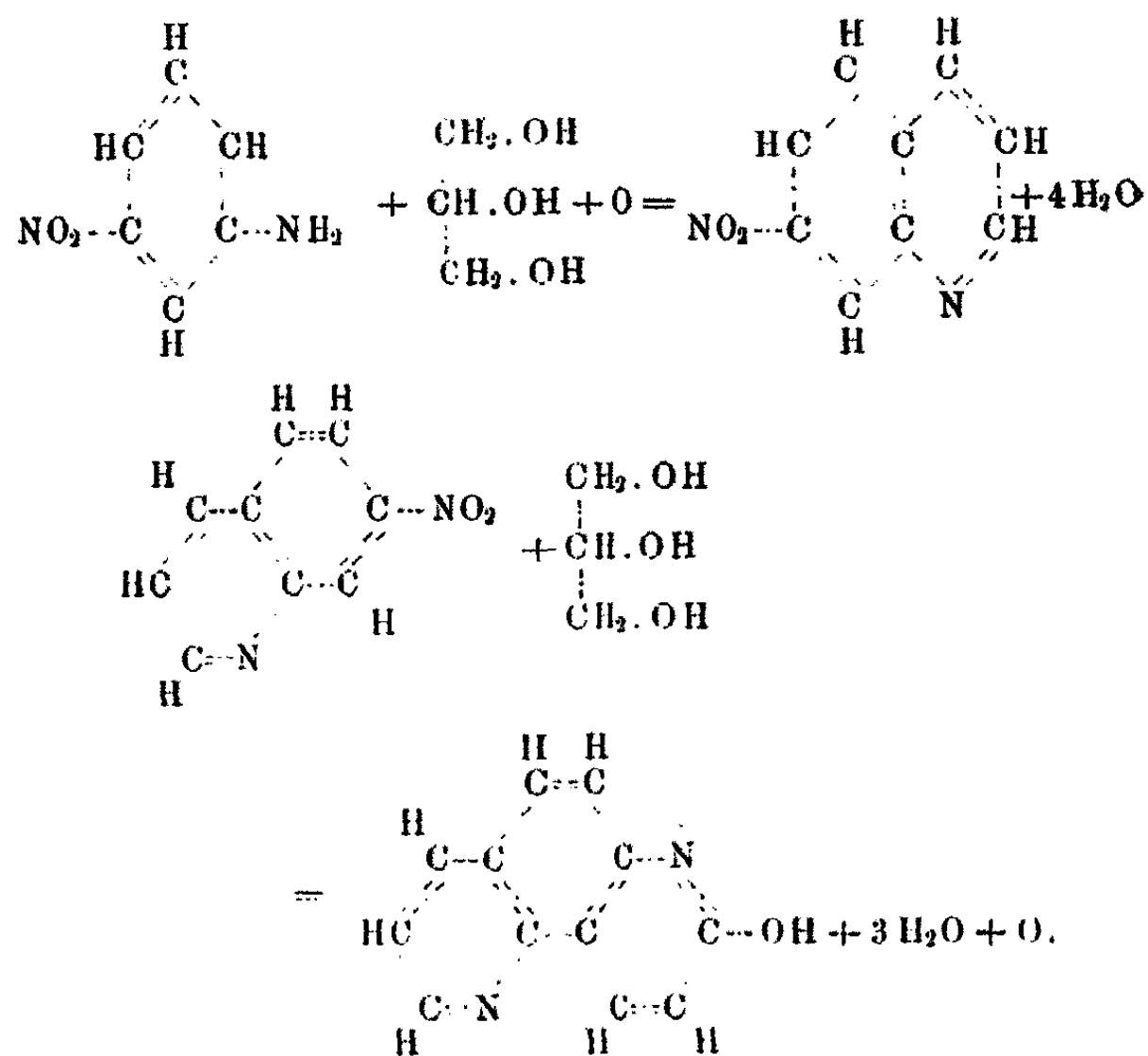
¹⁾ Monatsh. f. Chem. III, 573.

²⁾ Auch Skraup hat bei Einwirkung von *m*-Nitrobenzoesäure auf Anilin, Glycerin und Schwefelsäure neben viel Chinolin kleine Mengen von Chinolinbenzocarbonsäure auftreten sehen, konnte aber auch aus *o*-Nitrophenol das *o*-Oxychinolin in ähnlicher Weise erhalten.

Auch in verdünnten Säuren ist die Verbindung leicht löslich; die erwärmte salzsaure Lösung giebt mit Platinchlorid einen aus feinen gelben Nadelchen bestehenden Niederschlag, welcher dem Platindoppelsalz des Phenanthrolins entsprechend zusammengesetzt ist und wie dieses 1 Mol. (vielleicht auch $1\frac{1}{2}$ Mol.) Krystallwasser enthält. Eine Wasserbestimmung ergab 3.22 pCt. Wasser statt der berechneten 2.87 pCt. Der Plattingehalt des getrockneten Salzes entspricht dem von der Formel $[\text{C}_{12}\text{H}_7(\text{OH}) \cdot \text{N}_2(\text{HCl}) \cdot 2]\text{PtCl}_4$ verlangten:

	Gefunden	Berechnet
Pt	32.33	32.39 pCt.

Was die Constitution dieses Oxyphenanthrolins betrifft, so dürfte, der Entstehung aus *m*-Nitranilin und Glycerin entsprechend, dessen Hydroxylgruppe wohl in dem unter Mitwirkung der Nitrogruppe entstandenen Pyridinring anzunehmen sein, und zwar scheint mir nicht unwahrscheinlich, dass sie dem Stickstoff gegenüber die Orthostellung einnimmt. Die Entstehung des Körpers würde sich dieser Auffassungsweise entsprechend durch nachstehendes Schema ausdrücken lassen:



Da zur Bildung des α -Oxyphenanthrolins der obigen Gleichung entsprechend die Mitwirkung eines weiteren Nitrokörpers bei der Glycerinreaktion nicht notwendig erscheint, so habe ich, in der Hoff-

nung, vielleicht eine bessere Ausbeute zu erhalten, die Darstellung auch ohne Anwendung von Nitrobenzol durchgeführt, aber bis jetzt kein besonders günstiges Resultat erzielen können, weil bei der Reaktion alsdann eine ungleich grössere Menge harzartiger Produkte entsteht als bei Zusatz von Nitrobenzol. Das Auftreten von Chinolin — aus Nitrobenzol entstanden — habe ich auch in diesem Fall nie constatiren können.

Das Oxyphenanthrolin beabsichtige ich namentlich hinsichtlich seiner Constitution noch näher zu untersuchen und werde ferner festzustellen suchen, ob eine Bildung von Oxyderivaten der Chinolinbasen auch bei Behandlung anderer Nitrokörper der aromatischen Reihe mit Glycerin und Schwefelsäure stattfindet.

Aachen, im März 1883.

136. V v. Richter: Ueber Cinnolinderivate.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. d. K. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 20. März.)

Die vorliegende Untersuchung wurde in der Absicht unternommen, von der Orthonitrophenylpropionsäure ausgehend das Orthooxyacetophenon, $C_6H_4(OH) \cdot CO \cdot CH_3$, darzustellen, um mittelst desselben zur Synthese der α -Cumarsäure oder eines neuen Isomeren derselben zu gelangen und so einen Beitrag zur Aufklärung der Constitution der ungesättigten Verbindungen zu liefern. Ueber die Erreichung dieses Zieles auf einem etwas anderen Wege hoffe ich bald berichten zu können. Zunächst ergab die Untersuchung ein ganz anderes Resultat, von nicht unerheblichem Interesse, indem sie zur Erschliessung einer neuen Gruppe von Körpern führte, welche als Derivate einer Stammsubstanz $C_8H_6N_2$ aufzufassen sind, die ich ihrer Analogie mit dem Chinolin wegen mit dem Namen Cinnolin bezeichne:



Das Cinnolin kann als ein Chinolin aufgefasst werden, in welchem die an Sauerstoff gebundene CH-Gruppe durch ein Stickstoffatom vertreten ist; es enthält eine sechsgliedrige aus 4 Kohlenstoff- und 2 Stickstoffatomen bestehende geschlossene Kette. Es reiht sich daher der Cinnolinkern an die stickstoffhaltigen Kerne des Pyrrols und Indols, des Pyridins und Chinolins, den Stammsubstanzen wichtiger Körpergruppen, deren Ketten indess nur 1 Stickstoffatom einschliessen. Die einzige dem Cinnolin ähnlich constituirte Substanz mit 2 Stickstoff-

atomen ist das von E. Fischer dargestellte sogenannte Anhydrid der Orthohydrazinbenzoesäure,

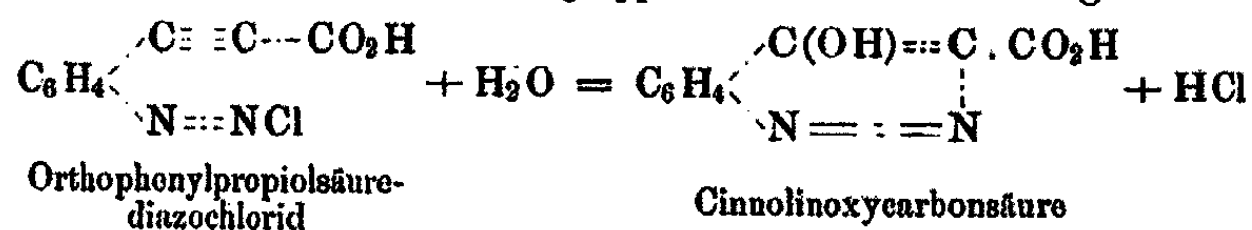


welches vielleicht analog dem Carbostyryl als ein Lactim

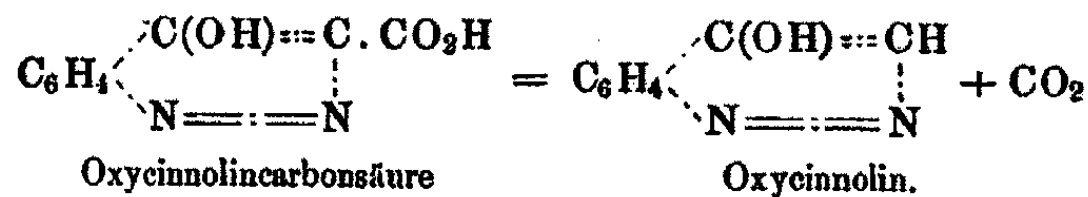


aufzufassen ist.

Besonders bemerkenswerth ist die Bildungsweise des Cinnolinkerns und zunächst seiner Oxycarbonsäure, $\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2(\text{OH}^1) \cdot \text{CO}_2\text{H}$. Dieselbe entsteht aus dem Diazochlorid der Orthoamidophenylpropionsäure, indem unter Aufnahme von 1 Molekül Wasser und Abspaltung von Chlorwasserstoff die Diazogruppe in die Seitenkette eingreift:

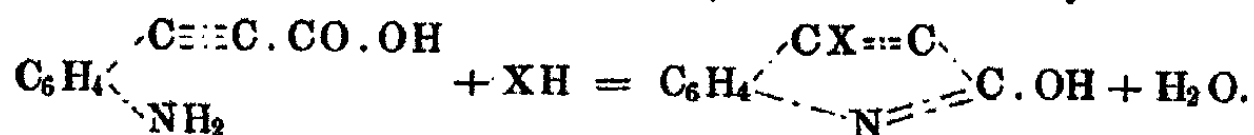


Die Reaktion findet in der verdünnten wässrigen Lösung des Diazochlorids beim Erwärmen auf 70° statt. Ohne jede Stickstoffentwicklung scheidet sich dann allmählich die Säure in glänzenden Nadeln aus, und zwar in nahezu theoretischer Menge. Es liegt daher nahe, diese eigenthümliche Reaktion auch auf andere analog constituirte Diazoverbindungen auszudehnen. Beim Erhitzen der Cinnolinoxycarbonsäure auf 260° zerfällt sie glatt in Kohlendioxyd und Oxycinnolin, $\text{C}_8\text{H}_4(\text{OH})\text{N}_2$:



Durch Reduktion des Oxycinnolins ist die Bildung der Stammsubstanz, des Cinnolins, $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2$, zu erwarten.

Die Reaktion der Cinnolinbildung, bzw. der Cinnolinoxycarbonsäure, verläuft ähnlich den von Baeyer und Bloem²⁾ in scharfsinniger Weise nachgewiesenen Umwandlungen der Orthoamidophenylpropionsäure zu γ -Derivaten des Carbostyryls, d. h. des α -Oxychinolins:



¹⁾ Diese Berichte XIII, 679.

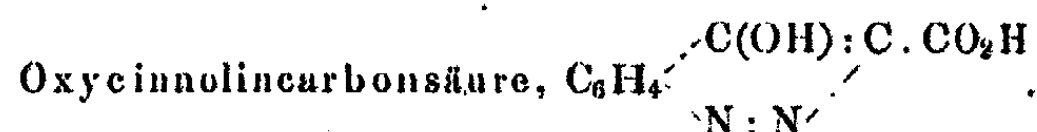
²⁾ Diese Berichte XV, 2147.

Diese Umwandlungen sind von Baeyer in folgender Regel formulirt worden ¹⁾: »Schliessen sich die beiden Seitenketten der Orthoamidophenylpropionsäure zu einem Ringe, so geschieht das unter gleichzeitiger Addition von HCl, HBr, HJ und H(OH) an die dreifach gebundenen Kohlenstoffatome.« Das Stickstoffatom der Amidgruppe greift das dritte Kohlenstoffatom der Seitenkette an unter Bildung des beständigen sechsgliedrigen Ringes. Die Bildungsweise der Cinnolinoxycarbonsäure aus der Diazophenylpropionsäure bestätigt die Regel von Baeyer. Die dreiwertig gebundenen Kohlenstoffatome addiren die Elemente des Wassers und die Diazogruppe greift in das zweite Kohlenstoffatom der Seitenkette ein, indem wiederum ein sechsgliedriger, aber jetzt 2 Stickstoffatome enthaltender Ring gebildet wird. Es erscheint daher wahrscheinlich, dass bei der Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren auf die Diazophenylpropionsäure direkt die entsprechenden Halogenderivate der Cinnolincarbonsäure erhalten werden können.

Als Ausgangssubstanz zur Gewinnung der Cinnolinoxycarbonsäure diente die Orthoamidophenylpropionsäure, welche von Baeyer und Bloem (a. a. O.) durch Reduktion von Orthonitrophenylpropionsäure erhalten worden ist. Bei ihrer Darstellung stiess ich jedoch auf einige Schwierigkeiten. Verfährt man in der angegebenen Weise, dass man zu der ammoniakalischen Lösung der Nitrosäure allmählich die wässrige Eisenvitriollösung und Ammoniak hinzufügt, so entsteht grösstentheils das der Amidosäure isomere γ -Oxycarbostyryl. Uebergiesst man das erhaltene Produkt mit Salzsäure und etwas Natriumnitritlösung, so wird das Oxycarbostyryl in ein ziegelrothes Pulver verwandelt, während die in geringer Menge gebildete Amidosäure sich auflöst. Die Bildung der letzteren scheint daher hierbei nur unter ganz bestimmten, schwer fassbaren Bedingungen stattzufinden. Eine sichere und reichliche Ausbeute an reiner Amidophenylpropionsäure resultirt dagegen bei dem umgekehrten Verfahren, wenn man die ammoniakalische Lösung der Nitrosäure allmählich zu der mit Ammoniak übersättigten Eisensulfatlösung (11 Theile) hinzufügt. Es findet hierbei eine geringe Erwärmung statt, die zweckmässig nicht gemässigt wird. Man lässt das Gemenge eine bis zwei Stunden stehen, filtrirt den schwarzbraunen Niederschlag von Eisenoxydoxydul ab, neutralisirt das klare ammoniakalische Filtrat mit Salzsäure und fügt dann noch wenig überschüssige Salzsäure hinzu. Nach einigen Minuten beginnt die Abscheidung der Amidophenylpropionsäure in Form eines schwach gelblich gefärbten, krystallinischen Pulvers und ist nach einigen Stunden in der

¹⁾ Diese Berichte XV, 2153.

Kälte beendigt. Die Ausbeute an Amidosäure beträgt so 60—65 pCt. der angewandten Nitrosäure. Hierbei ist noch zu bemerken, dass die Nitrosäure in ganz reinem Zustande angewandt werden muss und eventuell mittelst ihres Aethylesters zu reinigen ist. Die von der ausgeschiedenen Amidosäure abfiltrirte Lösung enthält noch eine gewisse Menge derselben gelöst. Durch Zufügen von Salzsäure und Natriumnitrit und Erhitzen kann aus dieser Lösung direkt Cinnolinoxycarbonsäure in einiger Menge, wenn auch in weniger reinem Zustande, gewonnen werden.



Zur Darstellung dieser Säure verfährt man am besten in folgender Weise: Die Orthoamidopropiolsäure (je 2 g) wird in rauchender Salzsäure (5—6 g) unter Zusatz von etwas Wasser (15—20 g) bei gelindem Erwärmen gelöst; beim Erkalten scheidet sich das salzsaure Salz in farblosen Nadeln aus. Zu dem erkalteten Krystallbrei fügt man allmählich die Lösung von Natriumnitrit (1 Theil) in wenig Wasser, bis alle Krystalle gelöst sind, filtrirt eventuell die Lösung des Diazochlorides von einer geringen flockigen Abscheidung, giesst die Lösung in warmes Wasser (etwa 300 Theile) und erwärmt auf dem Wasserbade auf 70°. Es beginnt dann allmählich die Abscheidung der Oxycinnolincarbonsäure in gelben bis bräunlich gefärbten, glänzenden, flachen Nadeln; man erwärmt noch einige Zeit, lässt erkalten und filtrirt die Substanz ab. Die Ausbeute beträgt gegen 100 pCt. der angewandten Amidophenylpropiolsäure. Die so erhaltene Säure ist in Wasser fast unlöslich, sehr schwer löslich auch in kochendem Alkohol und Aether, leichter in kochendem Eisessig, und krystallisirt aus diesen Lösungsmitteln in farblosen, feinen, langen Nadeln. Am besten reinigt man sie durch Krystallisation aus kochender 50procentiger Essigsäure. Hierbei scheidet sich aus der heiss gesättigten Lösung zunächst die Säure in sehr kleinen, prismatischen Krystallen ab; alsdann erfüllt sich das Gefäss mit den feinen Nadeln, die in trockenem Zustande mattglänzend sind und einen sehr voluminösen Fäls bilden. Die Prismen krystallisiren aus viel heisser Essigsäure wieder in Nadeln und schmelzen (unter Zersetzung) bei derselben Temperatur wie die letzteren. Die Substanz zeigt mithin bei der Krystallisation ein ähnliches Verhalten, wie das Dioxybenzophenon.¹⁾ Leichter als in Essigsäure löst sich die Säure in heisser, concentrirter Salzsäure und krystallisirt aus derselben in feinen Schüppchen. Auch in dieser Form schmilzt

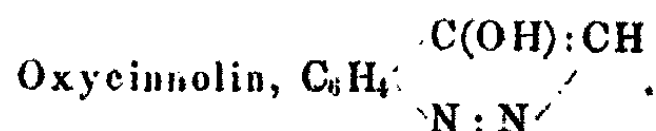
¹⁾ A. Baeyer, Ann. Chem. Pharm. 202, 127.

die Säure unter Zersetzung (Abspaltung von Kohlensäure) bei 260—265°, je nachdem sie langsamer oder rascher erhitzt wird.

Die Analyse der Säure (mittelst Bleichromat) ergab für dieselbe die Formel $C_9H_6N_2O_3$:

	Berechnet		Gefunden
C ₉	108	56.84	56.5 pCt.
H ₆	6	3.15	3.4 »
N ₂	28	14.73	14.7 »
O ₃	48	25.24	— »
	190	100.00.	

Die Säure löst sich leicht in Ammoniak und kohlensauren Alkalien und spaltet, wie erwähnt, beim Erhitzen Kohlensäure ab.



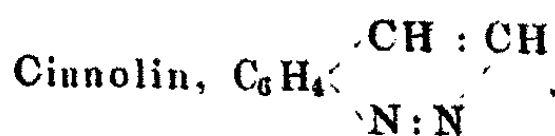
Die Umwandlung der Oxycinnolincarbonsäure in Oxycinnolin verläuft sehr leicht und glatt beim Erhitzen für sich auf 260° und verhält sie sich demnach ähnlich einigen Chinolincarbonsäuren. Man erhitzt im Reagenzrohr entweder im Oelbade oder direkt auf der Flamme. Es findet ein lebhaftes Aufschäumen statt, in geringer Menge sublimiert das gebildete Oxycinnolin in weissen Flocken und der flüssige Rückstand erstarrt beim Erkalten zu einer mehr oder weniger dunkel gefärbten, strahligen Krystallmasse. Die Ausbeute an Oxycinnolin ist beinahe die theoretische; eine quantitative Bestimmung ergab nahezu den berechneten Gewichtsverlust.

Das Oxycinnolin ist in Alkohol und Aether leicht löslich, krystallisiert aber daraus nur schlecht und lässt sich namentlich nicht entfärben. Am besten reinigt man das Rohprodukt durch Krystallisation aus heisser, verdünnter Essigsäure unter Zusatz von Thierkohle, oder aus kochendem Wasser, in welchem es nur wenig löslich ist. Beim Erkalten des heissen Filtrates scheidet sich das Oxycinnolin in farblosen Krystallfittern oder kleinen Prismen aus. Die von den Krystallen abfiltrirte wässrige oder essigsäure Lösung giebt beim Eindampfen noch eine reichliche Menge der Substanz. Dieselbe schmilzt constant bei 225° und sublimiert in weissen, krystallinischen Flocken, die den gleichen Schmelzpunkt zeigen.

Die Analyse (mittelst Bleichromat) bestätigte die Formel $C_8H_4N_2O$:

	Berechnet		Gefunden
C ₈	96	65.73	65.5 pCt.
H ₄	4	4.13	4.3 »
N ₂	28	19.18	18.9 »
O	16	10.96	— »
	146	100.00.	

Das Oxycinnolin gleicht in seinem chemischen Verhalten dem α -Oxychinolin (Carbostyryl) und besitzt zugleich einen sauren (phenolartigen) wie auch basischen Charakter, beides aber in stärker ausgesprochenem Maasse als das Carbostyryl. Es löst sich in den Aetzalkalien, aber auch in den Carbonaten, ferner beim Erwärmen ziemlich leicht in verdünnten Säuren. Aus der concentrirten salzsauren Lösung scheidet sich das salzsaure Salz in farblosen, glänzenden Nadeln aus, die an der Luft verwittern. Nach Zusatz von Platinchlorid krystallisirt das Platindoppelsalz in undeutlich ausgebildeten, meist warzenförmig gruppirten, kleinen Prismen. Eine Bestimmung des Plattingehaltes bestätigte die Formel $(C_8H_6N_2O \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$.



Zur Ueberführung des Oxycinnolins in die Stammsubstanz $C_8H_6N_2$ boten sich, nach Analogie mit der Reduktion des Carbostyryls zu Chinolin, verschiedene Wege dar, unter denen zunächst der einfachste — die Destillation mit Zinkstaub — gewählt wurde, obgleich dieses Verfahren auch beim Carbostyryl nur eine geringe Ausbeute giebt. Rohes Oxycinnolin, wie es direkt durch Erhitzen der Oxycarbonsäure erhalten wird, wurde in Mengen von 1—2 g (im Ganzen 5 g) aus einer Röhre mit Zinkstaub destillirt. Es resultirte ein dickes, schwer flüchtiges Oel (gegen $1\frac{1}{2}$ g), indem zugleich starke Ammoniakentwicklung auftrat. Das Produkt wurde mit Natronlauge geschüttelt, um es vom eventuell mit überdestillirten Oxycinnolin zu reinigen. Das rückständige intensiv riechende Oel zeigte die Reaktionen des Oxindols: kirschrothe Färbung eines mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn, rothe Färbung der wässrigen Lösung durch rauchende Salpetersäure. Die Bildung von Indol, C_8H_7N , aus Oxycinnolin, $C_8H_6N_2O$, ist ganz analog der leichten Umwandlung von Carbostyryl in Indolderivate, von Chinolin in Indol. Die Menge des gebildeten Indols ist jedoch nur gering, da sich das Oel grösstentheils in verdünnter Salzsäure löste. Um es völlig vom Indol zu trennen, wurde die salzsaure Lösung mit Aether ausgeschüttelt. Dieselbe zeigte dann nicht mehr die Reaktionen des Indols, besitzt aber die Eigenschaft einen Fichtenspahn intensiv orange zu färben. Natronlauge fällt aus der Lösung einen weissen, flockigen Niederschlag, der den eigentümlichen Geruch des Oeles besitzt, welcher zugleich an Nicotin und Chinolin erinnert. Durch Platinchlorid wird aus der salzsauren Lösung sogleich ein gelbes, flockiges Platinsalz gefällt, das beim Versuche es umzukrystallisiren grösstentheils verharzte. Der Beginn der Ferien und Mangel an Material nöthigten zum Abschluss, und ist durch weitere Untersuchungen festzustellen, ob hier wirklich die gesuchte Stammsubstanz $C_8H_6N_2$ vorlag

oder eventuell auf einem anderen Wege darzustellen ist. Zugleich glaube ich weitere Untersuchungen in dieser Richtung, Condensation analoger Diazoverbindungen, mir reserviren zu dürfen.

Die vorstehende Arbeit wurde im hiesigen Laboratorium ausgeführt, und sage ich Herrn Professor A. Baeyer für die freundliche Aufnahme in demselben meinen besten Dank.

München, den 15. März 1883.

187. Georg Kauffmann: Ueber das β -Naphthocumarin.

[Aus dem chem. Universitätslaboratorium in Breslau: mitgetheilt von V. v. Richter.]

(Eingegangen am 20. März.)

In einer früheren Mittheilung¹⁾ wurde die Darstellung eines β -Naphthaldehyds durch Einwirkung von Chloroform und Aetznatron auf β -Naphthol, ferner die ihm entsprechende Naphtholcarbonsäure beschrieben. Es erschien von Interesse den erhaltenen Naphthaldehyd der Perkin'schen Reaktion zu unterwerfen. Einerseits konnte dadurch ein Aufschluss über die Constitution desselben gewonnen werden, indem nur die der Orthoreihe angehörigen Oxyaldehyde befähigt sind durch innere Condensation Cumarine zu bilden, andererseits regten die neueren Beobachtungen über die Existenz zweier isomeren Orthocumarsäuren und deren eigenthümliche Beziehungen zum Cumarin die Frage an, ob diese bemerkenswerthen Verhältnisse in der Naphthalinreihe ein Analogon finden und dadurch eine allgemeine Giltigkeit erlangen.

Zur Gewinnung des gesuchten Naphthocumarins wurde zunächst der Naphthaldehyd (je 3 g) mit wasserfreiem Natriumacetat (3 g) und Essigsäureanhydrid (6 g) im Kölbchen mit aufgerichtetem Glasrohr während einiger Stunden gekocht, wobei nur eine schwache Bräunung der Flüssigkeit stattfindet. Das Produkt wurde sodann zur Lösung des Natriumacetats und des Anhydrides mit Wasser behandelt und ein braun gefärbtes Oel erhalten, das in kurzer Zeit zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Dieselbe wurde zur Reinigung wiederholt aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Beim raschen Erkalten der concentrirten Lösung scheidet sich die Substanz als feines Krystallpulver, aus einer verdünnteren Lösung in kleinen Blättchen ab. Die so rein und fast farblos erhaltene Substanz schmilzt bei 124° und erstarrt zu einer gummiartigen, harten Masse, die, bis nahe zum Schmelzpunkt erhitzt, bei der Berührung mit einigen Kryställchen sich wieder

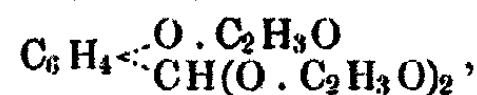
¹⁾ Diese Berichte XV, 304.

in den krystallinischen Körper verwandelt. Die Substanz ist in Wasser ganz unlöslich, löst sich dagegen ziemlich leicht in Alkohol und Essigsäure und giebt mit Eisenchlorid eine dunkelbraune Färbung. Die Analyse ergab für dieselbe die Formel



	Berechnet		Gefunden		
			I.	II.	
C ₁₇	204	64.55	64.59	64.29	pCt.
H ₁₆	16	5.07	5.31	5.36	»
O ₆	96	30.38	—	—	»
	316	100.00			

Es lag somit eine Verbindung vor, welche dem durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Aethylaldehyd entstehenden Essigsäureäthylidenäther, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2$, analog zusammengesetzt ist. Eine nähere Einsicht der Literatur ergab, dass ähnliche Verbindungen auch aus aromatischen Oxyaldehyden dargestellt worden sind; so von Perkin ¹⁾ aus dem Salicylaldehyd die Verbindung



ferner von Tiemann und Herzfeld ²⁾ die entsprechende Verbindung des Paraoxybenzaldehyds.

Beim Kochen mit Natronlauge zerfällt die Acetylverbindung leicht wieder in Essigsäure und β -Naphtholaldehyd. Aus der dunkelbraun gefärbten Lösung (die alkalischen Lösungen des letzteren bräunen sich rasch an der Luft) wurde durch Schwefelsäure ein gelber Niederschlag gefällt, der nach dem Umkrystallisiren alle Eigenschaften des Naphtholaldehydes zeigte. Bei der Destillation der übersättigten Lösung ging Essigsäure über.

Dass die Verbindung die angegebene Zusammensetzung besitzt und nicht das Monoacetylderivat $\text{C}_{10}\text{H}_6 \begin{array}{c} \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \\ \text{CHO} \end{array}$ darstellt, geht schon aus der Elementaranalyse mit Sicherheit hervor. Zur weiteren Feststellung wurde die Menge der bei der Zersetzung überdestillirten Essigsäure bestimmt und Zahlen gefunden, die mit den berechneten nahe übereinstimmten (berechnet für die Triacetylverbindung 57 pCt., für die Monoacetylverbindung 28 pCt. Essigsäure).

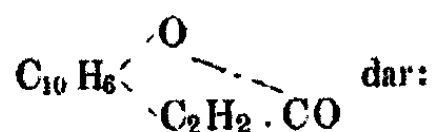
Wiederholte Versuche ergaben, dass beim Erhitzen von Naphtholaldehyd mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid unter gewöhnlichem Druck es in keiner Weise gelingt das gesuchte Cumarin, bzw. eine

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 148, 205.

²⁾ Diese Berichte X, 66.

Cumarsäure zu gewinnen. Dagegen wurde bei der Destillation der Triacetylverbindung unter Abspaltung von Essigsäureanhydrid das Naphtocumarin, obgleich nur in geringer Menge, erhalten. Es ist dies insofern bemerkenswerth, als nach den vorliegenden Untersuchungen die Cumarin-Condensation stets nur bei Anwesenheit eines Natriumsalzes stattfindet. Diese Beobachtung führte dazu, die Darstellung des Naphtocumarins bei höherer Temperatur unter Druck zu versuchen. Es gelingt dies leicht unter folgenden Bedingungen.

β -Naphtolaldehyd (2 Theile) wird mit Natriumacetat (2 Theile) und Essigsäureanhydrid (9–10 Theile) im zugeschmolzenen Rohr auf 180° während $2\frac{1}{2}$ Stunden erhitzt; längeres und höheres Erhitzen giebt nur eine schlechte Ausbeute. Der Inhalt des Rohrs findet sich zu einer dunkelbraunen Masse erstarrt. Nach dem Behandeln mit Wasser resultirt eine hellgraue Substanz, welche aus mässig verdünnter Essigsäure umkrystallisirt wird, wobei in geringer Menge ein braunes Harz hinterbleibt. Zur völligen Reinigung wurde die warme essigsäure Lösung mit Wasser bis zur Trübung versetzt und filtrirt; es schieden sich dann aus der klaren, hellgelben Lösung feine, filzige, fast farblose Nadeln aus. Dieselben stellen das gesuchte Naphtocumarin,



	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C_{13}	156	79.59	79.93	79.45 pCt.
H_8	8	4.08	4.40	4.36 >
O_2	32	16.33	—	— >
	196	100.00.		

Des Naphtocumarin ist in Essigsäure, Alkohol, Aether und Chloroform leicht, in heissem Wasser nur wenig löslich, krystallisirt in glasglänzenden, filzigen Nadeln und schmilzt bei 118° . Die wässrige Lösung zeigt eine bläuliche Fluorescenz und riecht beim Erhitzen schwach cumarinartig. Man gewinnt nach dem angegebenen Verfahren gegen 40 pCt. des angewandten Naphtolaldehyds an Naphtocumarin.

Zur weiteren Charakterisirung des erhaltenen Naphtocumarins wurde aus ihm die entsprechende Cumarsäure dargestellt. Durch Kochen mit verdünnter Kalilauge konnte keine Säure gewonnen werden; das Cumarin löst sich dabei zwar mit gelber Farbe auf, wird aber durch Säuren wieder unverändert ausgefällt. Dagegen wird durch höheres Erhitzen mit concentrirter Alkalilauge eine Naphtocumarsäure erhalten. Das Naphtocumarin zeigt mithin gegen Alkalien dasselbe Verhalten, wie das gewöhnliche Cumarin, und lässt sich daher annehmen, dass in der verdünnten alkalischen Lösung das Salz einer isomeren Naphtocumarsäure enthalten ist, welche der α -Cumarsäure

oder Cumarinsäure entspricht und gleich letzterer in freiem Zustande sogleich in Wasser und ihr Anhydrid, das Naphtocumarin, zerfällt.

Zur Gewinnung der oben erwähnten beständigen Naphtocumarsäure wird Naphtocumarin (2 Theile) mit Aetzkali (5 Theile) und Wasser (5 Theile) im zugeschmolzenen Rohr auf 170° während 2—3 Stunden erhitzt. Aus der dunkelbraunen Lösung wird durch Salzsäure ein voluminöser Niederschlag gefällt, der sich schon in der Kälte in kohlensaurem Natron unter Kohlensäureentwicklung auflöst, mit Rücklassung von gallertartiger Kieselsäure, entstanden durch Einwirkung der Kalilauge auf das Glasrohr. Die klare, hellgelbe Lösung giebt mit Salzsäure einen weissen Niederschlag, der, aus Alkohol umkrystallisirt, ein hellgelbes Krystallpulver bildet, sauer reagirt und die

Naphtocumarsäure, $C_{10}H_6 \begin{matrix} OH \\ | \\ CH:CH \end{matrix} \cdot CO_2H$ darstellt:

	Berechnet		Gefunden
C ₁₃	156	72.90	73.22 pCt.
H ₁₀	10	4.67	4.79 „
O ₃	48	22.43	— „
	214	100.00.	

Der Schmelzpunkt der Naphtocumarsäure liegt bei 170°. Sie ist in Wasser und verdünnter Essigsäure fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol.

Weitere Versuche sollen sich auf die Darstellung der Alkylderivate der zwei isomeren Naphtocumarsäuren erstrecken.

Durch die Ueberführung des β -Naphtolaldehyds in ein Cumarin ist erwiesen, dass in ihm die beiden Seitengruppen sich in der Orthostellung zu einander befinden. Es erübrigt zur völligen Aufklärung der Constitution noch festzustellen, ob die Aldehydgruppe eine α - oder β -Stellung im Naphtalinkern einnimmt. Wie es scheint, wird bei der Oxydation des β -Naphtolaldehyds mittelst Chromsäurelösung durch Elimination der Aldehydgruppe, indem die zunächst entstehende β -Naphtolcarbonsäure, $C_{10}H_6(OH)CO_2H$, leicht Kohlensäure abspaltet ¹⁾, β -Naphtochinon, $C_{10}H_6O_2$, gebildet.

¹⁾ Diese Berichte XV, 804.

138. Anton Seyda: Ueber Sulfosäuren des Hydrochinons.

[Aus dem chem. Hauptlaboratorium in Breslau; mitgetheilt
von V. v. Richter.]

(Eingegangen am 20. März.)

Vorliegende Untersuchung betrifft die Mono- und Disulfosäure des Hydrochinons, von denen erstere bisher nicht bekannt, letztere nur ungenügend erforscht war. Ferner wurden ihre Umwandlungen bei der Einwirkung von Alkalien, Ammoniak und Cyankalium untersucht.

Als weiteres, ein grösseres theoretisches Interesse gewährendes Ziel war die Ueberführung der Monosulfosäure in ein Trioxybenzol in Aussicht genommen, um so eventuell die wahre Constitution des Pyrogallols festzustellen.

Letzteres Ziel konnte, wie gleich hervorgehoben werden soll, auf diesem Wege nicht erreicht werden, da die Monosulfosäure bei der Einwirkung von Alkalien, wie das zuweilen geschieht, die Sulfogruppe als Sulfat abspaltet und so Hydrochinon regeneriert.

In Betreff der Darstellungsweise von Hydrochinon nach dem eleganten Verfahren von Nietzki seien einige kurze Bemerkungen erlaubt. Nach seinen früheren Mittheilungen¹⁾ oxydirt Nietzki das Gemenge von Anilin mit Schwefelsäure zur Gewinnung von Hydrochinon mit $2\frac{1}{2}$ Theilen, zur Gewinnung von Chinon aber mit $3\frac{1}{2}$ Theilen Kaliumdichromat; in beiden Fällen wird die Lösung mit Aether ausgeschüttelt, das Hydrochinon nach dem Behandeln mit schwefliger Säure. Nach einer neueren Angabe von Nietzki in den Photog. News²⁾ oxydirt er das Gemenge mit $2\frac{1}{2}$ Theilen Chromat, schüttelt das Chinon mit Aether aus und reducirt es dann zu Hydrochinon³⁾. Die Versuche ergaben, dass $2\frac{1}{2}$ Theile Bichromat nicht genügend, $3\frac{1}{2}$ Theile aber völlig ausreichend sind, um die grösste Menge des Anilins in Chinon überzuführen. Weiter erwies es sich zweckmässiger, zunächst das weit löslichere Chinon mit Aether auszuschütteln und erst dann es zu Hydrochinon zu reduciren. Ferner wurde es für geeigneter gefunden, das Kaliumbichromat nicht gepulvert, sondern in Lösung anzuwenden. Das Verfahren zur Darstellung von Chinon und Hydrochinon gestaltet sich demnach folgendermassen: 1 Theil Anilin wird in 8 Theilen Schwefelsäure, verdünnt mit 10 Theilen Wasser,

¹⁾ Diese Berichte X, 1934 u. 2005; XI, 1004.

²⁾ Photogr. Wochenblatt VIII, 4.

³⁾ Anmerkung. Die Untersuchung war schon im Sommer 1882 abgeschlossen. Nach seiner neuesten Mittheilung (Ann. Chem. Pharm. 215, 127) wendet Nietzki sowohl für Chinon als Hydrochinon etwa 3 Theile Dichromat an, reducirt die Lösung mit schwefliger Säure und extrahirt das Hydrochinon mit Aether.

gelöst. Zu der erkalteten Lösung fügt man allmählich $3\frac{1}{2}$ Theile Kaliumbichromat, gelöst in 20 Theilen Wasser, hinzu. Nach 12 Stunden wird das braune Oxydationsgemisch mit Aether extrahirt, letzterer sorgfältig abgetrennt und vollständig abdestillirt. Als Rückstand erhält man vollständig trockenes, grünlich gelb gefärbtes Chinon, das sich aus dem Kolben leicht ausschütteln lässt. Man gewinnt so bei zweimaligem Extrahiren mit Aether gegen 60 pCt. Chinon (nach Nietzki bei gut gelungenen Operationen 40—50 pCt.). Bei Anwendung von weniger Bichromat ist das von der Aetherdestillation rückständige Chinon von einer braunen Lange durchtränkt. Zur Ueberführung des Chinons in Hydrochinon wird ersteres mit etwa 2 Volumen heissem Wasser übergossen, in das Gemenge schweflige Säure bis zur Lösung eingeleitet, mit Thierkohle gefärbt und mit Aether ausgeschüttelt, wovon hierzu nur wenig nöthig ist.

Das Hydrochinon ist in kalter gemischter Schwefelsäure nur langsam, in warmer leicht löslich, ebenso unter starker Erwärmung in rauchender. In beiden Fällen entsteht unter gewöhnlichen Umständen ein Gemenge von Mono- und Disulfosäure, das weder mittelst der Calcium- noch Baryumsalze zu trennen ist. Das aus der concentrirten Lösung abgeschiedene amorphe Baryumsalz ergab bei der Analyse wiederholt einen Baryumgehalt, der zwischen dem des mono- und disulfosauren Salzes lag. Durch Umsetzung des Baryumsalzgemenges mit Kaliumcarbonat konnte zuweilen das schön krystallisirende Kaliumsalz der Hydrochinondisulfosäure gewonnen werden; es gelang jedoch so nie, das monosulfosaure Salz zu erhalten. Es war daher geboten, Bedingungen aufzufinden, unter denen die Bildung der Mono- und der Disulfosäure möglichst allein stattfindet. Es gelang das in folgender Weise.

Hydrochinonmonosulfosäure.

Zur Gewinnung der Monosulfosäure wird 1 Theil Hydrochinon mit 8 Theilen gemischter Schwefelsäure auf 50° während 3 Stunden unter Umrühren erwärmt, wobei es völlig in Lösung geht. Nach 24 Stunden scheidet sich in der Kälte gewöhnlich die Monosulfosäure körnig krystallinisch ab. Die Lösung wird sogleich mit Wasser versetzt, mit Baryumcarbonat unter Kochen gesättigt, und die abfiltrirte Lösung bei Abschluss der Luft (in einem Kolben, der mit der Wasserpumpe verbunden ist) eingedampft und eventuell filtrirt. Die stark concentrirte, etwas roth gefärbte Lösung gesteht dann beim Abkühlen zu einer weissen, glänzenden Masse, die unter dem Mikroskop schuppig krystallinisch erscheint und auf einer porösen Thonplatte getrocknet wird. Leichter gewinnt man in reinem Zustande durch Umsetzen der Lösung des Baryumsalzes mit Kaliumcarbonat das schön krystallisirende Kaliumsalz.

Das Baryumsalz $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2\text{SO}_3]_2\text{Ba}$ stellt lufttrocken ein amorphes Pulver dar und ist wasserfrei. Es ist in warmem Wasser leicht löslich, ebenso in verdünntem Alkohol, so dass es selbst aus concentrirter, wässriger Lösung durch Alkohol nicht gefällt wird. Eisenchlorid bringt in der Kälte eine tiefblaue Färbung hervor, die besonders in verdünnter Lösung allmählich verschwindet; beim Erwärmen wird dieselbe wie bei den Salzen der Disulfosäure gelblich grün und dann tiefbraun. In alkoholischer Lösung ist die Färbung beständiger. Salpetersaures Quecksilberoxydul wird schon in der Kälte zu metallischem Quecksilber reducirt, Quecksilberchlorid zu Chlorür, Silbernitrat zu Silber, schneller und vollständiger beim Erwärmen. Neutrales Bleiacetat bringt keine Fällung hervor, wohl aber eine nur schwach ammoniakalische Lösung.

Das Salz ist wasserfrei, reagirt neutral und zersetzt sich über 110° . Sein Baryumgehalt wurde zu 26.5 und 26.9 pCt. gefunden; berechnet für die Formel $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2\text{SO}_3]_2\text{Ba}$ 26.6 pCt. Baryum.

Das Zinksalz $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2\text{SO}_3]_2\text{Zn} + 4\text{H}_2\text{O}$, durch genaues Ausfällen des Baryumsalzes mit Zinnsulfat dargestellt, krystallisirt aus der concentrirten Lösung in concentrisch gruppirten Nadeln und ist in kaltem Wasser und Alkohol leicht löslich; die sauer reagirende Lösung färbt sich nur wenig an der Luft. Beim Erhitzen auf dem Platinblech schmelzen die Krystalle im Krystallwasser und verbrennen unter Aufblähen zu Zinkoxyd. Das Zinksalz giebt die gleichen Reaktionen wie das Baryumsalz. An der Luft ist es beständig, verwittert über Schwefelsäure, verliert aber alles Krystallwasser erst bei 135° ; über 140° erleidet es Zersetzung.

Das lufttrockene Salz verlor auf 135° erhitzt 14.6 und 14.4 pCt. Wasser; berechnet für 4 Moleküle Wasser 13.9 pCt. Der Zinkgehalt des wasserfreien Salzes wurde durch Fällen der heissen Lösung mit Natriumcarbonat und Glühen zu Zinkoxyd zu 14.8 und 14.7 pCt. gefunden; berechnet für die Formel $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2\text{SO}_3]_2\text{Zn}$ 14.6 pCt. Zink.

Das Kaliumsalz $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2\text{SO}_3\text{K}$ ist wasserfrei und schön krystallisirend. Verdampft man die durch Umsetzung des Baryumsalzes mit Kaliumcarbonat erhaltene röthliche Lösung an der Luft, so färbt sie sich rasch dunkel und giebt zuletzt eine zähe, schmierige Masse, aus der durch Alkohol nichts ausgezogen wird. Die Gewinnung des reinen Kaliumsalzes gelingt nur in folgender Weise. Die vom Baryumcarbonat filtrirte verdünnte Lösung wird unter dem Aspirator stark concentrirt, und dann mit dem doppelten Volum absoluten Alkohols versetzt, wobei ein brauner flockiger Körper gefällt wird. Aus der filtrirten, alkoholischen Lösung wird unter Abschluss der Luft aller Alkohol völlig abdestillirt. Aus der rückständigen hellrothen

Lösung krystallisirt dann das Kaliumsalz rein aus und bildet, aus Wasser umkrystallisirt, sehr schön ausgebildete, centimeterlange, wasserhelle Oktaëder, die sich zuweilen zu quadratischen Gruppen zusammenlagern, die den Kochsalzkrystallen sehr ähneln. Nach den Bestimmungen von Dr. G. Bodländer, ausgeführt im mineralogischen Laboratorium von Professor Dr. Liebisch, gehören die Krystalle dem monoklinen System an und bilden eine Combination der Pyramide mit der schiefen Endfläche. Das Achsenverhältniss ist:

$$a : b : c = 0.960028 : 1 : 2.225665$$

$$\angle \beta = 107^\circ 23' 9.1''.$$

Das Kaliumsalz besitzt einen säuerlich bittern Geschmack, ist in kaltem Wasser leicht löslich, schwer löslich in heissem Alkohol, wird aber selbst aus der concentrirten wässrigen Lösung durch Alkohol nicht gefällt (Unterschied vom hydrochinondisulfosauren Kali). Sehr charakteristisch ist sein Verhalten beim Erhitzen auf dem Platinblech, wobei es zunächst schmilzt und sich dann stark aufbläht. Silbernitrat wird schon in der Kälte rasch reducirt. Sonst verhält sich das Kaliumsalz ganz ähnlich dem Baryumsalz. Es reagirt neutral, ist wasserfrei und erleidet bis 170° keine Zersetzung.

Die Bestimmung des Kalium- und Schwefelgehaltes bestätigte die Formel $C_6H_3(OH)_2 \cdot SO_3K$.

	Berechnet		Gefunden			pCt.
			I.	II.	III.	
$C_6H_3O_3$	157	—	—	—	—	
S	32	14.03	—	—	14.1	»
K	39	17.1	17.1	17.06	—	»
	228.					

Das Natriumsalz, aus dem Baryumsalz mittelst Natriumcarbonat erhalten, gesteht in der concentrirten wässrigen Lösung zu einer Krystallmasse, die aus mikroskopischen Oktaëdern besteht. Das Bleisalz aus der rohen Sulfosäure und Bleicarbonat scheidet sich aus der concentrirten wässrigen Lösung amorph aus und löst sich dann nicht mehr in Wasser, wohl aber in Essigsäure. Die freie Hydrochinonmonosulfosäure, aus dem Bleisalz mittelst Schwefelwasserstoff dargestellt, erstarrt über Schwefelsäure zu einem körnigen Krystallbrei, zerfliesst an der Luft und giebt mit Eisenchlorid eine vorübergehende blaue Färbung.

Hydrochinondisulfosäure.

Man gewinnt dieselbe am besten durch Lösen von 1 Theil Hydrochinon in 5 Theilen rauchender Schwefelsäure und einstündiges Erwärmen auf $100-110^\circ$, wobei sie sich allmählich abzuseiden beginnt; nach dem Erkalten resultirt ein dicker, schmieriger Brei. Das mit

Wasser verdünnte Produkt wird mit Baryumcarbonat unter Kochen gesättigt und das klare Filtrat auf dem Wasserbade concentrirt, bis beim Erkalten säulenförmige Krystalle anschiessen. Dampft man die von letzterer abgetrennte Mutterlauge ein, so scheidet sich ein amorphes Baryumsalz blättrig aus, das nur durch Ansäuern mit Essigsäure wieder in Lösung zu bringen ist. Aus der abfiltrirten Mutterlauge krystallisirt dann wieder das erste Baryumsalz aus.

Das Baryumsalz $C_6H_2(OH)_2(SO_3)_2Ba + 3\frac{1}{2}H_2O$ ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich; in Alkohol ist es unlöslich und wird selbst aus verdünnter wässriger Lösung gefällt (Unterschied vom monosulfosauren Salz). Es krystallisirt sehr leicht aus concentrirter Lösung in glänzenden Nadeln, aus verdünnterer in durchsichtigen, einen halben Centimeter langen Prismen von tafelförmigem Habitus. Sie scheinen dem monoklinen System anzugehören, sind durch schiefe Endflächen abgestumpft und zeigen eine reiche Flächencombination. Von einer lichten Rothfärbung konnten sie durch wiederholte Krystallisation nicht völlig befreit werden. Auf dem Platinblech erhitzt decrepitiren die Krystalle, werden matt und verkohlen. Neutrales Eisenchlorid bringt selbst in verdünnter Lösung eine tief dunkelblaue, in der Kälte beständige Färbung hervor, die beim Erwärmen gelblich grün, zuletzt dunkelbraun wird. Essigsäure hebt die Färbung nicht auf, wohl aber Weinsäure und alle Mineralsäuren. Quecksilberchlorid und Silbernitrat werden beim Kochen reducirt; salpetersaures Quecksilberoxydul rasch beim Erwärmen. Neutrales Bleiacetat bringt in concentrirter Lösung einen krystallinischen Niederschlag hervor, der durch Essigsäure und Weinsäure gelöst wird.

Das Salz enthält $3\frac{1}{2}$ Moleküle Wasser, ist luftbeständig, verwittert (nach etwa 30 Stunden) über Schwefelsäure und verliert alles Krystallwasser erst bei 160° . Die Bestimmung des Wasser-, Schwefel- und Baryumgehaltes ergab die angegebene Formel:

	Berechnet		Gefunden		
			I.	II.	III.
$C_6H_4O_8$	204	—	—	—	— pCt.
S_2	64	15.8	—	—	16.1
Ba	137	33.8	39.9	33.7	—
	405				
$3\frac{1}{2}H_2O$	63	13.5	13.7	13.8	—
	468.				

Das Zinksalz $C_6H_2(OH)_2(SO_3)_2Zn + 6H_2O$, durch Umsetzung des Baryumsalzes mit Zinksulfat dargestellt, krystallisirt aus concentrirter Lösung in weissen, concentrisch gruppirten Nadeln bei langsamer Ausscheidung in langen Säulen. Es ist in warmem Wasser leicht löslich, unlöslich in absolutem Alkohol. Auf dem Platinblech

decrepitiren die Krystalle, werden matt und verkohlen. An der Luft bleiben sie unverändert, färben sich aber im Sonnenlicht rosa. Sie verwittern rasch über Schwefelsäure, verlieren alles Krystallwasser aber erst bei 170°, ohne hierbei Zersetzung zu erleiden. Gegen die angeführten Reagentien verhält sich das Zinksalz gleich dem Baryumsalz. Bei der Analyse wurden 24.2 pCt. Wasser und 14.7 pCt. Zink erhalten; berechnet für die Formel 24.4 pCt. Wasser und 14.7 pCt. Zink.

Das Kaliumsalz $C_6H_2(OH)_2(SO_3K)_2 + 4H_2O$, aus dem Baryumsalz mit Kaliumcarbonat erhalten, krystallisirt sehr leicht aus der heissen Lösung, besonders bei langsamer Abkühlung, in büschelförmigen, über ein Centimeter langen, glänzenden Säulen, die charakteristisch durch eine schiefe Endfläche begrenzt sind. In kaltem Wasser ist es ziemlich schwer, in warmem leicht löslich, unlöslich in Alkohol, so dass es mit der wässrigen Lösung gefällt wird (Unterschied vom monosulfosauren Salz). Beim Erhitzen decrepitiren die Krystalle, werden matt und verkohlen. Sie sind luftbeständig, verlieren über Schwefelsäure (in 3 Tagen) alles Krystallwasser, ebenso bei 130° und erleiden bis 165° keine Zersetzung. Das Kaliumsalz reagirt ähnlich dem Baryumsalz, aber viel leichter. Die Analyse ergab 17.0 und 17.4 pCt. Krystallwasser; berechnet für die obige Formel 17.2 pCt. Das wasserfreie Salz enthielt 22.6 und 22.7 pCt. Kalium und 18.6 und 18.58 pCt. Schwefel; berechnet 22.5 pCt. Kalium und 18.5 pCt. Schwefel.

Das Natriumsalz ist nicht krystallisirbar, sondern scheidet sich selbst bei langsamer Verdunstung stets als weisses, amorphes Pulver aus. Es löst sich leicht in Wasser, nicht aber in Alkohol. Die Alkalisalze geben schon in verdünnter Lösung, das Baryumsalz erst in concentrirter mit neutralem Bleiacetat ein Bleisalz als mikrokrystallinischen Niederschlag, der sich leicht in Essigsäure und Weinsäure löst. Ueber Schwefelsäure verliert es kein Wasser, in geringer Menge bei 140°; zersetzt sich über 150°. Der durch zwei Analysen übereinstimmend gefundene Bleigehalt näherte sich dem der Formel $C_6H_2(OH)_2(SO_3)_2Pb + 3Pb(OH)_2$.

Die freie Disulfosäure, aus dem Baryumsalz durch genaues Ausfällen mit Schwefelsäure abgeschieden, krystallisirt über Schwefelsäure in langen, dicken Nadeln. Sie hat einen adstringirenden Geschmack, zerfließt an der Luft, schmilzt beim Erhitzen und zeigt die gleichen Reaktionen wie das Kaliumsalz.

Ueber Hydrochinondisulfosäuren liegen schon ältere Untersuchungen von Hesse und Graebe vor. Ersterer erhielt eine Disulfosäure $C_6H_2(OH)_2(SO_3H)_2$ durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Chinasäure; ihr Baryumsalz enthält 4, das Kaliumsalz $1\frac{1}{2}$ Mol.

Wasser. Ferner beschreibt Hesse eine »Sulfobihydrochinonsäure« $C_{12}H_{16}SO_6$, erhalten durch Lösen von Hydrochinon in rauchender Schwefelsäure und eine »Bisulfobihydrochinonsäure« $C_{12}H_{14}S_2O_{11}$ durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydriddämpfen auf Hydrochinon, deren Formeln jedenfalls unrichtig sind. Graebe erhielt durch Erhitzen von thiochronsäurem Kali mit Wasser auf 150° ein hydrochinondisulfosaures Kaliumsalz $C_6H_2(OH)_2(SO_3K)_2 + 4H_2O$. Eine vergleichende Untersuchung ergab, dass das von Hesse durch Lösen von Hydrochinon in rauchender Schwefelsäure erhaltene Baryumsalz (abgesehen von der Formel) seinen Eigenschaften nach identisch ist mit dem beschriebenen hydrochinondisulfosauren Baryum; ebenso das von Graebe dargestellte Kaliumsalz mit dem oben beschriebenen. Dagegen ist die von Hesse aus der Chinasäure gewonnene Disulfosäure für isomer zu halten. Wir müssen daher auch ferner mit Graebe zwei Hydrochinondisulfosäuren unterscheiden:

- 1) α -Hydrochinondisulfosäure aus Chinasäure;
- 2) β -Hydrochinondisulfosäure aus Hydrochinon und thiochronsäurem Kali.

Es bleibt daher die dritte theoretisch mögliche Hydrochinondisulfosäure noch darzustellen.

Ferner erweist sich das von Hesse durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydriddämpfen auf Hydrochinon erhaltene Kaliumsalz seiner Bisulfobihydrochinonsäure $C_{12}H_{14}S_2O_{11}$, seinen Eigenschaften nach als identisch mit dem oben beschriebenen hydrochinonmonosulfosauren Kalium $C_6H_3(OH)_2SO_3K$.

Sodann ist noch anzuführen, dass die von Senhofer (Jahresb. f. Chem. 1879, 749) aus β -Phenoldisulfosäure erhaltene Dioxybenzolsulfosäure $C_6H_3(OH)_2SO_3H$ allen ihren Salzen nach verschieden ist von der Hydrochinonmonosulfosäure und daher ein Derivat des Pyrocatechins oder Resorcins darstellt.

Verhalten der Hydrochinonsulfosäuren gegen Alkalien. Beim Kochen der Monosulfosäure mit concentrirten Alkalilösungen findet keine Veränderung statt. Beim Schmelzen mit Aetzkali oder Aetznatron wird die Sulfogruppe zunächst als Sulfat eliminiert unter Rückbildung von Hydrochinon; bei höherer Temperatur findet starke Wasserstoffentwicklung statt, wobei das Sulfat zu Sulfit reducirt wird. In gleicher Weise verhält sich die Hydrochinondisulfosäure, aus welcher ebenfalls Hydrochinon gebildet wird; das Auftreten einer Monosulfosäure als Zwischenprodukt konnte nicht constatirt werden. Es wurde nun versucht, die Sulfogruppe durch Amid zu ersetzen, um so auf einem Umwege zu einem Trioxybenzol zu gelangen. Beim Erhitzen von

hydrochinonmonosulfosaurem Kali mit wässrigem oder alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 180° findet indessen ebenfalls Spaltung in Sulfat und Hydrochinon statt.

Schliesslich sei erwähnt, dass beim Erhitzen des monosulfosauren Kaliumsalzes mit Cyankalium und Alkohol auf 160° in geringer Menge eine krystallinische Säure gebildet wird, die sich in Alkalien mit dunkelblauer Farbe löst.

139. M. Ballo: Platinirtes Magnesium als Reduktionsmittel.

(Eingegangen am 20. März.)

Im Anschluss an meine Arbeit über das Kohlensäurehydrat¹⁾ theile ich mit, dass Magnesium, welches auf reines Wasser absolut keine Wirkung ausübt, dasselbe in Gegenwart einer Spur Platinchlorid ziemlich rasch unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von Magnesiumhydroxyd zersetzt. Dieser Vorgang erinnert an das bekannte Verhalten des platinirten reinen Zinkes gegen Schwefelsäure, ist aber viel auffallender, indem nicht platinirtes Magnesium auf Wasser gar nicht, nicht platinirtes Eisen aber, wenn auch langsamer, dennoch auf Schwefelsäure einwirkt.

Platinirtes Magnesium verspricht ein gutes Reduktionsmittel zu werden. Als ich zu einigen Cubikcentimetern Wasser Nitrobenzol und dann so viel Alkohol hinzufügte, bis Lösung erfolgte, erzeugte Magnesium auf Zusatz eines Tropfen Platinchlorid schwache Gasentwicklung. Die von Magnesiumhydroxyd und überschüssigem Magnesium abfiltrirte Flüssigkeit enthielt Anilin. Die Reduktion war vollständig. Behufs Nachweises von Nitrobenzol dürfte diese Art Reduktion vortheilhafter sein, als jene mittelst Metallen und Säuren, indem die Base sofort im freien Zustande gewonnen wird.

Diese Untersuchung beabsichtige ich fortzusetzen.

¹⁾ Diese Berichte XV, 3003. — In diese Mittheilung hat sich ein Druckfehler eingeschlichen, welchen ich hiermit berichtigen möchte. Im Eingange der Abhandlung soll es heissen »Szinnye-Lipócz im Sárosor Comitato . . .« anstatt »Srinnye-Lipoiz im Saivser Comitato . . .«

140. H. Römer und W. Link: Ueber Nitro-, Amido- und Oxymethylanthrachinon.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 12. März von Hrn. H. Römer.)

(Eingegangen am 28. März.)

Seit einiger Zeit findet sich zuweilen in dem rohen Anthracen ein höheres Homologe desselben, das Methylantracen, und besonders in dem, amerikanischen Ursprunges, tritt es oft in nicht unerheblichen Mengen auf; es ist ein recht beständiger Körper, liefert bei der Oxidation Methylanthrachinon, und auch bei den weiteren Prozessen, die zur Darstellung des Alizarins aus dem Anthrachinon führen, also bei der Sulfurirung und der darauf folgenden Natronschmelze wird die Methylgruppe nicht eliminirt. Man erhält, wenn ein Gemenge von Anthrachinon und Methylanthrachinon auf Alizarin verarbeitet wird, ein solches, verunreinigt mit einem anderen Farbstoff, welcher der Nuance des ersteren bedeutend Abbruch thut. Die Alizarinfabrikanten haben natürlich versucht, diese schädliche Beimengung vom Anthrachinon zu entfernen, und es sind die Herren Brönner¹⁾, welche sich ein Verfahren haben patentiren lassen, welches diesen Zweck erreicht. Sie digeriren das Rohanthrachinon mit Benzol, worin das Methylanthrachinon leicht, das Anthrachinon dagegen schwer löslich ist.

Wir verdanken der Güte der Herren Brönner eine erhebliche Menge eines so gewonnenen Methylanthrachinons und sagen ihnen hierfür unsern verbindlichsten Dank. Dasselbe erwies sich noch nicht als ein einheitlicher Körper, und wurde auf folgende Weise gereinigt: Man schüttelt es zunächst mit einer zur Lösung bei weitem nicht ausreichenden Menge Benzols, wobei dasselbe harzige Produkte und andere Verunreinigungen mit brauner Farbe aufnimmt. Der Rückstand wird mit heissem Benzol extrahirt, bis dasselbe anfängt nur wenig aufzunehmen. Aus der heiss gesättigten dunkelgelben Benzollösung scheiden sich kleine, schmutzig gelbgefärbte Nadeln ab, die nach dem Waschen mit etwas Benzol getrocknet, und aus Alkohol umkrystallisirt werden. Es ist dies nöthig, um noch kleine Mengen Anthrachinon, die durch Benzol gelöst worden waren, zu entfernen, denn in Alkohol ist dieses ja sehr schwer, das Methylanthrachinon dagegen leicht löslich. Letzteres erhält man so in hellgelben glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 177°. Es muss sich auch in kaltem Alkohol vollständig auflösen, und darf durch fraktionirte Krystallisation den Schmelzpunkt weder erhöhen noch erniedrigen, anderenfalls muss die oben erwähnte Behandlung noch einmal wiederholt werden. Von anderen Eigenschaften sei noch erwähnt, dass es auch in Eisessig und Benzol sehr

¹⁾ Deutsches Reichs-Patent 21681.

leicht löslich ist, in Aether etwas weniger leicht. Aus Nitrobenzol krystallisirt es in besonders schönen glänzenden Nadeln. Concentrirte Schwefelsäure löst es leicht mit blutrother Farbe, welche beim Erhitzen in violett übergeht. Die Sublimation giebt fast weisse Nadeln, nur wenig verkohlt.

Eine Analyse ergab folgende Werthe:

	Gefunden	Berechnet
C	80.90	81.08 pCt.
H	4.66	4.50 »

Dem Schmelzpunkt nach zu urtheilen ist der vorliegende Körper identisch mit dem von Wachendorff und Zincke¹⁾ aufgefundenen Methylantrachinon. Leider geben die Herren weiter keine Eigenschaften an, als dass es bei 177—179° schmilzt, aus Alkohol in hellgelben Nadeln krystallisirt und in fast farblosen sublimirt.

Das andere durch O. Fischer²⁾ bekannt gewordene Methylantrachinon schmilzt bei 162—163°, und soll in Eisessig und Benzol schwer löslich sein, woraus also zu schliessen ist, dass wir es mit diesem hier nicht zu thun haben. Eine weitere Stütze dafür ist in der Angabe über seine Bildung zu finden. Es bildet sich nämlich aus dem entsprechenden Methylantracen nur dann, wenn dieses in alkoholischer Lösung mit Salpetersäure behandelt wird, während bei Einwirkung von Chromsäure Anthrachinoncarbonsäure entstehen soll. Das Methylantrachinon von Wachendorff und Zincke, sowie das uns zu Gebote stehende, war aber bei der Verarbeitung von Rohanthracen auf Anthrachinon durch Chromsäure erhalten worden.

Schliesslich hat E. Börnstein³⁾ ein Methylantrachinon, welches aus derselben Quelle stammte, wie das unsere in Methylbibromanthracen verwandelt, und gefunden, dass es nicht identisch mit dem von Fischer, noch dem von Liebermann und Seidler⁴⁾ beschriebenen zu sein scheint.

Nitromethylantrachinon.

Da sich das *o*-Nitroanthrachinon äusserst leicht in die Amido-, und diese in die Oxyverbindung⁵⁾ überführen lässt, haben wir versucht, dieselben Reaktionen mit dem obigen Methylantrachinon auszuführen, erstens um festzustellen, ob die Methylgruppe hierbei intact bleibt oder sich abspaltet, und in der Hoffnung, dass sich eventuell das Oxymethylantrachinon durch die Kalischmelze leichter als dies auf

¹⁾ Diese Berichte X, 1485.

²⁾ Diese Berichte VIII, 675.

³⁾ Diese Berichte XV, 1820.

⁴⁾ Diese Berichte XI, 1605.

⁵⁾ H. Römer. Diese Berichte XV, 1786.

dem Wege der Sulfosäure der Fall ist, in ein Dioxymethylanthrachinon überführen liesse. Da nun zwei derselben auch ihrer Constitution nach bekannt sind, so würde, falls sich eines dieser beiden hierbei bildet, die Constitution unseres Methylanthrachinons festgestellt worden sein.

Es wurde zunächst die Nitroverbindung auf folgende Weise dargestellt:

Man löst 2 Theile Methylanthrachinon in concentrirter Schwefelsäure und setzt hierzu einen Theil Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.48, d. h. circa die zur Bildung einer Mononitroverbindung nöthige Menge. Sofort geht die ursprünglich blutrothe Farbe in eine gelbe über, es tritt schwache Erwärmung ein, und nach wenigen Minuten beginnt sich ein gelber krystallinischer Niederschlag abzuscheiden. Nach 24 Stunden ist die Reaction beendet und man giesst in Wasser, wobei sich ein hellgelb gefärbtes Produkt abscheidet. Dasselbe wird gewaschen und so oft mit Alkohol ausgekocht, bis die Farbe der Auszüge, die erst gelbroth war, eine ganz hellgelbe geworden ist. Hierbei geht eine zweite bei der Nitrirung in geringer Menge gebildete Substanz in Lösung. Der Rückstand wird am besten aus Eisessig umkrystallisirt, wodurch man sofort ein constant bei 269 bis 270° schmelzendes Produkt erhält. Wird dasselbe fraktionirt krystallisirt, so schmelzen alle Fraktionen bei derselben Temperatur und zeigen alle dieselben Eigenschaften. Die Anwendung einer starken Schwefelsäure ist von Wichtigkeit, sonst bilden sich die in Alkohol leichter löslichen Produkte in grösserer Menge. Erwärmt man, so entstehen andere Nebenprodukte, und deshalb wurde zur Darstellung grösserer Mengen die Methode so zu modificiren gesucht, dass sich fast ausschliesslich die bei 269—270° schmelzende Verbindung bildet. Dies geschieht, wenn man folgendermaassen operirt:

2 Theile Methylanthrachinon werden in der 6—7fachen Menge concentrirter Schwefelsäure gelöst, und zu der Lösung nach und nach unter Abkühlung 1 Theil Kaliumnitrat zugefügt. Alsbald erstarrt das Ganze zu einem dicken grünlich gelben Brei; es wird nun allmählich Wasser zugesetzt, und weiter verfahren, wie oben angeführt.

Auf diese Weise dargestellt war dem Nitromethylanthrachinon nur eine sehr kleine Menge einer leicht löslichen Substanz beigemischt.

Die Analyse führte zu folgenden Werthen:

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_6O_2 \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{NO}_2 \end{matrix}$
C	67.54	67.41 pCt.
H	3.96	3.37 "

Die Eigenschaften sind folgende:

Sublimirt in kleinen fast weissen Nadeln.

In Alkohol und Aether sehr schwer löslich.

In Benzol schwer löslich, krystallisirt daraus in fast weissen Nadeln.

In Xylol ziemlich leicht löslich, krystallisirt daraus in hellgelben glänzenden Nadeln.

In Chloroform und Essigäther schwer löslich.

In Eisessig schwer löslich, krystallisirt daraus in hellgelben, glänzenden Nadeln.

In Nitrobenzol leicht löslich, liefert hellgelbe, glänzende Nadeln.

In Anilin löslich mit rothgelber Farbe; die Lösung verändert sich nicht auch bei längerem Kochen.

In kalter, concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe löslich, beim Erwärmen wird die Lösung zuerst rothgelb, dann braun, wobei der Geruch nach schwefliger Säure auftritt. Giesst man jetzt in Wasser, so fällt als purpurfarbener Niederschlag ein Farbstoff, der sich in Alkali mit prächtiger violettblauer Farbe auflöst. Die Lösung zeigt 2 Absorptionsbänder, etwas weiter entfernt vom Roth wie die des Alizarins.

Kochendes Kali ist ohne Einwirkung, schmelzendes Kali liefert wenig eines in Kalilauge löslichen Farbstoffs.

Dass das so dargestellte Nitromethylantrachinon frei von Methylantrachinon war, wird weiter unten gezeigt werden.

Amidomethylantrachinon.

Zur Reduktion des Nitromethylantrachinons ist es am vortheilhaftesten, alkalische Zinnoxidullösung anzuwenden: Man erhält die Amidoverbindung in theoretischer Ausbeute und sofort in krystallisirtem Zustand, wenn man auf folgende Weise verfährt:

Das Nitromethylantrachinon wird, am besten in frisch gefälltem Zustande, mit einer verdünnten Zinnoxidalkalilösung übergossen; die Flüssigkeit nimmt sofort eine schwach hellgrüne Farbe an, welche beim Erwärmen bald dunkler wird, und schliesslich in hellroth übergeht, wobei sich zunächst hellrothe, dann dunkelroth werdende Nadeln abscheiden, während die Flüssigkeit jetzt schwach purpurroth gefärbt erscheint. Ob die Reduktion beendet ist, erkennt man am besten daran, dass sich eine herausgenommene Probe vollständig in kalter, überschüssiger Salzsäure auflöst. Diese Reaktion zeigt gleichzeitig, dass die angewendete Nitroverbindung frei von Methylantrachinon war. Es empfiehlt sich, die nöthige Menge Zinnoxidullösung nach und nach hinzuzusetzen und erst wenn dieses geschehen, bis nahe zum Kochen zu erhitzen. Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol in rothen Nadeln, die sofort den constanten Schmelzpunkt 202° zeigen. Besonders schön in langen, stark glänzenden Nadeln von demselben Schmelzpunkt wird sie erhalten, wenn man sie in lauwarmer, starker

Salzsäure löst, zur farblosen Lösung Wasser hinzufügt, bis ein rother Niederschlag entsteht, diesen durch Kochen in Lösung bringt, und erkalten lässt.

Die Analyse ergab folgende Werthe:

	Gefunden		Ber. für $C_{14}H_6O_2 \begin{smallmatrix} CH_3 \\ NH_2 \end{smallmatrix}$
	I.	II.	
C	75.78	—	75.94 7Ct.
H	5.06	—	4.64 »
N	—	5.59	5.90 »

Von den Eigenschaften seien folgende erwähnt:

Sublimirt in langen, dunkelrothen Nadeln.

In Wasser fast unlöslich.

In Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Eisessig leicht löslich mit gelber Farbe.

In concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe löslich.

Heisse Salzsäure giebt eine fast farblose Lösung, aus der sich beim Erkalten das salzsaure Salz in Form fast weisser Blättchen abscheidet: dasselbe wird durch Wasser zersetzt.

Wird von kochender Kalilauge nicht verändert; bei Einwirkung von schmelzendem Alkali bildet sich erst bei hoher Temperatur wenig eines in Kalilauge mit violetter Farbe löslichen Farbstoffs.

Acetylamidomethylanthrachinon.

Es wurde in gewöhnlicher Weise dargestellt und krystallisirt aus Alkohol oder Eisessig, in dem es ziemlich leicht löslich ist, in kleinen, hellrothen Nadelchen vom Schmelzpunkt 176—177°. Es ist in kalter Salzsäure unlöslich, was die Abwesenheit von etwa noch beigemengter freier Amidoverbindung beweist; beim Kochen dagegen tritt Spaltung in die Componenten ein, weshalb vollständige Lösung erfolgt; aus dieser fällt Wasser die Amidoverbindung in rothen Krystallen, die den oben angegebenen Schmelzpunkt besitzen.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

	Gefunden		Ber. für $C_{14}H_6O_2 \begin{smallmatrix} CH_3 \\ NH \end{smallmatrix} \cdot C_2H_5O$
	I.	II.	
C	73.50	—	73.12 pCt.
H	5.00	—	4.66 »

Oxymethylanthrachinon.

Das *o*-Nitro- und das *o*-Amidoanthrachinon lassen sich, wie der Eine von uns¹⁾ gezeigt hat, leicht und quantitativ in die entsprechende

¹⁾ Diese Berichte XV, 1786.

Oxyverbindung überführen, wenn man nach einer bestimmten Methode arbeitet. Es schien wünschenswerth, festzustellen, ob auch das Amidomethylantrachinon unter gleichen Bedingungen glatt das Oxymethylantrachinon liefert. Ferner schien die Darstellung dieses Körpers ausser aus dem schon oben angeführten Grunde noch deshalb von Interesse, weil die Stellung der Methylgruppe in unserem Methylantrachinon auch bestimmt worden wäre, wenn es sich identisch mit einem der beiden auch ihrer Constitution nach bekannten Oxymethylantrachinone erwiesen hätte.

Zu seiner Darstellung wird zunächst eine Lösung des Amidomethylantrachinons in concentrirter Schwefelsäure mit so viel Wasser versetzt, dass die zuerst weisse Farbe der entstandenen Ausscheidung grade anfängt, in eine rothe überzugehen, also bis sich das schwefelsaure Salz anfängt zu zersetzen. Wenn Abkühlung eingetreten, wird so viel einer Lösung salpetrigsauren Kalis hinzugefügt, bis die abgetrennten Flocken hellgelb werden und der Geruch nach salpetriger Säure auftritt, und darauf nach Zusatz eines der ganzen Masse gleichen Volumens Wasser längere Zeit gekocht. Hierbei scheidet sich das Oxyprodukt in braungelben, unter dem Mikroskop krystallinisch erscheinenden Flocken ab; es wird darauf mit verdünnter Kalilauge gekocht, worin es schwer, aber fast vollständig mit purpurrother Farbe in Lösung geht. Salzsäure lässt aus der noch heissen Lösung einen hellgelben, krystallinischen Niederschlag fallen, der in Alkohol ziemlich schwer löslich ist, und daraus in orangegelben, glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 177—178° krystallisiren. Die Verbindung sublimirt fast ohne Verkohlung in langgestreckten gelben Blättchen, deren Schmelzpunkt um ein paar Grade höher bei 180° liegt. Die Eigenschaften sind indessen auch nach dem Sublimiren, wie eine sehr genaue Vergleichung zeigte, die nämlichen geblieben. Dieselbe Erscheinung ist am Chinizarin beobachtet worden, indem das aus Alkohol krystallisirte bei 192—193°, das darauf sublimirte bei 194—195° schmilzt¹⁾.

Der Schmelzpunkt 177—178° ändert sich nicht, wenn man die Substanz aus anderen Lösungsmitteln krystallisirt, noch wenn sie anderen Reinigungsmethoden, wie Ueberführen in das Barytsalz u. s. w. unterworfen wird. Sie bildet sich in fast quantitativer Ausbeute. Eine Prüfung auf Stickstoff ergab ein negatives, und die Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoff folgendes Resultat:

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_6O_7 \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{OH} \end{matrix}$
C	74.82	75.63 pCt.
H	4.60	4.20 "

¹⁾ F. Grimm, diese Berichte VI, 508.

Der Kohlenstoffgehalt ist hier um ein Bedeutendes zu niedrig gefunden worden, was auffallender Weise auch der Fall ist bei den Zahlen, die Liebermann¹⁾ für das Oxyanthrachinon und Baeyer und Caro²⁾ für das Erythrooxyanthrachinon (hier bis 1.2 pCt. zu wenig) erhielten. Obwohl nun die gefundenen Zahlen besser auf ein Oxyanthrachinon, Ber. C = 75.00, H = 3.6, stimmen, als auf ein Methyloxyanthrachinon, und man vielleicht annehmen könnte, dass die Methylgruppe bei dem Diazotiren abgespalten worden sei, so zeigen doch die folgenden Eigenschaften unserer Verbindung, dass sie mit keiner der beiden der Theorie nach möglichen und bekannten Monoxyanthrachinone identisch ist:

Sublimirt in langen, gelben Nadeln.

Schmelzpunkt 177—180°; Oxyanthrachinon schmilzt bei 302° Erythrooxyanthrachinon bei 191°.

In Wasser fast unlöslich.

In Aether leicht löslich mit gelber Farbe; die Lösung zeigt keine Absorptionsbänder.

In Benzol ebenso.

In concentrirter Schwefelsäure mit rothgelber Farbe löslich; die Lösung zeigt eine starke Verdunkelung im gelben und blauen Theil des Spectrums.

In kalter Kalilauge wenig, in heisser reichlicher löslich (Erythrooxyanthrachinon löst sich auch in kalter Kalilauge ziemlich leicht auf).

Die Kalischmelze liefert wenig eines Farbstoffs, der sich in Alkalien mit einer dem Alizarin ähnlichen Farbe löst. Sie geht nicht regelmässig von statten, während Oxyanthrachinon ganz leicht, und Erythrooxyanthrachinon, obwohl erst bei höherer Temperatur, aber sehr bald reines Alizarin liefert.

Frisch gefällt zeigt es beim Uebergiessen mit Baryt- oder Kalkwasser keine Veränderung, erst beim Kochen bilden sich rothe, ganz unlösliche Lacke. (Oxyanthrachinon löst sich sehr leicht in Baryt- und Kalkwasser; das Erythrooxyanthrachinon, allerdings schwerer, auch in kochendem Barytwasser.)

Mit Ammoniak oder Natriumcarbonat findet auch beim Kochen nur eine schwache Rothfärbung der Flüssigkeit statt; das Oxymethylantrachinon bleibt ungelöst.

In Alaunlösung unlöslich.

Mit alkoholischem Bleiacetat entsteht keine Fällung.

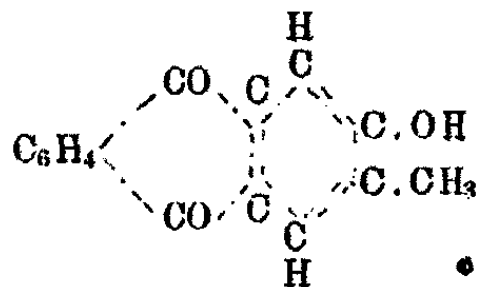
Immerhin ist aus diesem Vergleich des Oxymethylantrachinons mit dem Oxy- und dem Erythrooxyanthrachinon ersichtlich, dass es

¹⁾ Diese Berichte V, 869.

²⁾ Diese Berichte VII, 970.

seinen Eigenschaften nach mehr dem letzteren ähnelt als dem Oxyanthrachinon, woraus vielleicht zu schliessen ist, dass es wie dieses die Hydroxylgruppe in der *o*-Stellung besitzt.

Was nun den Vergleich des Oxymethylanthrachinons mit seinen beiden bekannten Isomeren anlangt, so ist die Identität mit dem von Fraude¹⁾ entdeckten, in welchem die Hydroxylgruppe die Stellung 2, die Methylgruppe die Stellung 3 einnimmt, und welches also folgende Constitution besitzt:



total verschieden, indem dieses um circa 80° höher schmilzt und sich leicht in Baryt- und Kalkwasser löst. Viel mehr ähnelt es dem von Baeyer und Drewsen²⁾ zuerst dargestellten Erythrooxymethylanthrachinon, in welchem die Hydroxyl- und die Methylgruppe die Stellung 1.4 einnehmen. Leider sind auch von diesem Körper so wenige Eigenschaften angegeben (auch der Schmelzpunkt ist nicht mitgetheilt), dass wir auf die Identität oder Nichtidentität mit unserer Verbindung keinen Schluss ziehen können. Darüber werden erst weitere Versuche Aufschluss geben; auch müssen wir es noch dahingestellt sein lassen, ob sich die beiden substituierenden Gruppen in einem Kern befinden, oder ob sie auf beide vertheilt sind.

Acetyloxymethylanthrachinon.

Es wird auf die gewöhnliche Weise dargestellt, und, aus Alkohol krystallisirt, in orangegelben, glänzenden Blättchen gewonnen, die den Schmelzpunkt 177° besitzen.

Eine Verbrennung ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_8O_2 \cdot \begin{matrix} CH_3 \\ O \cdot C_2H_5O \end{matrix}$
C	72.44	72.86 pCt.
H	4.94	4.28 »

Schliesslich wollen wir noch darauf aufmerksam machen, dass fast alle hier beschriebenen Derivate ungefähr denselben Schmelzpunkt besitzen wie dieses.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 202, 163.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 212, 346.

Es schmilzt:

Methylanthrachinon bei 177°,
 Acetylamidomethylanthrachinon bei 176—177°,
 Oxymethylanthrachinon bei 177—178°,
 Acetyloxymethylanthrachinon bei 177°.

Berlin, Organisches Laboratorium der kgl. techn. Hochschule.

141. H. Römer und W. Link: Ueber Amidomethylanthranol.

[Vorgetragen in der Sitzung vom 12. März von Hrn. H. Römer.]

(Eingegangen am 28. März.)

Wenn man Amidoanthrachinon der längeren Einwirkung von Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor aussetzt, so bildet sich ganz glatt Anthracylamin¹⁾, das Anilin der Anthracenreihe. Wir haben nun Versuche angestellt, das höhere Homologe desselben, also das Toluidin der Anthracenreihe, auf dieselbe Weise aus dem in voriger Abhandlung beschriebenen Amidomethylanthrachinon zu gewinnen, weil es erstens wünschenswerth erschien, festzustellen, ob die Methylgruppe auf den Verlauf dieser Reaktion einen Einfluss ausübt, und zweitens waren durch Oxydation eines Gemisches der beiden homologen Amine interessante den Rosanilinen entsprechende Derivate in Aussicht gestellt.

Erhitzt man nach der für die Darstellung des Anthracylamins gegebenen Vorschrift Amidomethylanthrachinon mit Jodwasserstoffsäure vom specifischen Gewicht 1.7 und etwas rothem Phosphor eine Stunde bis zum Kochen, setzt dann Wasser zu, filtrirt und wäscht den Niederschlag mit Wasser, bis Ammoniak im Filtrat keine Fällung mehr giebt, so bleibt nur sehr wenig Substanz auf dem Filter zurück. Der grösste Theil des Reaktionsproduktes ist in Lösung gegangen, welche mit Ammoniak übersättigt, eine grosse Menge gelber Flocken abscheidet die sich ziemlich leicht in Alkalien, sehr leicht in Salzsäure und ebenso in Alkohol lösen und die an der Luft wenig beständig sind. Wir haben die Verbindung nicht näher untersucht, da sie äusserst schwer zu handhaben ist. Ganz anders verläuft die Reaktion bei Anwendung einer Jodwasserstoffsäure vom specifischen Gewicht 1.96. Erhitzt man mit der letzteren Amidomethylanthrachinon, dem sein halbes Gewicht an rothem Phosphor zugefügt ist auf dem Wasserbad, so wird die anfangs dickflüssige rothe Masse zunächst dünnflüssig, die Farbe der Lösung geht von roth in gelbgrün über, der Niederschlag wird dunkelgrün und schliesslich dunkelbraun. Giesst man jetzt nach Verlauf von circa

¹⁾ H. Römer, diese Berichte XV, 223.

1—2 Stunden Wasser hinzu und filtrirt, so gehen nur sehr kleine Mengen eines durch Ammoniak fällbaren Körpers in Lösung, während der Rückstand nach dem Auswaschen eine graugelbe, flockige Masse darstellt. Dieselbe ist fast vollständig in sehr verdünnter, heisser Salzsäure löslich und aus dieser Lösung scheiden sich beim Erkalten, noch schneller auf Zusatz von etwas concentrirter Salzsäure, prächtige hellgelbe, glänzende, lange Nadeln ab, die das salzsaure Salz einer Base darstellen. Beim Waschen mit Wasser verlieren sie ihren Glanz, Salzsäure geht fort und schliesslich bleibt die freie Base in Gestalt kleiner, mattgelber Krystalle zurück. Sie löst sich sehr leicht in Alkohol mit gelber Farbe und krystallisirt daraus besonders auf Zusatz von Wasser in glänzenden, fast weissen Nadeln, wenn die Krystallisation schnell vor sich gegangen, andernfalls in gelb- bis braungefärbten; auch werden die fast weissen Krystalle beim Liegen an der Luft dunkler.

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 183°.

Sie sublimirt unter Zersetzung in rothen Nadeln.

In Wasser fast unlöslich.

In Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Eisessig sehr leicht löslich mit gelber Farbe; die Lösungen zeigen schwache Fluorescenz. Wird die Lösung in Eisessig längere Zeit gekocht, so wird sie nach und nach dunkler, und Wasser fällt aus ihr einen dunkelgrünen Niederschlag.

Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid grün gefärbt. In concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe löslich, die beim Erwärmen in purpurroth übergeht.

Concentrirte Salpetersäure (spec. Gew. 1.48) giebt eine schön violette Lösung, die nach einiger Zeit gelbroth wird.

Die Verbindung löst sich in Kalilauge, Natronlauge und in Barytwasser, besonders beim Erwärmen mit gelbrother Farbe. Die Lösung fluorescirt und beim Stehen an der Luft scheiden sich aus ihr kleine, tief rothe Nadeln aus, die sich in ihrem Schmelzpunkt 202° und allen sonstigen Eigenschaften als völlig identisch mit dem Amidomethylanthrachinon erwiesen.

Dieses Verhalten gegen Alkalien ist besonders bemerkenswerth. Es deutet darauf hin, dass wir nicht eine einfache Amidoverbindung, sondern eine solche, in der sich noch eine Hydroxylgruppe befindet, in Händen hatten. Die Verbrennung zeigte denn auch, dass sie noch Sauerstoff enthielt:

	Gefunden				Ber. für C ₁₅ H ₁₃ NO
	I.	II.	III.	IV.	
C	80.70	81.10	80.93	—	80.71 pCt.
H	6.70	5.52	6.28	—	5.83 >
N	—	—	—	6.69	6.27 >

Sie hatte sich aus dem Amidomethylantrachinon durch Austritt von einem Atom Sauerstoff und Eintritt von zwei Atomen Wasserstoff gebildet, also nach der Gleichung:



Zur weiteren Bestätigung dieser Formel wurde noch das salzsaure Salz analysirt. Die oben erwähnten, hellgelben fast weissen, glänzenden Nadeln enthalten noch Krystallwasser, welches sie bei circa 80° abgeben und dabei den Glanz verlieren.

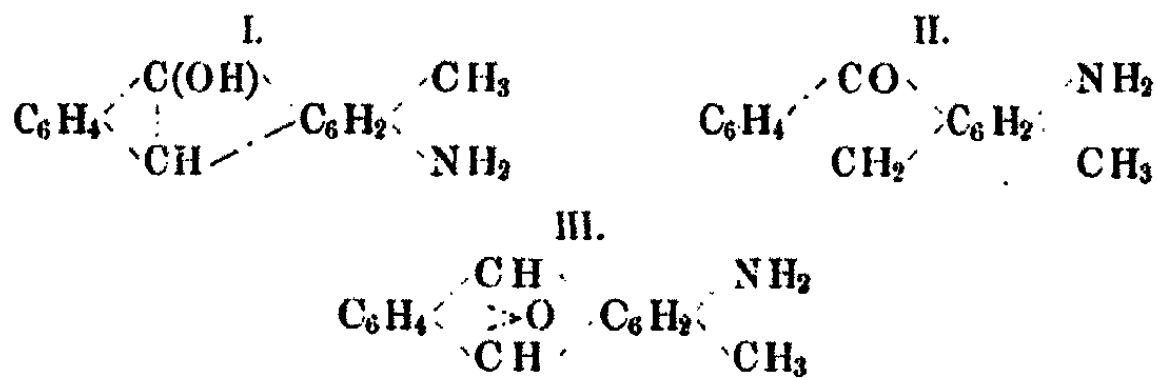
Gewichtsabnahme beim Trocknen:

Gefunden	Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{NO} \cdot \text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$
6.84	6.48. pCt.

Das trockne Salz wurde nun mit Wasser übergossen, wobei es sich in seine Componenten spaltet. Die in Wasser so gut wie unlösliche Base wird abfiltrirt, gewaschen und im Filtrat die Salzsäure bestimmt.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{NO} \cdot \text{HCl}$
$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{NO}$	86.38	85.94 pCt.
HCl	14.16	14.06 "

Da nun die Sauerstoffabspaltung und die Wasserstoffzufuhr nur in der Gruppe $\begin{matrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{matrix}$ eingetreten sein konnte, so sind hier drei ihrer Struktur nach verschiedene Verbindungen von der Zusammensetzung $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{NO}$ möglich, nämlich:



wobei noch unentschieden gelassen werden muss, ob sich die Amidogruppe und die Methylgruppe in einem Kern befinden, oder ob sie auf beide vertheilt sind. Der vorliegenden kommt ohne Zweifel die mit I. bezeichnete zu, denn nur so erklärt sich ihre Löslichkeit in Alkalien, und wir bezeichnen sie deshalb mit dem Namen: «Amidomethylanthranol»

Acetylamidomethylanthranol.

Während ein Körper nach Formel I. constituirt ein Diacetylderivat liefern würde, muss ein solcher nach Formel II. oder III. ein Monoacetylderivat geben. Wir haben den Versuch zur weiteren Begründung obiger Formel angestellt: Man erhält die Verbindung in frisch ge-

fälltem Zustande in Form weisser Flocken, die aber an der Luft dunkler werden. Sie sind sehr leicht löslich in Alkohol mit blauer Fluorescenz und es krystallisiren daraus, besonders auf Zusatz von Wasser bis zur Trübung, fast weisse, derbe Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 170° liegt. Die Krystallisation muss sehr schnell vor sich gehen, sonst tritt bald Zersetzung ein. Die Analyse gab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{11}NO (C_7H_5O)_2$	Berechnet für $C_{15}H_{12}NO (C_7H_5O)$
C	73.25	74.26	76.98 pCt.
H	5.73	5.53	5.66 »

Das Amidomethylantranol ist nicht die einzige Verbindung, welche sich bei der Reduktion des Amidomethylanthrachinons unter den oben angegebenen Bedingungen bildet. Es tritt, obwohl nur in sehr geringer Menge, ein in Salzsäure unlöslicher Körper auf, welcher neben dem rothen Phosphor zurückbleibt, nachdem das Rohprodukt der Reduktion mit Salzsäure ausgekocht worden ist. Er löst sich sehr leicht in Alkohol und wird auf diese Weise vom Phosphor getrennt: er destillirt mit Wasserdämpfen und schmilzt unter 100° und erinnert auch durch seinen Geruch sehr an das Anthracenbihydriir, welches auch einen auffallend niedrigen Schmelzpunkt (108°) hat und sich ebenfalls bei der Reduktion des Amidoanthrachinons bildet. Wahrscheinlich liegt hier ein Methylantracenbihydriir vor.

Ob zur Bildung eines Amidomethylantracens die Anwendung von Jodwasserstoffsäure bei höherer Temperatur oder die anderer Reduktionsmittel nöthig ist, oder ob dies bei erneuter Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf schon gebildetes Anthranol geschieht, darüber müssen weitere Versuche Aufschluss geben.

Berlin, Organisches Laboratorium der kgl. technischen Hochschule.

142. O. Fischer und L. German: Zur Kenntniss der violetten Derivate des Triphenylmethans.

[Mittheil. aus dem chem. Institut der Akad. d. Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 23. März.)

Von den mannigfaltigen Farbstoffen der Triphenylmethangruppe ist das Methylviolett bisher am wenigsten untersucht, wohl aus dem Umstande, dass dieser Körper sowie seine Derivate der Reindarstellung viel grössere Schwierigkeiten bieten, als die anderen Triphenylmethanderivate.

E. und O. Fischer (diese Berichte XII, 800) gelangten zu der Ansicht, dass das Methylviolett als Pentamethylpararosanilin zu betrachten sein.

Diese Ansicht stützte sich auf die Analysen des Reduktionsproduktes vom Violett, welches zuerst von A. W. Hofmann später von E. und O. Fischer (l. c.) untersucht wurde.

In der citirten Abhandlung machten jedoch E. und O. Fischer darauf aufmerksam, dass die Analyse mit Sicherheit über einen Mehr- oder Mindergehalt an Methylgruppen nicht entscheiden könne, da die berechneten Zahlen nur geringe Differenzen aufweisen.

Die Gründe für die Auffassung des Methylvioletts als Pentamethylverbindung waren die folgenden: Einerseits wird bei der Oxydation des Dimethylanilins mit Leichtigkeit eine Abspaltung von Methyl, durch Bildung von Formaldehyd, beobachtet, andererseits wird Methylviolett erhalten aus einem von O. Fischer aus Chloral und Dimethylanilin erzeugten sog. Hexamethylparaleukanilin (Schmp. 250°).

Durch Reduktion des aus letzterem erhaltenen Violetts mit Zink und Salzsäure wurde derselbe Körper gebildet, der bei Reduktion des technischen Methylvioletts entsteht.

Da jedoch vom sogenannten Hexamethylparaleukanilin (Schmelzpunkt 250°) keine weitere Untersuchung namentlich keine Spaltungsprodukte bisher bekannt geworden sind, so war es immerhin noch zweifelhaft, ob die Beziehungen dieses Körpers zum Reduktionsprodukt so einfache sind, wie dies E. und O. Fischer annahmen. Besonders war der Umstand noch aufzuklären, wie dies E. und O. Fischer auch deutlich hervorgehoben, dass bei weiterer Methylierung des Violetts mit Chlormethyl eine normale Ammoniumverbindung entsteht (Methylgrün), ohne dass das sechste Wasserstoffatom der Amidogruppen durch Methyl ersetzt ist.

Letzterer Umstand besonders veranlasste uns, das Reduktionsprodukt des Methylvioletts von neuem zu untersuchen, in der Absicht, falls dieser Körper noch eine secundäre Amidogruppe enthielte, den nicht methylieren Wasserstoff darin experimentell nachzuweisen.

Der Körper wurde in derselben Weise, wie früher von E. und O. Fischer beschrieben, dargestellt.

Der Schmelzpunkt der Substanz liegt nicht, wie durch ein Versehen früher angegeben, bei 163° sondern bei 173°.

Wenn nun dieser Körper bloß 5 Methylgruppen enthielte, so hätte man erwarten sollen, dass durch Behandeln mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid ein Acetylderivat entstände.

Alle unsere Versuche in dieser Richtung liessen jedoch die Substanz unverändert.

Selbst beim mehrstündigen Kochen mit diesen Reagenzien, sowie mit Chlorbenzoyl wurde keine Veränderung der Substanz beobachtet. Auch im zugeschmolzenen Rohr wirkte weder Essigsäureanhydrid noch Acetylchlorid bei 120—130° ein. Ein höheres Erhitzen der Substanz mit diesen Reagenzien liefert Zersetzungsprodukte.

Ebensowenig gelang es uns vermittelt metallischen Natriums (in Xylollösung) und Jodmethyl aus dem Reduktionsprodukt des Violetts das sogenannte Hexamethylparaleukanilin zu gewinnen. Auch bei diesem Versuch konnte das Ausgangsprodukt unverändert wiedergewonnen werden.

Diese, wenn auch nur negativen Resultate stehen mit der Annahme des Körpers als Pentamethylverbindung kaum im Einklang, da sich doch wohl in irgend einer Weise das nicht substituirte Wasserstoffatom nachweisen lassen müsste.

Man könnte jedoch einwenden, dass solche complicirten Basen sich gegen die erwähnten Reagenzien überhaupt anders verhalten, wie die einfacheren aromatischen Basen.

Dass dem aber nicht so ist, wurde mit Sicherheit an dem aus Paranitrobenzaldehyd und Dimethylanilin (diese Berichte XIV, 2526) von dem Einen von uns dargestellten Tetramethylparaleukanilin nachgewiesen, da letzteres sich mit der grössten Leichtigkeit acetyliren lässt. Das Tetramethylparaleukanilin liefert, wie E. und O. Fischer dargethan, durch erschöpfende Methylierung mittelst Jodmethyl dasselbe Endprodukt, wie das reducirte Methylviolett, so dass beide Körper sicherlich in allernächster Beziehung zu einander stehen.

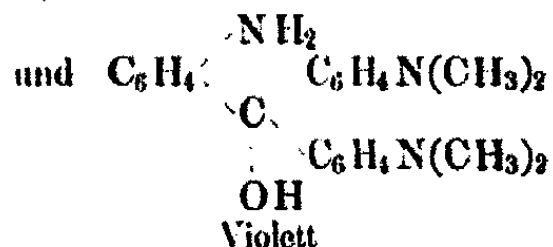
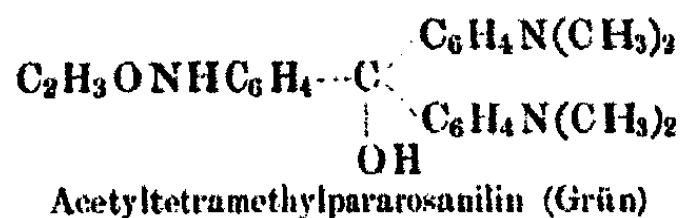
Acetyltetramethylparaleukanilin. Die früher beschriebene Base wurde mit überschüssigem Essigsäureanhydrid etwa eine Stunde gekocht, das mit Wasser verdünnte Reaktionsprodukt mit Alkali versetzt und die ausgeschiedene harzige Masse aus verdünntem Alkohol krystallisirt. Wir erhielten so den Körper in zu Büscheln vereinigten Nadeln vom Schmelzpunkt 108°.

	Gefunden	Ber. f. $C_{25}H_{29}N_3O$
C	77.46	77.5 pCt.
H	8.00	7.5 „
N	11.14	10.8 „

Der Körper ist noch eine kräftige Base. Beim Behandeln der stark verdünnten, schwefelsauren Lösung mit Braunstein entsteht ein prächtiger grüner Farbstoff, das Acetyltetramethylpararosanilin, welches sich aus der Lösung durch Aussalzen und Umkrystallisiren aus Wasser oder Alkohol reinigen lässt.

Kocht man diesen grünen Farbstoff mit concentrirter Salzsäure, so wird das Acetyl abgespalten und dasselbe Violett erhalten, welches

man bei direkter Oxydation des Tetramethylparaleukanilins mit Chloranil erhält. Daraus ergeben sich folgende Formeln:



Es zeigt sich also hierbei die von E. und O. Fischer früher hervorgehobene Thatsache, dass nur die freie basische Amidogruppe in den Triphenylmethanderivaten den Farbecharakter bedingt. Durch Acetylieren der Amidogruppe wird hier in ähnlicher Weise ein Grün erzeugt, als beim Uebergang des Methylvioletts in Methylgrün, wobei die Basicität einer Amidogruppe durch Anlagerung von Chlormethyl neutralisirt ist.

Es ist wohl zweifellos, dass die bekannte Reaktion des Methylvioletts, durch Säuren grün gefärbt zu werden, auch darauf beruht, dass sich die Säure (Salzsäure z. B.) an eine Amidogruppe addirt, so dass sich nun die Substanz verhält, als wenn nur zwei substituirte Amidogruppen, wie im Bittermandelölgrün, vorhanden wären¹⁾.

Nachdem wir nun ferner durch Versuche festgestellt, dass auch beim Methylieren des Tetramethylparaleukanilins mit Holzgeist und Salzsäure keine Spur des sogenannten Hexamethylparaleukanilins entsteht, sondern nur die Leukobase des Methylvioletts, so scheint die Ansicht, dass im Methylviolett nur 5 Methylgruppen enthalten sind, kaum haltbar.

Vielmehr muss man annehmen, dass das Violett 6 Methylgruppen enthält, dass also beim Uebergang in Methylgrün eine vollkommen normale quaternäre Ammoniumbildung statthat und dass das früher aus Chloral und Dimethylanilin erhaltene sogenannte Hexamethylparaleukanilin in anderer Beziehung zum Methylviolett steht, als früher angenommen wurde. Man könnte sich denken, dass der Chloralkörper ein Aetherderivat ist, welches erst bei der Oxydation in ein Methanderivat verwandelt wird.

Das von H. Wichelhaus (diese Berichte XIV, 1952) beschriebene Reduktionsprodukt des Violetts, welches aus Dimethylanilin und

¹⁾ Dass man beim Fuchsin durch Mineralsäuren eine derartige Veränderung der Farbe nicht so deutlich bemerkt, hat darin seinen Grund, dass das Diamidotriphenylcarbinol rothviolett ist.

Chloranil (nach der Greiff'schen Reaktion) entsteht, ist wohl zweifellos identisch mit der Leukobase des Methylvioletts, da dasselbe sowohl identische Eigenschaften, wie denselben Schmelzpunkt besitzt. Wichelhaus hat für seinen Körper die Formel $C_{16}H_{20}N_2$ angenommen, wonach die Substanz gar kein Triphenylmethanderivat wäre.

Der Eine von uns (F.) hat schon vor mehreren Jahren die Beobachtung gemacht, dass das Violett nach Greiff mit Chlormethyl in Methylgrün übergeht. Ebenso existirt in den färbenden Eigenschaften des Chloranilvioletts nur insofern ein Unterschied vom Pariser Methylviolett, als letzteres meistens viel unreiner ist.

Die Analysen von Wichelhaus stimmen aber zur Triphenylmethanformel ebensogut, wie zu seiner oben angenommenen Formel $C_{16}H_{20}N_2$.

149. Otto Fischer und L. German: Neue Bildungsweise des Skatols.

[Mittheil. aus dem chem. Institut der Akademie der Wissensch. zu München.]

Mitgetheilt von O. Fischer.

(Eingegangen am 23. März.)

Als ich vor einiger Zeit eine Probe von Chlorzinkanilin in einem Reagensglase mit Glycerin erhitze, bemerkte ich einen intensiven Indolgeruch.

Bei einem Versuche im grösseren Maassstabe ergab sich eine stark nach Indol riechende, einen Fichtenspahn carmoisinrothfärbende flüssige Masse, die beim Kochen mit concentrirter Salzsäure intensiv violett gefärbt wurde, ein rothes Pikrat erzeugte und mit salpetriger Säure zuerst eine gelbe Lösung, später einen pulverigen Niederschlag abschied, — alles Reaktionen, welche auf das Methylketol von Baeyer und Jackson hinzudeuten schienen.

Ich habe dann mit Hrn. Dr. L. German die angedeutete Reaktion etwas genauer untersucht und wurde dabei constatirt, dass sich hierbei mit Leichtigkeit auch Skatol im reinen Zustande gewinnen lässt.

100 g Anilin wurden sorgfältig mit etwa 70—80 g Chlorzink gemischt, bis sich die Doppelverbindung von Chlorzinkanilin gebildet hat, und nun mit 100 g Glycerin in einem Oelbade zunächst auf 160—170°, später auf 240° erhitzt. Mit den Wasserdämpfen entweicht ziemlich viel Anilin und etwas Skatol.

Nachdem man etwa 2 Stunden auf 240° erhitzt hat, wird die Masse mit sehr verdünnter Schwefelsäure angesäuert, mit dem bei der Reaktion übergegangenem Destillat vereinigt und nun durch die saure

Lösung ein kräftiger Dampfstrom durchgetrieben. Mit den Wasserdämpfen verflüchtigt sich ein Oel, welches die Flüssigkeit trübt und zweifellos ein Gemenge verschiedener Substanzen bildet, woraus wir bisher nur Skatol mit Sicherheit isolirt haben.

Zur Reindarstellung der letzteren Verbindung verfahren wir in folgender Weise:

Das mit Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzte Destillat wurde mit einer concentrirten Lösung von Pikrinsäure in Wasser versetzt, der ausfallende rothgefärbte Niederschlag getrocknet und nun zweimal aus Benzol umkrystallisirt, wobei schöne rothe Nadelchen des Pikrats erhalten wurden. Als nun diese Pikrinsäureverbindung mit etwas Ammoniak in einem Kölbchen mit Wasserdampf destillirt wurde, gingen dicke farblose Oeltropfen über, welche alsbald im Kühlrohr erstarrten, nach dem Abpressen zwischen Fliesspapier bei 80° schmolzen und die Reaktionen des Skatols zeigten.

Das hierbei erhaltene Skatol ist jedoch noch nicht ganz rein, dasselbe riecht noch nach Indol, resp. Methylketol und wurde nun zunächst zweimal aus Wasser, später aus Ligroin umkrystallisirt.

Wir erhielten in dieser Weise prächtige Blättchen, die constant bei 93° schmolzen und alle von Brieger, Nencky und Baeyer über Skatol angegebenen Eigenschaften besass.

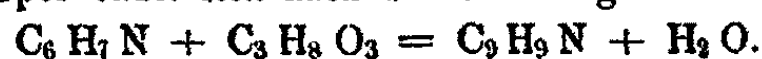
Die Substanz gab mit salpetriger Säure eine weissliche Trübung, beim Kochen mit verdünnter Salzsäure eine schwach violette Färbung, ist in Wasser schwer löslich, besitzt beim Kochen mit Wasser einen stechenden, in der Nase Kitzeln erzeugenden Geruch und wird mit stärkeren Säuren in Condensationsprodukte übergeführt. Unser Skatol war jedoch nicht in der Kälte geruchlos, wie das von Baeyer aus Indigo erhaltene, sondern besass namentlich in feiner Vertheilung an den Händen oder in den Kleidern einen höchst unangenehmen, anhaftenden Geruch. Es wäre möglich, dass dieser nicht zu entfernende Geruch trotz aller Reinigung des Körpers von einer Beimengung an Methylketol oder einer ähnlichen Substanz herrührt.

Zur Analyse wurde der Körper im Vacuum getrocknet:

0.170 g ergaben 0.5122 g CO₂ und 0.114 g H₂O.

	Gefunden	Ber. für C ₉ H ₉ N
C	82.17	82.44 pCt.
H	7.4	6.9 »

Der Körper bildet sich nach der Gleichung



Die Ausbeute ergab aus 100 g Anilin etwa 6 g des gereinigten Pikrates; die Ausbeute dürfte sich jedoch bei etwas abgeändertem Verfahren sicherlich verbessern lassen, zumal wir, als die Reaktionsmasse (nach Abtreibung des Skatols) mit Natronlauge versetzt und mit Wasser-

dampf destillirt wurde, aus 100 g angewandten Anilins mehr als 70 g unverändert wiedergewannen; ausserdem war in sehr geringer Menge ein nach Chinolin riechender Körper gebildet, vielleicht das mit Skatol isomere Dihydrochinolin.

Die angedeutete Reaktion zwischen Anilin und Glycerin dürfte wohl sich verallgemeinern lassen, namentlich wäre es wohl von Interesse, ob man aus Chlorzinkanilin und Glycol zu einer guten Synthese des Indols gelangen kann.

Wir gedenken diese und ähnliche Versuche im nächsten Semester anzustellen.

144. Otto Fischer: Ueber Oxychinolinderivate.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 23. März.)

Die Fortsetzung meiner Untersuchungen über die aus den Chinolinsulfosäuren entstehenden Oxykörper hat zu einer Reihe von Derivaten des α - und β -Oxychinolins geführt, die wegen ihrer Einwirkungen auf den Organismus ein hervorragendes Interesse beanspruchen.

Es sind dies Abkömmlinge der Oxyhydrochinoline, von denen in dieser Abhandlung diejenigen des α -Oxyhydrochinolins, in der folgenden von Hrn. C. Riemerschmied die des β -Derivates beschrieben sind.

Ich hatte anfangs die Absicht, die Arbeiten über die α - und β -Chinolinsulfosäuren, bei deren Ausführung ich mich der eifrigsten Unterstützung zweier jüngeren Fachgenossen, der HHrn. Dr. C. Bedall und C. Riemerschmied, zu erfreuen hatte, im Zusammenhang an anderer Stelle mitzutheilen.

Nachdem nun aber von Hrn. Skraup (*Wiener Monatshefte* 1882) eine ausführliche Beschreibung der nach seiner Methode entstehenden Oxychinoline, von denen das Ortho- und Metaderivat mit den beiden von mir untersuchten Körpern identisch sind, erschienen ist, kann ich mich darauf beschränken, die bisher noch nicht beschriebenen Abkömmlinge der Oxychinoline der Gesellschaft mitzutheilen.

Ich möchte jedoch zuvor noch einige im allgemeinen sehr geringfügige Abweichungen in den Resultaten von Skraup und mir einer kurzen Discussion unterziehen.

Zunächst findet Skraup den Schmelzpunkt des α -Oxychinolins um 2 Grade niedriger als Bedall und ich. Skraup findet 73—74°, während wir 75—76° angegeben haben. Obschon diese Differenz sehr gering ist, knüpft Hr. Skraup daran eine Bemerkung, als ob unser

Oxychinolin nicht rein gewesen. Ich habe in Folge dessen den Schmelzpunkt nach sorgfältigster Reinigung noch mehrfach bestimmt und muss den von uns früher angegebenen 75—76° entschieden aufrecht erhalten. Reines α -Oxychinolin färbt sich auch nicht röthlich, wie Skraup angiebt, sondern bleibt vollkommen weiss.

Ferner findet Skraup, dass das Bibromoxychinolin, nachdem Skraup unsere Resultate bezüglich dieses Körpers bestätigt gefunden, auf weiteren Zusatz von Brom sich in ein gelbes körniges Pulver verwandelt, welches letzteres er, ohne Analyse, für ein Bromadditionsprodukt erklärt. Hr. Skraup fügt hier die Bemerkung an: »Merkwürdigerweise haben Bedall und Fischer die Bildung dieses Körpers übersehen, obzwar sie, wie ausdrücklich angegeben ist, mit überschüssigem Brom gearbeitet haben.«

Obschon es nun keineswegs merkwürdig und neu ist, dass Chinolinkörper Brom addiren, sondern längst bekannte Thatsache, so scheint doch Hr. Skraup, wie aus der obigen Bemerkung hervorgeht, auf diese Entdeckung einiges Gewicht zu legen. Ich möchte daher Hrn. Skraup auffordern, unsere Beschreibung der Einwirkung von Brom auf Chinolin genauer zu lesen. Wir führen nämlich ausdrücklich an, dass wir das Reaktionsprodukt mit schwefliger Säure behandelt haben, Skraup sagt nun selber, dass sein sogenanntes Additionsprodukt durch schweflige Säure in das von uns entdeckte Bibromoxychinolin übergeht. Bei unseren Versuchen kam es darauf an, die Hauptregel der Bildung der Substitutionsprodukte zu finden und wir erkannten, dass das α -Oxychinolin mit Vorliebe Disubstitutionsprodukte bildet.

α -Oxychinolintetrahydrür.

Die Darstellung dieses Körpers ist bereits früher ausführlich beschrieben, ebenso sein salzsaures Salz und Nitrosoprodukt.

Das Zinndoppelsalz ist in Salzsäure schwer löslich, leicht löslich in Wasser, woraus schöne irisirende Blättchen sich abscheiden, die sich an der Luft schwach gelb färben; bei sehr langsamem Verdunsten werden zolllange dicke Prismen von gelblicher Farbe erhalten.

Das Zinkdoppelsalz ist ebenfalls in concentrirter Salzsäure ziemlich schwer löslich und krystallisirt daraus in hellglänzenden meist sechseckigen flachen Tafeln, die sich am Licht schwach rosa färben.

Das salzsaure α -Oxyhydrochinolin wird beim langsamen Verdunsten seiner Lösung über Kalk manchmal in wohl ausgebildeten, dicken Krystallen erhalten.

Ferrocyankalium erzeugt nur in der concentrirten sauren Lösung einen weissen krystallinischen Niederschlag, der sich nach einiger Zeit grünlichblau färbt.

Kocht man α -Oxyhydrochinolin mit Essigsäureanhydrid, so nimmt die Lösung eine intensivrothe Färbung an.

α -Oxyhydromethylchinolin. Das Oxyhydroprodukt kann als secundäre Base durch Methyliren, Aethyliren, Benzyliren u. s. w. in wohl charakterisirte tertiäre Basen übergeführt werden.

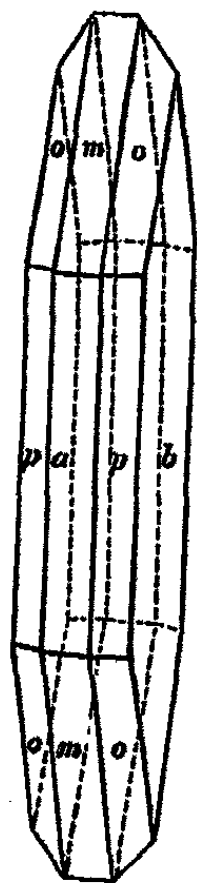
Zur Darstellung der Methylverbindung verfährt man in folgender Weise:

1 Molekül Oxyhydrochinolin wird vorsichtig mit 1 Molekül Jodmethyl gemischt. Die Reaction tritt alsbald ein und verläuft bei grösseren Quantitäten sehr stürmisch. Man erhitzt schliesslich am Rückflusskühler gelinde so lange, bis der Geruch nach Jodmethyl verschwunden ist, zieht dann die Masse mit Wasser aus und versetzt mit Sodalösung. Die abgeschiedene Methylbase wird entweder rasch abfiltrirt und mit Wasser gewaschen, oder mit Benzol oder Aether extrahirt. Die Mutterlauge enthält etwas Ammoniumverbindung, welche man aus der angesäuerten Lösung mit Ferrocyankalium als sehr schwer lösliches krystallinisches Pulver niederschlagen kann.

Die Methylbase wird zur Reinigung aus wenig heissem Aether umkrystallisirt, worin sie viel schwerer löslich ist, als das Oxyhydrochinolin.

Dieses nun so erhaltene α -Oxyhydromethylchinolin ist eine starke Basis, löst sich mit Leichtigkeit in ätzenden Alkalien, ist in Wasser schwer löslich, leicht in Benzol, warmem Alkohol und Holzgeist und krystallisirt aus Aether in farblosen meist tafelförmig ausgebildeten Krystallen des rhombischen Systems. Aus Alkohol erhält man in der Regel prismatische Krystalle.

Die Krystalle wurden im Laboratorium des Hrn. Professor Haushofer gemessen und verdanke ich demselben die folgenden Angaben:



Krystallsystem: rhombisch.

$$a : b : c = 0.6309 : 1 : 1.5383.$$

Farblose Krystalle der Combination:

$$b = \infty P \infty$$

$$a = \infty P \infty$$

$$p = \infty P$$

$$m = P \infty$$

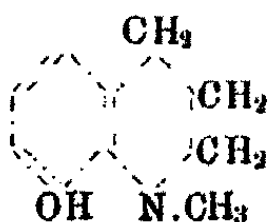
$$o = P.$$

Gemessen	Berechnet
$b : p = *122^{\circ} 15'$	—
$p : a = 147^{\circ} 35'$	147^{\circ} 45'
$o : b = *124^{\circ} 32'$	—
$o : o = 110^{\circ} 23'$	—

Der Schmelzpunkt wurde bei 114° beobachtet.

	Gefunden	Ber. für C ₁₀ H ₁₃ NO
C	73.5	73.6 pCt.
H	8.1	7.97 »
N	8.4	8.59 »

Der Bildungsweise gemäss besitzt die Substanz folgende Formel:



Die Substanz kann, wie vorauszusehen, auch vermittelst Brommethyl oder Chlormethyl dargestellt werden.

Wendet man Brommethyl an, so ist es zweckmässig, unter Druck auf 100—110° zu erhitzen. Im Uebrigen ist die weitere Reinigung der Substanz dieselbe, wie oben angegeben. Auch durch mehrstündiges Behandeln des salzsauren Oxyhydrochinolins mit der berechneten Menge Holzgeist bei 160—180° konnte ich die Methylverbindung gewinnen. Ebenso wird man wahrscheinlich auch vermittelst Methylnitrat denselben Körper gewinnen können.

Das α -Oxyhydromethylchinolin ist durch die folgenden Reaktionen ausgezeichnet.

Die verdünnte schwefelsaure Lösung giebt mit Natriumnitrit einen intensiven schönrothgelben Farbstoff, kohlensaures Natron fällt aus der gelben Lösung einen gelbbraunen, flockigen Niederschlag (wahrscheinlich ein Nitrosoprodukt wie das Nitrosodimethylanilin).

Ein Tropfen Eisenchlorid erzeugt in der kalten alkoholischen Lösung des Oxyhydromethylchinolins eine tiefbraune Färbung, dann trübt sich die Flüssigkeit und scheidet dunkelbraune Flocken ab, ein Ueberschuss von Eisenchlorid färbt die Lösung dunkelschwarzbraun; Eisenvitriol bringt in der alkoholischen Lösung der Methylbase eine dunkelrothe vergängliche Färbung hervor, in concentrirter Lösung entsteht ein schmutziger Niederschlag; Ferrocyankalium erzeugt selbst in sehr verdünnter saurer Lösung der Methylbase einen fast farblosen, voluminösen Niederschlag, der sich in siedendem Wasser löst und daraus in kleinen, bläulichgrünen Nadelchen krystallisirt.

Salzsaures Oxyhydromethylchinolin. (>Kairin.<)

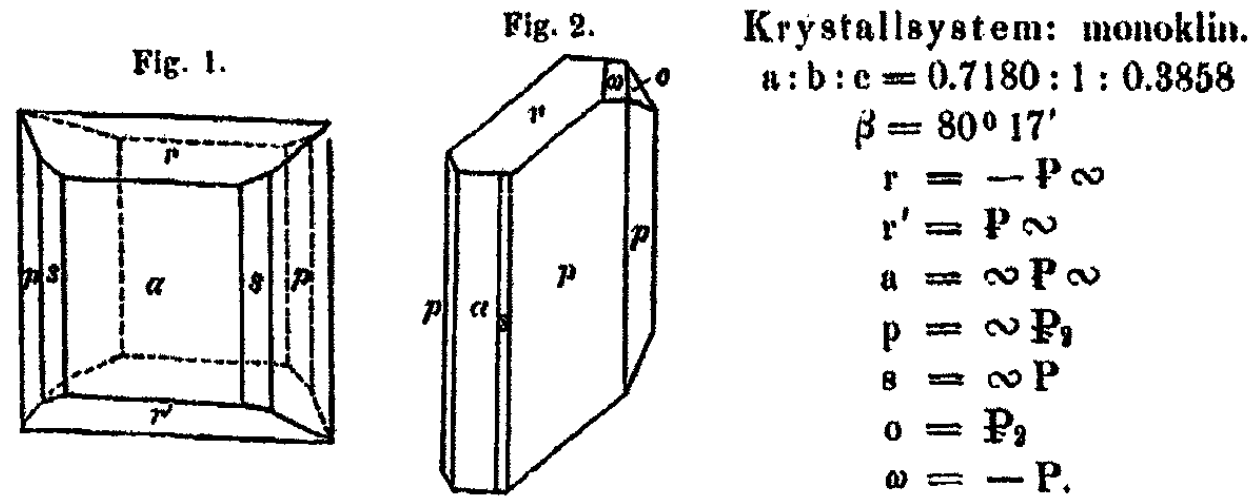
Dasselbe ist in Wasser leicht löslich und wird beim Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure in wohlausgebildeten farblosen, glänzenden Krystallen des monoklinen Systems erhalten. Die grösseren Krystallindividuen färben sich leicht schwach violett. Das Salz verliert bei 110° ein Molekül Krystallwasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{13}NO, HCl + H_2O$
H_2O	8.2	8.27 pCt.

Das wasserfreie Salz ergab

Cl = 18 pCt., während sich 17.8 pCt. für Cl berechnen.

Hrn. Prof. Haushofer verdanke ich die folgenden krystallographischen Angaben und die beigefügten Figuren.



Die Flächen s , schwach ausgebildet, fehlen oft auch ganz. Es wurden an einem Krystalle auch Pyramidenflächen beobachtet.

Spaltbar nach der Fläche r' .

Gemessen	Berechnet
$a : r = *125^\circ 37'$	—
$a' : r' = *110^\circ 30'$	—
$a : p = *124^\circ 51'$	—
$r : r' = 124^\circ 22'$	$123^\circ 53'$
$r : p = 109^\circ 23'$	$109^\circ 26'$
$r : s = 118^\circ 15'$	$118^\circ 14'$
$a : s = 144^\circ 2'$	$144^\circ 19'$
$s : p = 161^\circ 0'$	$160^\circ 49'$
$p : p = 109^\circ 53'$	$110^\circ 18'$ (seitlich)
$p : p =$ —	$69^\circ 42'$ (vorn).

Auf r' steht eine der optischen Axen nahezu senkrecht:

$\omega : p = 124^\circ 33'$	$124^\circ 16'$
$o : r' = 143^\circ 30'$	$144^\circ 9'$

Die neutrale Lösung des Kairins wird durch schwache Oxydationsmittel, wie Chloranil in alkoholischer Lösung, bläulich roth gefärbt.

Schwefelsaures Salz. Dasselbe bildet sehr leicht lösliche, glänzende, flache Prismen und wird leicht erhalten, wenn man die Lösung der Methylbase in verdünnter Schwefelsäure über Kalk verdunsten lässt.

Das Pikrat krystallisirt aus sehr verdünntem Alkohol (20 bis 30 pCt.) in hübschen, in Wasser schwer löslichen, grünlich gelben, glänzenden Täfelchen. Es scheidet sich aus den Lösungen zuweilen auch ölig ab und erstarrt dann nur langsam.

α -Oxyhydroäthylchinolin. Dasselbe wird in gleicher Weise, wie die Methylverbindung dargestellt. Man erhitzt das Oxyhydrochinolin entweder mit der berechneten Menge Jodäthyl auf 50—60° oder besser mit 1 Molekül Bromäthyl im Rohre auf 120°. Nach dem Erkalten ist in den Röhren eine krystallinische Masse abgeschieden, die sich vollkommen klar in Wasser löst. Auf Zusatz von Soda zur kalten Lösung scheidet sich die Aethylbase in meist etwas röthlich gefärbten Blättchen ab. Man filtrirt rasch ab, wäscht mit Wasser und krystallisirt aus Aether oder Ligroin. Man erhält so blendend weisse Tafeln oder Blättchen, die nach vorherigem Erweichen bei 76° schmelzen.

Die Base ist leicht löslich in Benzol, Alkohol, Holzgeist und Aether, sehr schwer in Wasser, ziemlich schwer auch in Ligroin. Im Uebrigen ist das Verhalten der Aethylbase durchaus analog dem der Methylverbindung.

Zur Reindarstellung des Aethylkörpers kann man sich mit Vortheil auch des salzsauren Salzes bedienen, welches wegen seiner Schwerlöslichkeit in Salzsäure leicht rein erhalten werden kann.

Salzsaures α -Oxyhydroäthylchinolin (Kairin A.). Dieses Salz krystallisirt in prächtigen blendend weissen Prismen und ist in Wasser leicht löslich. Platinchlorid oxydirt beim Kochen die Lösung unter Rothfärbung. Das aus Salzsäure krystallisirte Salz besitzt die Formel $C_9H_{10}(NO(C_2H_5)HCl)$, ist also wasserfrei:

	Gefunden	Berechnet
Cl	17.0	16.6 pCt.

In analoger Weise lässt sich das α -Oxyhydrochinolin propyliren, butyliren und amyliiren. Das Benzylderivat krystallisirt sehr hübsch, besitzt jedoch nur schwach basische Eigenschaften. Diese Körper werden demnächst genauer untersucht.

Derivate des α -Aethoxychinolins.

1 Mol. Oxychinolin wird in alkoholischer Lösung mit 1 Mol. Aetzkali versetzt und nun mit der berechneten Menge Bromäthyl eine Stunde am Rückflusskühler gekocht. Dann wird der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit Natronlauge versetzt, mit Aether extrahirt und das Extrakt rektificirt. Zwischen 285—287° (718 mm Ba.) destillirt die neue Substanz als dickes helles Oel, welches in der Winterkälte zu prächtigen, meist blätterigen Krystallen erstarrt. Ich erhielt aus

100 g Oxyhydrochinolin circa 80 g reines Aethoxychinolin. Nebenbei entsteht etwas Harz, welches die Reaktionsflüssigkeit roth färbt.

Salpetrige Säure erzeugt in der verdünnten sauren Lösung eine intensiv gelbe Farblösung, ein Ueberschuss der salpetrigen Säure scheidet ein gelbes Harz ab.

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{11}NO$
C	76.6	76.3 pCt.
H	6.4	6.3 »

Das Aethoxyhydrochinolin lässt sich leicht mit Zinn und Salzsäure gewinnen und wird aus der alkalischen Lösung mit Aether extrahirt. Dasselbe siedet bei 275—276° (716 mm Ba.), also etwa 10° niedriger als das Aethoxychinolin. Der Körper scheint flüssig zu sein.

Nitrosoderivat. Die verdünnte Lösung des Hydrokörpers in Schwefelsäure wird auf Zusatz von Natriumnitritlösung vorübergehend roth gefärbt, scheidet dann nach einigen Sekunden gelbe Kryställchen ab, die man rasch abfiltrirt und auswäscht. Aus heissem Holzgeist gelang es die Substanz in prächtigen kurzen Prismen von schwachgelber Farbe zu gewinnen.

Sie zeigt in prächtiger Weise die Liebermann'sche Reaction. Concentrirte Salzsäure löst den Nitrosokörper mit dunkelochrother Farbe. Auf Zusatz von Natronlauge zur rothen Lösung entsteht eine milchige schmutzig gelbe Lösung, die nach einigem Stehen Flocken abscheidet:

	Gefunden	Berechnet
N	13.7	13.8 pCt.

α -Aethoxyhydromethylchinolin vermittelt Jodmethyl bei 50—60° aus der Hydrobase erhalten, bildet ein hellgelbes, wie es scheint, nicht erstarrendes Oel. Dasselbe wurde zur Trennung von etwas beigemengter Hydrobase mit Essigsäureanhydrid gekocht und nachher rectificirt. Der Siedepunkt war nun constant zwischen 269—270° (716 mm Ba.).

Die Salze der Hydromethylbase sind sehr leicht lösliche krystallinische, meist zerfliessliche Substanzen.

Das saure schwefelsaure Salz bildet farblose büschelförmig gruppirte Prismen. Seine Darstellung geschieht durch Auflösen der Base in absolutem Alkohol und Versetzen mit der berechneten Menge reiner concentrirter Schwefelsäure. Die Lösung scheidet dann in der Kälte das Salz ab. Ein Zusatz von Aether befördert die Ausscheidung.

α -Oxyhydrochinolin und Monochloressigsäure.

Erhitzt man 2 Mol. Hydrobase mit 1 Mol. Chloressigsäure in wässriger Lösung etwa 1 Stunde unter Druck auf 100—110°, so findet

man nach dem Erkalten in der Röhre eine schwach röthlichgelbe strahlig erstarrte Masse abgeschieden, während die Lösung salzsaures Oxyhydrochinolin enthält. Die feste Substanz enthält einen neuen Körper $C_{11}H_{11}NO_2$, den ich der Kürze wegen als »Kairocoll« bezeichnen will. Zur Isolirung desselben wird die getrocknete und fein gepulverte Reaktionsmasse mit heissem Ligroin ausgezogen. Die rasch filtrirte Ligroinlösung scheidet in der Kälte schneeweisse lange feine Nadeln ab, die bei 66° schmelzen.

Die Bildung des Körpers geht nach folgender Gleichung von Statten:



	Gefunden	Berechnet
C	69.3	69.47 pCt.
H	6.4	5.8 x

Das Kairocoll löst sich nur schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Es ist auffallend, dass bei der Reaktion von Monochloressigsäure und Oxyhydrochinolin selbst wenn man ziemlich viel Wasser zugeibt, ein Anhydrid entsteht.

Wirkungen der Oxychinolinderivate auf den Organismus.

Zur Zeit als ich meine Arbeiten über die Oxychinoline begann (Anfangs 1881), wurden bekanntlich Versuche gemacht, die Salze des Chinolins in den Arzneischatz aufzunehmen.

Es schien mir daher von Interesse auch meine Oxychinolinpräparate bezüglich ihrer Wirkung auf den Organismus kennen zu lernen. Ich habe mich in Folge dessen mit Hrn. Prof. Filehne in Erlangen, der mit umfassenden Versuchen über die Wirkungsweise von Pyridin- und Chinolinderivaten in therapeutischer Richtung beschäftigt war, vereinigt, um eine systematische Untersuchung der Oxychinolinabkömmlinge nach der angedeuteten Richtung hin zu ermöglichen.

Nachdem Hr. Prof. Filehne gefunden, dass sowohl α -Oxychinolin wie auch Methoxychinolin resp. deren Salze giftige Eigenschaften besitzen, wurde zur Untersuchung der Hydroderivate dieser Körper geschritten. Das salzsaure α -Oxyhydrochinolin, sowie das salzsaure Methoxyhydrochinolin zeigen nun bereits eine Wirkung nach der Richtung des Chinins, veranlassen jedoch unangenehme Nebenwirkungen, wie locale Zersetzung des Eiweiss u. s. w.

Da nun die chemische Untersuchung der Hydrobasen ergab, dass die Reaktionsfähigkeit und Zersetzlichkeit derselben hauptsächlich be-

dingt ist durch das mit dem Stickstoff verbundene, bewegliche Wasserstoffatom, wurde, um ein beständigeres Molekül zu erzielen, dieser Wasserstoff durch Methyl oder Aethyl ersetzt. Das salzsaure Oxyhydromethylchinolin zeigte nun, wie Hr. Prof. Filehne fand, eine überraschende fiebertreibende Wirkung, ohne die unangenehmen localen Nebenwirkungen der Hydrobasen. Dieser Körper, der unter dem Namen »Kairin« seitdem in weiteren Kreisen bekannt geworden (die Entdeckung des »Kairins« wurde bereits Ende 1881 gemacht) ist seitdem mehrfach von verschiedener Seite mit Erfolg als Fieber vertreibendes Mittel angewandt worden, wie dies in den Abhandlungen von Prof. Filehne (Berl. klin. Wochenschrift 1882, No. 45 und 1883, No. 6) ausführlich beschrieben ist.

Die Entdeckung des »Kairins« war die Veranlassung, dass auch andere ähnlich constituirte Substanzen, wie das Tetrahydromethylchinolin (»Kairolin«), ferner das β -Oxyhydroäthylchinolin, sowie das α -Aethoxyhydromethylchinolin untersucht wurden. Alle diese Körper zeigen eine Chininwirkung, unterscheiden sich jedoch in Bezug auf die Dauer der Wirkung; am längsten von den bisher untersuchten Substanzen hält die Wirkungsdauer des sauren schwefelsauren Aethoxyhydromethylchinolins (15 — 16 Stunden) an.

Wie aus obiger Schilderung hervorgeht, sind die bisher gewonnenen Resultate im Wesentlichen einem systematischen Durchprobiren zahlreicher Chinolinderivate, d. h. auf empirischem Wege erreicht worden, ich will jedoch hier nicht unterlassen zu bemerken, dass W. Königs schon früher (diese Berichte XIV) aus theoretischen Gründen die Vermuthung ausgesprochen hat, dass im Chinin- resp. Cinchoninmolekül wahrscheinlich ein Methylchinolinhydrürrest enthalten sei — eine Ansicht, die zwar noch des experimentellen Beweises bedarf, jedenfalls aber durch die Eigenschaften der oben erwähnten, analog constituirten Körper, eine willkommene Unterstützung findet.

Zum Schlusse dieser Abhandlung sei mir eine Bemerkung gestattet über die Darstellung des α -Oxychinolins. Ich hatte im Verlauf der Arbeit wiederholt Gelegenheit, Theerchinolin in Bezug auf seine Brauchbarkeit zur Herstellung des Oxychinolins zu untersuchen. Ob schon bereits durch die interessanten Resultate der Versuche von Hoogewerff und van Dorp über die Oxydation der verschiedenen Chinoline eine Identität derselben höchst wahrscheinlich gemacht wurde, so zeigte sich als weiterer Beweis hierfür, dass das aus Theerchinolin erhaltliche Oxyderivat ebenfalls vollkommen identisch ist mit dem aus synthetischen Chinolin erhaltenen. Das Theerchinolin wurde zunächst

sorgfältig fraktioniert und dann durch mehrmaliges Umkrystallisieren seiner Chlorzinkverbindung gereinigt.

Wenn man gegen die Identität der verschiedenen Chinoline die Cyaninbildung angeführt hat, so ist dabei doch zu bedenken, dass man die Constitution des Cyanins noch nicht kennt, es wäre nicht unmöglich, dass bei seiner Bildung die anderen neben Chinolin aus Cinchonin entstehenden Basen, wie z. B. die Lepidine eine Rolle spielen.

Aehnlich verhält es sich wohl auch mit der schönen von E. Jakobsen entdeckten Benzalchloridreaktion des Theerchinolins, da mein sorgfältig, wie oben angegebenes, gereinigtes Steinkohlenchinolin (wovon ich eine Probe Hrn. Dr. Greiff verdanke) die Jakobsen'sche Reaktion nicht mehr zeigt.

145. Carl Riemerschmied: Ueber das β -Oxychinolin.

(Mittheilung aus d. chem. Institut d. Akad. d. Wissenschaften zu München.)

(Eingegangen am 23. März.)

Wie schon vor längerer Zeit (diese Berichte XV, 1979) mitgetheilt, lässt sich aus Chinolin durch Sulfuriren und Schmelzen mit Alkali ein zweites Oxyderivat erhalten, welches ich auf Veranlassung von O. Fischer näher untersucht habe.

Das Verhältniss, in welchem die beiden Sulfosäuren des Chinolins entstehen, ist abhängig von der Temperatur, sowie vom Anhydridgehalt der Schwefelsäure.

Erhitzt man mit der vierfachen Menge von Nordhäuser Schwefelsäure auf 100°, 150° oder 200°, so beträgt die Ausbeute an α -Sulfosäure etwa das vierfache der an β -Sulfosäure, bei 270° wird jedoch mehr β -Säure gebildet, ebenso wenn man den Anhydridgehalt der Schwefelsäure steigert und bei 120° sulfurirt.

Die β -Chinolinsulfosäure, von der α -Säure durch ihre grössere Löslichkeit in Wasser, sowie auch durch leichtere Löslichkeit des Kalksalzes unterschieden, krystallisirt bei langsamen Verdunsten in grossen, wohlausgebildeten Krystallen des monosymmetrischen Systems.

Das β -Oxychinolin wurde daraus, wie schon früher beschrieben, gewonnen.

Dasselbe unterscheidet sich vom α -Oxychinolin durch seine Nichtflüchtigkeit mit Wasserdämpfen, sowie auch durch seine Löslichkeit in kohlensaurem Natron. Das β -Oxychinolin löst sich namentlich in der Wärme sehr leicht in Soda, kann jedoch dieser Lösung durch Aether wieder entzogen werden.

Auf diese Eigenschaft des β -Körpers gründet sich eine gute Reinigungsmethode desselben, welche gestattet, das zugleich beim Schmelzen der Sulfosäure mit Alkali entstehende, grüne Harz ebenso wie auch anhaftendes α -Oxychinolin zu entfernen. Beim Auflösen des rohen β -Oxychinolins in heisser Soda bleibt sowohl das Harz wie auch noch etwa beigemengtes α -Derivat zurück.

Die Sodalösung wird nun genau mit Salzsäure neutralisirt, das ausgeschiedene, meist noch etwas graue Pulver aus heissem Holzgeist umkrystallisirt, wobei manchmal gute Thierkohle anzuwenden ist, um die letzten Spuren von Farbstoff zu entfernen. Man erhält so den Körper in laugen weichen seidenglänzenden Nadeln von schwachgelblichem Stich.

	Gefunden	Berechnet
C	74.42	74.48 pCt.
H	5.04	4.83 »
N	9.78	9.66 »

Der Körper ist wohl zweifellos identisch mit dem von Hrn. Skraup aus Metanitro- und Metamidophenol erhaltenen Metaoxychinolin, obschon ich einige kleinere Abweichungen von den Skraup'schen Angaben constatirt habe.

Das β -Oxychinolin ist geschmack- und geruchlos, giebt die von Skraup beobachtete Eisenchloridreaktion in alkoholischer Lösung, schmilzt im Capillarrohr erhitzt zwischen 224—228° nachdem es sich bereits bei 200° braun, später fast schwarz gefärbt hat. Skraup giebt den Schmelzpunkt seines Metaoxychinolins bei 235—238° an. Obwohl nun der Schmelzpunkt sehr schwer genau zu bestimmen, da der Körper dabei sich zersetzt, so fand ich ihn bei verschiedenen Versuchen stets innerhalb der oben angegebenen Grade. Dieser Unterschied, so wie auch der weiter unten erwähnte verschiedene Wassergehalt der Platinsalze bleibt jedenfalls bei der sonst völligen Uebereinstimmung beider Körper noch aufzuklären.

Das β -Oxychinolin löst sich sehr leicht in Holzgeist und Alkohol, in der Wärme etwas schwerer in Benzol und in Chloroform, fast gar nicht in Ligroin. In Wasser ist die Substanz in der Kälte sehr wenig löslich, etwas mehr in der Hitze. Auch in Aether ist der Körper schwerlöslich. Verdünnte Säuren, sowie Alkalien lösen das Oxyderivat mit Leichtigkeit unter Gelbfärbung.

Eine saure Lösung mit Kaliumdichromat versetzt, liefert rothgelbe Nadeln des Chromates, das nach der Auflösung durch Kochen wieder prachtvoll auskrystallisirt.

Das salzsaure Salz krystallisirt in schwach gelb gefärbten Nadeln und ist in Wasser sehr leicht löslich.

Das Platindoppelsalz scheidet sich in prachtvoll glänzenden orangegelben Tafeln ab, zuweilen auch in Nadeln.

Die Substanz enthielt 4 Moleküle Krystallwasser, die sie beim Trocknen bei 110° völlig verliert.

	Gefunden		Berechnet
H ₂ O	9.45	9.49	9.33 pCt.
Pt	27.93	—	27.79 »

Skraup fand in seinem Platinsalze nur 2 Moleküle Wasser.

Das β -Methoxychinolin ist schon früher beschrieben worden (diese Berichte XV, 1979).

β -Oxyhydrochinolin. So wie das α -Oxychinolin gelingt es auch aus diesem isomeren Körper durch Zinn und Salzsäure ein Tetrahydroprodukt zu gewinnen. Die stark eingedampfte Lösung scheidet ein Zindoppelsalz in langen Prismen ab, sehr leicht löslich in Wasser. Man presst oder saugt vom meisten Zinnchlorür ab und leitet in die stark verdünnte Lösung des Zindoppelsalzes Schwefelwasserstoff ein. Man dampft dann die Lösung des salzsauren Salzes auf dem Wasserbade ein und neutralisirt kalt mit Soda. Die Masse wird nun mit Aether extrahirt. Bei dieser Operation färbt sich nach dem Zusatz von Soda gewöhnlich die Lösung intensiv roth, ohne dass der Grund dieser Färbung erkannt wurde, da sich reines Hydroprodukt nicht leicht färbt.

Der Aether hinterlässt nach dem Verdunsten eine dicke weisse Masse, die alsbald zu strahligen Krystallen erstarrt, die man zur Reinigung in wenig Benzol löst, dann vorsichtig mit Ligroin versetzt, wobei etwas Schmutz entfernt wird und nun langsam verdunsten lässt.

Das Hydroderivat des β -Oxychinolins löst sich leicht in Alkohol, Holzgeist, Aether u. s. w., sehr schwer in Ligroin, in kaltem Benzol ziemlich schwer und krystallisirt daraus in sternförmig gruppirten Nadeln. In kochendem Wasser ist der Körper ziemlich löslich. Der Schmelzpunkt wurde bei 116—117° beobachtet. Das Produkt sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen fast unzersetzt. Eisenchlorid erzeugt in der wässrigen Lösung desselben eine tief dunkelrothe, fast schwarze Färbung.

Gefunden	Ber. für C ₉ H ₁₁ NO
72.64	72.48 pCt.
7.53	7.38 »

Der Körper ist demgemäss als Tetrahydroxychinolin zu betrachten.

Nitrosokörper. Versetzt man eine kalte Lösung des Hydroderivates in verdünnter Schwefelsäure mit Natriumnitrit, so fällt augenblicklich ein braungefärbter Niederschlag, der durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Holzgeist in schwachgefärbten Täfelchen erhalten werden kann.

	Gefunden	Berechnet
N	15.09	15.73 pCt.

Das Nitrosoderivat zeigt, die Liebermann'sche Reaktion, ist in Wasser und verdünnten Säuren fast unlöslich, leicht dagegen löslich in Alkohol oder in Holzgeist.

β . Oxyhydroäthylchinolin. Zur Darstellung dieses Körpers erwärmt man 1 Molekül Oxyhydrochinolin mit 1 Molekül Jodäthyl auf dem Wasserbade, bis der Geruch nach Jodäthyl verschwunden ist, löst das entstandene, meist etwas rothgefärbte Produkt in warmem Wasser, neutralisirt mit Soda und extrahirt mit Aether. Nach dem Verdunsten des Aethers scheidet sich ein gelbes dickes Oel ab, das zur Reinigung direkt in verdünnter Salzsäure gelöst wird.

Das salzsaure Salz scheidet sich alsbald als weisse, in Wasser schwerlösliche Masse ab und wird durch Umkrystallisiren in prächtigen weissen Blättchen oder in Tafeln erhalten.

Dasselbe besitzt einen brennenden, hinterher bitteren Geschmack, und wirkt nach Versuchen von Prof. Filehne ähnlich wie Kairin. Das Salz krystallisirt mit 1 Molekül Krystallwasser, welches letztere durch Erhitzen auf 110° vollkommen ausgetrieben werden kann.

	Gefunden	Ber. f. $C_9H_{10}NC_2H_5O \cdot HCl + H_2O$
H_2O	8.04	7.78 pCt.

Die bei 110° getrocknete Substanz ergab:

	Gefunden	Berechnet
Cl	16.65	16.63 pCt.

Aus diesem gereinigten Salze gelingt es nun mit Leichtigkeit, das Oxyhydroäthylchinolin zu gewinnen, indem man die mit Soda neutralisirte Lösung mit Aether extrahirt. Man erhält nach dem Verdunsten strahlige Krystalle, die sich meist etwas röthlich färben.

Der Schmelzpunkt wurde bei 73° beobachtet.

Die Base ist leicht löslich in Holzgeist, Alkohol, Benzol, schwer in Wasser und Ligroin. Ihre alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine dunkelbraunrothe Färbung. Salpetrigsaures Natron erzeugt einen intensiv gelbbraunen Farbstoff. Mit Ferrocyanium erhält man in der salzsauren Lösung einen schwerlöslichen, krystallinischen weissen Niederschlag.

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{15}NO$
C	74.79	74.58 pCt.
H	8.70	8.47 »

Sulfosäure des β -Oxychinolins. Versetzt man β -Oxychinolin, ohne die Temperatur zu hoch steigen zu lassen, mit der 8 fachen Menge rauchender Schwefelsäure (die Flüssigkeit nimmt dabei eine bläuliche Fluorescenz an) und lässt 48 Stunden stehen, so erhält man nach dem Verdünnen mit etwa der 4 fachen Menge Wasser eine sehr gute Ausbeute an Sulfosäure. Dieselbe krystallisirt aus wässriger

Lösung in hellgelben, glänzenden Blättchen, welche ihre Farbe auch durch öfteres Umkrystallisiren nicht verlieren. In kochendem Wasser ist sie leicht löslich, schwer in kaltem, schmilzt gegen 270° und verkohlt bei weiterem Erhitzen. Mit Eisenchlorid erzeugt sie eine schwarzgrüne Färbung.

Die Säure enthält im lufttrockenen Zustande ein Molekül Krystallwasser, welches dieselbe erst nach langem Trocknen bei 115° vollständig verliert.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_8NO(SO_3H) + H_2O$
H ₂ O	7.34	7.41 pCt.

Die Analyse der wasserfreien Säure ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	48.47	48.00 pCt.
H	3.55	3.11 »

Die Salze der β -Oxychinolinmonosulfosäure sind gelb gefärbt. Kalium- und Natriumsalz sind leicht löslich, das Barytsalz ziemlich schwer.

Beim Schmelzen mit Aetznatron wird eine braune Masse erhalten, die sich jedoch klar in Wasser löst und auf Zusatz von verdünnter Salzsäure gelbe Flocken abscheidet. Aus der sauren Lösung nimmt Aether eine neue Substanz auf, die vielleicht ein Dioxychinolin ist.

β -Amidochinolin.

Erhitzt man 1 Theil β -Oxychinolin 3 Theilen Chlorzinkammoniak in einem Kölbchen, so bemerkt man, dass die Masse gegen 160° erweicht und sich dunkelroth färbt; bei 220° wird die Schmelze dünnflüssig. Jedoch wird bei dieser Temperatur nur sehr wenig Amidokörper gebildet. Erst nach stundenlangem Erhitzen auf 300° ist ein grosser Theil des Oxyderivates umgewandelt. Die Schmelze wird in verdünnter Salzsäure gelöst, mit Natronlauge übersättigt und nun der Lösung vermittelst Aether das Amidochinolin entzogen. Die stark gelb gefärbte, grünlichblau fluorescirende, ätherische Lösung hinterlässt gelbliche Nadeln beim Verdunsten, die zur Reinigung längere Zeit in ätherischer Lösung mit Thierkohle gekocht wurden. Man erhält in dieser Weise schwach gelb gefärbte Blättchen.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_8N_2$
C	75.15	75.00 pCt.
H	5.76	5.56 »
N	19.29	19.44 »

Der Schmelzpunkt wurde bei 109—110° beobachtet; höher erhitzt bräunt sich die Substanz, sublimirt jedoch, rasch erhitzt, fast vollkommen unzersetzt.

Das β -Amidochinolin ist in kaltem Wasser schwer löslich, leichter in kochendem, scheidet sich daraus meist amorph ab. Alkohol, Aether, Holzgeist lösen leicht, Benzol in der Kälte etwas weniger, Ligroin fast gar nicht.

Das Pikrat krystallisirt aus Alkohol in langen rothen Nadeln, die sich in Aether fast gar nicht auflösen. Mit Chloroform und Aetzkali giebt die Substanz die Carbylaminreaktion.

Die Diazosalze des β -Amidochinolins erzeugen mit Phenolen und tertiären Basen intensive Azofarbstoffe, so z. B. mit β -Naphtholnatrium einen rothen, mit Dimethylanilin einen gelbbraunen Farbstoff.

146. Leonhard Limpach: Berichtigung.

(Eingegangen am 23. März.)

Das letzte Heft dieser Berichte¹⁾ enthält einen Hinweis von Levinstein auf eine Patentbeschreibung zur Darstellung der Trisulfosäure des β -Naphthols, welchen ich durch den Wortlaut des Deutschen Reichspatentes No. 22038 hiemit berichtige: Ich erhitze nämlich das Gemenge von Schwefelsäure und β -Naphthol »bis eine Probe des Reaktionsgemisches mit Ammoniak eine Lösung von rein grüner Fluorescenz und mit Diazoxylol erst nach einiger Zeit einen Farbstoff »liefert«.

So lange in dem Reaktionsgemische noch Disulfosäuren enthalten sind, erhält man mit Diazoxylol sofort Farbstoffe. — Der Annahme Levinstein's entgegen entsteht nach meinen Beobachtungen überhaupt nur eine Trisulfosäure des β -Naphthols.

Farbwerke Höchst a. Main, den 21. März 1883.

147. Francis R. Japp und Frederick W. Streatfeild: Erklärung in Betreff der Arbeit „Ueber ein Condensationsprodukt von Phenanthrenochinon und Acetessigäther“.

(Eingegangen am 9. März.)

Wegen des Vorkommens einer Anzahl von Uebersetzungsfehlern in unserer obengenannten Arbeit (diese Berichte XVI, 275), erlauben wir uns auf die englische Originalabhandlung im Januarheft des diesjährigen »Journal of the Chemical society«, S. 27, zu verweisen.

London. Normal School of Science. 6. März 1883.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 462.

148. Leo Hoffmann und W. Königs: Ueber Tetrahydrochinolin.

[Mitth. aus dem Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]
(Eingegangen am 24. März.)

Die Auffassung der Alkaloïde als hydrirte Pyridinderivate, welche Wischnegradsky ¹⁾ und der eine ²⁾ von uns zu begründen versuchten, hat durch die Untersuchungen der letzten Jahre bedeutend an Wahrscheinlichkeit gewonnen. Es ist gelungen, das tertiäre Pyridin C_5H_5N durch Zufuhr von Wasserstoff in das secundäre Piperidin, $C_5H_{11}N$, überzuführen ³⁾. Aehnlich wie das Piperidin verhalten sich bei erschöpfender Alkylierung das Coniïn ⁴⁾, Morphin ⁵⁾ und Tropin ⁶⁾ und es scheint hiernach berechtigt, in diesen Alkaloïden eine ähnliche Constitution anzunehmen wie im Piperidin, d. h. einen hydrirten Pyridinring. Für das Tropin, $C_8H_{13}NO$, kommt noch als weiteres Argument hinzu, die Spaltung ⁷⁾ des aus jener Base durch Entziehung von Wasser gewonnenen Tropidins durch Brom in Aethylenbromid und Dibrompyridin. Hier sowohl wie auch bei der Umwandlung des Cotarnins, $C_{12}H_{13}NO_3$, in Bromtaronin, welches bei fortgesetzter Einwirkung von Brom ⁸⁾ Dibrompyridin liefert, nöthigt ein Vergleich des Wasserstoffgehalts der Alkaloïdbasen und der aus ihnen erhaltenen Bromderivate zur Annahme hydrirter Pyridinreste in den ersteren.

Das Nicotin, $C_{10}H_{14}N_2$, ist wahrscheinlich als das Reduktionsprodukt eines Isomeren desjenigen Dipyridils, $C_{10}H_8N_2$, zu betrachten, welches Weidel und Russo ⁹⁾ vor Kurzem aus den Produkten der Einwirkung von Natrium auf Pyridin isolirt und durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure zu einer mit der Pflanzenbase isomeren und derselben in chemischer und physiologischer Beziehung ähnlichen Base reducirt haben.

Die Argumente, welche für die Annahme eines hydrirten Pyridin-¹⁰⁾ oder Chinolinkernes ¹¹⁾ im Cinchonin und Chinin sprechen, sind schon früher eingehender diskutirt worden.

¹⁾ Krakau, diese Berichte XIII, 2310.

²⁾ Königs, diese Berichte XIV, 98 und »Studien über die Alkaloïde«.

³⁾ Königs, diese Berichte XIV, 1856.

⁴⁾ A. W. Hoffmann, diese Berichte XIV, 659 und 705.

⁵⁾ v. Gerichten und Schrötter, diese Berichte XV.

⁶⁾ Merling, diese Berichte XIV, 1829 und Ladenburg ib. 2126.

⁷⁾ Ladenburg, diese Berichte XV, 1031 und 1140.

⁸⁾ v. Gerichten, Ann. Chem. Pharm. 210, 79.

⁹⁾ Wiener Monatsh. 1882, 867.

¹⁰⁾ Wischnegradsky, diese Berichte XII, 2093 und XIII, 2318.

¹¹⁾ Königs, diese Berichte XIV, 1852, vergl. auch Weidel und Hazura, Wiener Monatsh. 1882, S. 770.

Die grosse Zahl der Fälle, in welchen bisher Alkaloïde als hydrirte Pyridinderivate nachgewiesen sind oder doch wahrscheinlich als solche betrachtet werden dürfen, legt die Aufforderung nahe, vor Allem die einfachsten hydrirten Pyridinbasen in chemischer und pharmakologischer Beziehung zu untersuchen. Der einfachste Typus einer solchen, das Piperidin ist in den letzten Jahren von verschiedenen Chemikern einem eingehenden Studium unterworfen worden. Ein weiterer, wichtiger Repräsentant ist das Tetrahydrochinolin, welches wegen seiner wahrscheinlich nahen Beziehungen zu den Chinaalkaloïden ein besonderes Interesse beansprucht.

Bei Behandlung des Chinolins mit reducirenden Agentien bilden sich zwei secundäre Basen, von welchen die eine 4, die andere 2 Atome Wasserstoff mehr enthält als die ursprüngliche Base. Die erstere, das Tetrahydrochinolin, besitzt noch stark basische Eigenschaften, ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und ohne Zersetzung destillirbar; die letztere ist nur mehr eine schwache Base, ist fest, amorph, schmilzt erst bei 161° und lässt sich nicht destilliren; sie entsteht wahrscheinlich durch Zusammentritt zweier Chinolinreste. Das Verhalten des Chinolins gegen Reduktionsmittel ist also ein ähnliches wie das des Acetons gegen Natriumamalgam. Hierbei wird bekanntlich die doppelte Bindung zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff gelöst und neben dem Isopropylalkohol entsteht durch Verankerung zweier Acetonreste das Pinakon. Die Bildung und Constitution des amorphen Hydrochinolins ist vielleicht eine ähnliche wie die des Pinakons; vielleicht verketteten sich auch hier die Reste zweier Chinolinmoleküle mittelst derjenigen Kohlenstoffbindungen, welche durch Lösen der doppelten Bindung — in diesem Fall zwischen Kohlenstoff und Stickstoff — frei wurden.

Tetrahydrochinolin.

Wir haben uns vorläufig auf das Studium des flüchtigen Reduktionsproduktes, des Tetrahydrochinolins, beschränkt und erlauben uns zunächst die bisherigen kurzen Notizen¹⁾ über Gewinnung und Eigenschaften dieser Base zu vervollständigen.

Zur Darstellung derselben bedient man sich am zweckmässigsten der von Wischnegradsky empfohlenen Methode der Reduktion mit Zinn und Salzsäure. Die beste Ausbeute erhielten wir nach folgendem Verfahren: Man löst 1 Theil Chinolin in etwa 30 Theilen starker Salzsäure und fügt unter Erwärmen auf dem Wasserbade allmählich 3 bis $3\frac{1}{2}$ Theile granulirtes Zinn hinzu. Unter diesen Umständen bildet

¹⁾ Wischnegradsky, diese Berichte XII, 1481 und XIII, 2400. — Königs, *ibid.* XIV, 100.

sich nur eine geringe Menge des amorphen Reduktionsproduktes, dagegen bleibt immer noch ein Theil des Chinolins unangegriffen. Man verjagt die überschüssige Salzsäure und destillirt nach Zusatz von überschüssiger, concentrirter Alkalilauge im Wasserdampfstrom das Tetrahydrochinolin und Chinolin ab, bis eine Probe auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure und Kaliumbichromat keine dunkle Färbung mehr giebt. Das amorphe Reduktionsprodukt bleibt im Rückstand und kann demselben durch Kochen mit Alkohol oder Benzol entzogen werden. Die Trennung des Tetrahydrochinolins von dem gleichzeitig mit übergegangenem nicht reducirten Chinolin gelingt am einfachsten durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in die trockene ätherische Lösung der Basen und Umkrystallisiren der so erhaltenen Fällung aus kochendem absoluten Alkohol.

Das Tetrahydrochinolin ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, erstarrt, wenn rein, bei Winterkälte zu farblosen Nadeln; es siedet bei 244 bis 246° unter 724 mm Druck, also auffallenderweise höher als Chinolin, um etwa 15°, während sonst die wasserstoffreicheren Körper, wie z. B. das Piperidin und die aromatischen, hydrirten Kohlenwasserstoffe niedriger sieden als die zugehörigen wasserstoffärmeren Körper.

Das reine salzsaure Salz krystallisirt aus Alkohol in feinen Prismen vom Schmelzpunkt 180—181°; es ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt daraus in Tafeln.

Das Platindoppelsalz bildet röthlich gelbe Krystalle, die bei 200° schmelzen. Die Analyse der bei 100° getrockneten Verbindung ergab 28.71 pCt. Pt statt 28.74 pCt.

Das saure schwefelsaure Salz $C_9H_{11}N, SO_4H_2$ krystallisirt aus Alkohol in schönen Prismen vom Schmelzpunkt 136—137°, aus Wasser, in dem es sehr leicht löslich ist, bei langsamem Verdunsten in grossen Tafeln, die nach einer gütigen Mittheilung des Hrn. Prof. Groth dem monosymmetrischen System angehören. Das aus Alkohol krystallisirte, exsiccatorrockne Salz ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{11}N \cdot SO_4H_2$
SO_4H_2	42.39	42.42 pCt.

Das weinsaure und oxalsaure Salz sind leicht löslich.

Das pikrinsaure Salz bildet schöne gelbe, schwer lösliche Nadeln, die beim Erwärmen unter Wasser schmelzen.

Mit Zinkchlorid bildet das salzsaure Tetrahydrochinolin ein sehr leicht lösliches, in weissen Nadeln krystallisirendes Doppelsalz, mit Quecksilberchlorid eine in weissen Nadeln krystallisirende, sehr schwer lösliche Verbindung.

Goldchlorid erzeugt in einer Lösung von salzsaurem Tetrahydrochinolin einen anfangs gelben Niederschlag, der schnell schon bei ge-

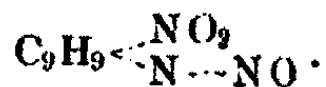
wöhnlicher Temperatur reducirt wird. Eine alkoholische Lösung von Silbernitrat wird von Tetrahydrochinolin ebenfalls reducirt. Mit Eisenchlorid oder mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure entstehen bei grosser Verdünnung dunkel gefärbte Lösungen, namentlich die letzte Reaction ist sehr empfindlich; bei grösserer Concentration entsteht ein amorphes Produkt.

Nitrosoverbindung, Hydrazin und Tetrazon des Tetrahydrochinolins.

Das Nitrosamin, $C_9H_{10}N \cdots NO$, fällt auf Zusatz von salpetrigsaurem Natron zu einer schwach sauren Lösung von Tetrahydrochinolin als gelblich gefärbtes Oel aus, welches die Liebermann'sche Nitrosoreaction giebt. Bei längerem Stehen mit überschüssiger, salpetriger Säure oder rascher beim Schütteln mit Salpetersäure (1 Volum concentrirte Säure vom specifischen Gewicht 1.4 und 2 Volumen Wasser) geht dieselbe in eine feste Verbindung über, welche aus heissem Alkohol in schönen gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 137° bis 138° krystallisirt. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_9H_9N_3O_3$
C	52.52	52.17 pCt.
H	4.35	4.35 »

Die Verbindung ist also ein Nitronitrosotetrahydrochinolin,



Bei energischer Reduktion mit Zinn und Salzsäure regenerirt das Nitrosamin die ursprüngliche Base unter gleichzeitiger Bildung von Ammoniak und geringer Mengen des Hydrazins.

In glatterer Weise erhält man die letztere Verbindung durch Behandlung der alkoholischen Lösung des Nitrosamins mit Zinkstaub und Eisessig unter Erwärmen auf dem Wasserbade. Zur Reinigung des Hydrazins kann man dasselbe nach Verjagen des Alkohols und Zusatz von überschüssigem Alkali mit Aether extrahiren und aus der ätherischen Lösung durch mässig concentrirte Schwefelsäure (1:5) die Base fällen. Das schwefelsaure Salz krystallisirt aus Wasser, worin es in der Kälte ziemlich schwer löslich ist, in gelben glänzenden Blättchen mit 2 Molekülen Krystallwasser.

	Gefunden	Ber. für $(C_9H_{10}N \cdot NH_2)_2SO_4 \cdot H_2O + 2H_2O$
H ₂ O	8.53	8.37 pCt.
H ₂ SO ₄	24.57	24.62 »

Das aus diesem Salz in Freiheit gesetzte Hydrazin, $C_9H_{10}N \cdot NH_2$, wird aus Ligroin in weissen Krystallen vom Schmelzpunkt $55 - 56^\circ$ erhalten. Es siedet unter theilweiser Zersetzung gegen 255° .

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{10}N \cdot NH_2$
C	72.92	72.97 pCt.
H	8.67	8.11 »
N	18.78	18.92 »

Das salzsaure Salz ist in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich, schwerer in concentrirter Salzsäure.

Das Tetrahydrochinolinhydrazin reducirt sofort, schon bei gewöhnlicher Temperatur die Lösungen von Gold- und Platinsalzen, die Fehling'sche Lösung erst beim Kochen. (Tetrahydrochinolin wird von letzterer nur sehr langsam oxydirt.) Mit salpetriger Säure regenerirt es das Nitrosamin.

Durch Schütteln einer kalt gehaltenen ätherischen Lösung des Tetrahydrochinolinhydrazins mit gelbem Quecksilberoxyd gelingt es mit Leichtigkeit, das entsprechende Tetrazon, $C_9H_{10}N \cdot N : N \cdot NC_9H_{10}$, zu erhalten.

Dasselbe zeigt ebenso wie die von E. Fischer beschriebenen aromatischen Tetrazone kaum mehr schwach basische Eigenschaften und lässt sich daher leicht durch Schütteln der ätherischen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure von unangegriffenem Hydrazin trennen. Das von Knorr kürzlich untersuchte Tetrazon des Piperidins ist dagegen, wie die fetten Tetrazone, eine starke Base. Das Tetrahydrochinolintetrazon ist unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol, leicht in Chloroform, Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol. Zur Reinigung kocht man dasselbe zweckmässig mit Benzol und Thierkohle und fällt das eingeeugte Filtrat mit Alkohol. Es krystallisirt in farblosen Nadeln, die bei 160° schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{20}N_4$
C	73.81	73.97 pCt.
H	6.91	6.85 »

Das Tetrazon wird bei längerem Kochen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure unter Gasentwicklung und Bildung von Hydrochinolin und Chinolin zersetzt; rascher erfolgt diese Zersetzung unter Rothfärbung beim Erwärmen mit Eisessig, da es sich in diesem löst, in verdünnten Mineralsäuren aber beinahe unlöslich ist.

Methylierung des Tetrahydrochinolins.

Wischnegradsky hat schon kurz die Aethylirung des Tetrahydrochinolins mitgetheilt. Das Studium der methyilirten Derivate schien uns deshalb von Interesse, weil nach Versuchen des Einen¹⁾ von uns im Cinchonin wahrscheinlich ein am Stickstoff methyilirter Hydrochinolinrest enthalten ist.

¹⁾ Königs, diese Berichte XIV, 1832, vergl. auch Weidel und Hazura, Wiener Monatsh. 1882, S. 770.

Die Einwirkung von Methyljodid auf Tetrahydrochinolin ist eine sehr heftige. Man lässt das Jodid unter guter Kühlung zu der Base allmählich hinzufließen und erwärmt schliesslich noch kurze Zeit auf dem Wasserbade, destillirt etwas unangegriffenes Jodmethyl ab; darauf schüttelt man den Krystallbrei nach Lösen in Wasser und Zusatz von Alkali mit Aether aus, welcher Methyltetrahydrochinolin und unverändertes Tetrahydrochinolin aufnimmt. Zur Trennung dieser beiden Basen kocht man das Gemenge am besten einige Stunden mit Essigsäureanhydrid und fraktionirt dann. Der Rückstand, der nach Abdestilliren der Hauptmenge des Essigsäureanhydrids bleibt, wird durch Stehenlassen über Natronlauge von den letzten Spuren desselben befreit und durch successives Ausschütteln mit Aether und verdünnter Schwefelsäure von dem Acetyltetrahydrochinolin getrennt. Das aus der schwefelsauren Lösung in Freiheit gesetzte Methyltetrahydrochinolin ist ein Oel, welches unter 720 mm Barometerdruck bei 242° bis 244° siedet, also fast genau beim Siedepunkte des Tetrahydrochinolins.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{10}N \cdot CH_3$
C	81.73	81.63 pCt.
H	8.97	8.84 »
N	9.71	9.52 »

Das Platindoppelsalz, $[C_9H_{10}N(CH_3)HCl]_2PtCl_4$, fällt auf Zusatz von Platinchlorid zu der salzsauren Lösung der Base in der Kälte in Form eines ziegelrothen, krystallinischen Niederschlags. Eine Platinbestimmung des bei 100—110° getrockneten Salzes, das bei 177° unter Gasentwicklung schmolz, ergab 27.57 pCt. statt der berechneten 27.64 pCt.

Die einfachen Salze des Methyltetrahydrochinolins sind meist zerfliesslich und kaum krystallisirt zu erhalten.

Das saure schwefelsaure Salz scheidet sich bei langsamem Verdunsten einer Lösung von Methyltetrahydrochinolin in absolutem Alkohol und der berechneten Menge reiner Schwefelsäure in weissen, säulenförmigen Krystallen aus, welche an der Luft leicht zerfliessen. Aehnliche Eigenschaften zeigt auch das von uns dargestellte Salz des Aethyltetrahydrochinolins.

Das Methyltetrahydrochinolin giebt in saurer Lösung mit Natriumnitrit, ähnlich wie das Dimethylanilin, unter Auftreten einer intensiv gelbrothen Färbung eine Nitrosoverbindung, die auf Zusatz von Alkalien als Oel ausgeschieden, beim Kochen aber nicht merklich angegriffen wird. Dieselbe löst sich in Aether mit grünlicher Farbe und liefert auf Zusatz von mässig concentrirter Salpetersäure eine feste gelbe, kaum mehr basische Substanz, die wahrscheinlich analog dem Nitrodimethylanilin gebildet und zusammengesetzt ist.

Gleichzeitig mit dem Monomethyltetrahydrochinolin bildet sich bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Tetrahydrochinolin das quaternäre Ammoniumjodid, $C_9H_{10}NCH_3, CH_3J$, welches nach dem Ausschütteln mit Aether in der alkalischen Lösung zurückbleibt. Zur Isolirung der Ammoniumbase wurde das von E. Fischer¹⁾ angegebene Verfahren eingeschlagen, Fällung mit gelbem Blutlaugensalz in saurer Lösung, Zersetzung des Niederschlags von der ferrocyanwasserstoffsäuren Base mit Kupfervitriol, Behandlung des Filtrats mit Baryt und Kohlensäure. Beim Verdunsten des zuletzt erhaltenen Filtrats blieb das kohlensaure Salz der Ammoniumbase als krystallinische Masse zurück. Das hieraus dargestellte salzsaure Salz krystallisirt aus Alkohol in kurzen weissen Prismen.

Die Analyse des bei 105° getrockneten, krystallisirten Platinsalzes ergab:

	Gefunden	Berechnet
Pt	26.52	26.54 pCt.
C	35.91	36.11 »
H	4.46	4.38 »

Die Untersuchung der Destillationsprodukte der Ammoniumbase und der daraus durch weitere Behandlung mit Jodmethyl darstellbaren Methylderivate wurde mit Rücksicht auf die von den HHrn. A. W. Hofmann²⁾ und W. Körner³⁾ in Aussicht gestellten Versuche unterlassen.

Tetrahydrochinolinharnstoff.

Derselbe bildet sich mit der grössten Leichtigkeit beim Vermischen äquivalenter Mengen von salzsaurem Tetrahydrochinolin und Kaliumcyanat in wässriger Lösung. Nach kurzer Zeit erstarrt die Flüssigkeit schon bei gewöhnlicher Temperatur zu einem Brei von weissen Nadeln, die aus heissem Wasser umkrystallisirt bei 146.5° schmolzen.

	Gefunden	Ber. für $NH_2CONC_9H_{10}$
C	68.27	68.18 pCt.
H	7.26	6.82 »
N	15.82	15.91 »

Der Tetrahydrochinolinharnstoff ist in kaltem Wasser wenig, in Alkohol fast gar nicht löslich. Verdünnte Säuren sind ohne Einwirkung, beim Kochen mit Alkalien wird Tetrahydrochinolin regenerirt.

Schwefelkohlenstoff, der auf Piperidin sehr heftig einwirkt, lässt das Tetrahydrochinolin unverändert.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 190, 184.

²⁾ Diese Berichte XIV, 713.

³⁾ Diese Berichte XV, 528.

Benzoyl- und Acetyltetrahydrochinolin.

Beide Verbindungen sind schon von Wischnegradsky (l. c.) kurz beschrieben worden. Wir fügen seinen Angaben, die wir durchaus bestätigt fanden, noch Folgendes bei.

Das Benzoyltetrahydrochinolin krystallisirt aus Alkohol in Tafeln, die einer freundlichen Bestimmung des Hrn. Prof. Groth zufolge dem monosymmetrischen System angehören, bei 75° schmelzen und unzer setzt sieden.

Das Benzoyl-, sowie das bei 295° siedende Acetylderivat besitzen nur mehr sehr schwach basische Eigenschaften; sie lassen sich durch Kochen mit concentrirter Salzsäure leicht verseifen.

In der Erwartung, aus dem Acetyltetrahydrochinolin die Acetyl-anthranilsäure¹⁾ zu erhalten, oxydirten wir dasselbe mit einer vierprocentigen Permanganatlösung in der Kälte und erhielten nach dem Abfiltriren des Manganniederschlags aus der eingeengten Lösung auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure eine schwer lösliche Säure, welche durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt, die Eigenschaften der Oxalylanthranilsäure²⁾ zeigte. Dieselbe schmolz unter Gasentwicklung vollkommen bei 200° gleichzeitig mit einer uns von Hrn. Dr. Friedländer gütigst überlassenen Probe. Eine Analyse der im Exsiccator getrockneten Säure, die bei längerem Liegen leicht Kohlensäure verliert, ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	52.54	51.67 pCt.
H	3.87	3.35 »

Sie wurde zu weiterer Identificirung durch Kochen mit verdünnter Salzsäure in Oxalsäure und Anthranilsäure gespalten, welche durch essigsauren Kalk getrennt wurden. Das Filtrat vom oxalsauren Kalk wurde mit Kupferacetat gefällt und die aus dem Niederschlage durch Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzte Säure an ihrem Schmelzpunkt, 143.5°, an dem schwer löslichen grünlichen Kupfersalz und der charakteristischen Reaction einer mit salpetriger Säure behandelten Probe mit Eisenchlorid (Salicylsäurereaction) als Anthranilsäure erkannt.

Neben der Oxalylanthranilsäure macht sich beim Ansäuern der vom Manganniederschlag abfiltrirten Flüssigkeit deutlich der Geruch von Essigsäure bemerkbar. Dieselbe wird also unter diesen Bedingungen schon bei gewöhnlicher Temperatur abgespalten und der Oxalsäurerest verdankt seine Bildung nicht einer weiteren Oxydation der Acetylgruppe, sondern die Oxalylanthranilsäure bildet sich in

¹⁾ Jackson, diese Berichte XIV, 885.

²⁾ Baeyer und Spiegel, diese Berichte XV, 778 und Friedländer und Ostermaier, ib. XV, 332.

ähnlicher Weise wie bei der Oxydation des Carbostryle¹⁾, welches ja ein Oxychinolin ist.

Oxydation des Tetrahydrochinolins.

Versuche, direkt aus dem Tetrahydrochinolin die Oxalylanthranilsäure zu gewinnen, blieben ohne den gewünschten Erfolg. Auch bei Anwendung stark verdünnter, 1 procentiger Permanganatlösung wurde fast nur Oxalsäure und nur Spuren von Anthranilsäure erhalten.

Bei Oxydation mit Schwefelsäure und saurem, chromsaurem Kali oder Braunstein, mit rothem Blutlaugensalz in alkalischer Lösung, mit Silberoxyd u. s. w. entsteht aus dem Tetrahydrochinolin zwar Chinolin, das Hauptprodukt ist indessen immer ein amorpher, schwach basischer Körper, der in seinen Eigenschaften auf das Lebhafteste an das amorphe Reduktionsprodukt des Chinolins erinnert. Eine glatte Ueberführung der hydrirten in die nicht hydrirte Base gelang bisher ebenso wenig wie beim Piperidin oder der Tetrahydrocinchoninsäure²⁾.

Einwirkung von Schwefelsäure und Salpetersäure auf Tetrahydrochinolin.

Vor einigen Jahren hat der Eine von uns gezeigt, dass beim Erhitzen von Piperidin mit Schwefelsäure auf 300° Pyridin neben damals nicht weiter untersuchten Sulfosäuren entsteht. Man gewinnt eine Disulfosäure des Pyridins, wie wir jetzt gefunden haben, am Einfachsten durch langsames Abdestilliren der grössten Menge Schwefelsäure (wir nahmen etwa 10 Theile auf 1 Theil Piperidin) bis eine Probe des Destillats auf Zusatz von Alkali Pyridingeruch wahrnehmen lässt, Verdünnen des nahezu festen Rückstandes mit Wasser, Filtriren von einer humusartigen in Alkalien löslichen Ausscheidung und Kochen mit überschüssigem kohlensaurem Baryt, wobei starker Pyridingeruch sich bemerkbar macht. Beim Einengen des bräunlichen Filtrats vom schwefelsauren Baryt krystallisirt ein leicht lösliches Barytsalz, welches durch wiederholtes Umkrystallisiren unter Zusatz von Thierkohle gereinigt in kurzen weissen Nadelchen erhalten wurde. Dieselben enthalten Krystallwasser, welches bei 110° entweicht bis auf 1/2 Molekül, das erst bei 200° ausgetrieben wird. Die Verbrennung desselben geschah durch Mischen mit einem Gemenge von saurem, chromsaurem Kali und chromsaurem Blei.

	Gefunden	Ber. für C ₅ H ₃ (SO ₃) ₂ Ba
C	16.2	16.04 pCt.
H	1.19	0.80 »
Ba	36.2	36.63 »

¹⁾ Diese Berichte XV, 332.

²⁾ Weidel, Wiener Monatsh. 1882, 72.

Die weitere Untersuchung dieser Disulfosäure behalten wir uns vor; bemerkenswerth ist, dass aus dem Pyridin unter denselben Umständen nur eine Monosulfosäure¹⁾ entsteht.

Auf Tetrahydrochinolin wirkt concentrirte Schwefelsäure in ähnlicher Weise ein wie auf Piperidin unter Bildung von Chinolin und Chinolinsulfosäuren; doch erfolgt hier die Oxydation leichter als bei jener Base.

Erhitzt man 1 Theil Tetrahydrochinolin mit 8 bis 10 Theilen concentrirter Schwefelsäure, so beginnt bei 220° die Entwicklung von schwefliger Säure; man steigert die Temperatur allmählich auf 300°, ohne dass Verkohlungen eintreten, und giesst schliesslich die erkaltete braune Flüssigkeit in Wasser; hierbei scheidet sich eine braune, humusartige Substanz ab, welche in Natronlauge löslich ist. Beim Kochen des Filtrats mit überschüssigem kohlensaurem Baryt tritt starker Chinolingeruch auf und beim Einengen der vom schwefelsauren Baryt filtrirten Flüssigkeit erhält man ein leicht lösliches Barytsalz, welches aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt nach dem Trocknen bei 120° beim Glühen eine 33.13 pCt. Baryt entsprechende Menge schwefelsauren Baryt hinterliess. Der Zusammensetzung des chinolindisulfosauren Baryts würden 32.31 pCt. Baryt entsprechen.

Durch verdünnte Salpetersäure (1:6) wird Tetrahydrochinolin auch bei längerem Kochen nicht merklich angegriffen. Bei Anwendung concentrirter Säure (1:2) bilden sich zunächst Nitroso- und Nitro-nitrosotetrahydrochinolin; nach längerem Erwärmen fällt auf Zusatz von Wasser eine flockige Säure, welche von concentrirten Mineralsäuren aufgenommen und durch Wasser wieder ausgeschieden wird; in Alkalien löst sie sich mit der für die Chinolsäure $C_9H_4N(OH)_2NO_2$ charakteristischen braunrothen Farbe.

Einwirkung von Brom.

Man hat sich schon in verschiedenen Fällen mit Vortheil des Broms bedient, um aus Alkaloiden Pyridinderivate zu erhalten. So entsteht durch die oxydirende und substituierende Wirkung überschüssigen Broms bei höherer Temperatur aus Piperidin, Tropidin und Cotarnin Dibrompyridin.

Auf Tetrahydrochinolin wirkt Brom in einer Lösung von Chloroform mit bemerkenswerther Leichtigkeit schon bei gewöhnlicher Temperatur ein. Bei Anwendung von überschüssigem Brom erhält man vorwiegend das von Lubavin zuerst dargestellte Tribromchinolin, $C_9H_4Br_3N$, neben den später zu besprechenden Produkten. Man ge-

¹⁾ O. Fischer, diese Berichte.

winnt dasselbe nach Abdestilliren des Chloroforms durch Auskochen mit Alkohol; nach wiederholtem Umkrystallisiren aus diesem Lösungsmittel, in welchem es in der Hitze sehr viel leichter löslich ist, wird es in Form weisser, seideglänzender Nadeln vom Schmelzpunkt 173 bis 175° rein erhalten.

	Gefunden	Berechnet
Br	66.37	65.57 pCt.

Während Tetrahydrochinolin durch überschüssiges Brom in einer Lösung von Chloroform in Tribromchinolin übergeführt wird, gelingt es bei Anwendung von weniger Brom Substitutionsprodukte der hydrirten Base zu erhalten, und zwar Mono- und Dibromtetrahydrochinolin. Je nachdem man 1 Molekül oder 2 Moleküle Brom auf 1 Molekül der Base wirken lässt, entsteht vorwiegend die erstere oder die letztere Verbindung.

Die Trennung des Mono- und des Dibromsubstitutionsproduktes gelingt leicht vermöge der verschieden starken basischen Eigenschaften derselben. Nach dem Abdestilliren des Chloroforms lässt sich dem Rückstand das Monobromderivat sowie unverändert gebliebenes Tetrahydrochinolin durch Kochen mit verdünnter Bromwasserstoffsäure entziehen; das Dibromtetrahydrochinolin bleibt als Oel auf dem Filter zurück. Aus dem Filtrat krystallisirt beim Erkalten das bromwasserstoffsäure Monobromtetrahydrochinolin, das in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich ist und durch Umkrystallisiren aus heisser, verdünnter Bromwasserstoffsäure leicht rein in weissen, seideglänzenden Nadeln erhalten werden kann; dieselben schmelzen unter Gasentwicklung gegen 192° und gaben nach dem Trocknen bei 105° beim Glühen mit Kalk 55.18 pCt. Brom statt 54.60 pCt. (ber. für $C_9H_{10}Br_2N, HBr$).

Das Dibromtetrahydrochinolin giebt beim Kochen mit mässig concentrirter Salzsäure (1 : 2) ein schön krystallisirtes Salz, welches auf poröser Thonplatte und schliesslich im Vacuum über Aetzkalk und Aetzkali getrocknet wurde; dasselbe schmilzt gegen 162° unter Zersetzung und gab bei der Analyse Zahlen, die nahezu auf die Formel $C_9H_5Br_2N, HCl$ stimmen.

	Gefunden	Berechnet
C	33.07	32.98 pCt.
H	3.14	3.05 »
Br + Cl	60.49	59.69 »

Auf Zusatz von Platinchlorid zu einer concentrirten, salzsauren Lösung von Dibromtetrahydrochinolin fällt ein krystallisirtes Platinsalz, welches mit Salzsäure ausgewaschen und bei 110° getrocknet nach dem Glühen 21.3 pCt. Platin statt der für $(C_9H_5Br_2N, HCl)_2PtCl_4$ berechneten 21.6 pCt. ergab.

Claus und Istel¹⁾ haben durch Reduktion von Tetrabromchinolin mit Natriumamalgam und Alkohol ein Dibromhydrochinolin erhalten. Sie geben den Schmelzpunkt des salzsauren Salzes zu 74—75° und reinigten dasselbe durch Umkrystallisiren aus Wasser. Das entsprechende Salz der von uns erhaltenen Base wird durch Wasser fast vollkommen in seine Componenten zerlegt und ist also durchaus verschieden von der früher dargestellten Verbindung.

Sowohl das Mono- wie das Dibromhydrochinolin geben mit salpetriger Säure Nitroverbindungen, welche die Liebermann'sche Reaction zeigen; beide Basen sind mit Wasserdämpfen, wenn auch schwierig, flüchtig; beim Erhitzen für sich zersetzen sie sich unter Bildung von Bromwasserstoffsäure, Chinolin und noch nicht genauer untersuchten Produkten. Sie scheinen demnach das Brom an ein Kohlenstoffatom des Pyridinkerns angelagert zu enthalten. Das Monobromhydrochinolin bleibt beim Verdunsten einer ätherischen Lösung in Oeltropfen zurück, welche leicht, namentlich beim Reiben mit dem Glasstabe, zu einer krystallinischen Masse erstarren und schon durch die Wärme der Hand wieder schmelzen. Es löst sich leicht in verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure und giebt mit verdünnter Salpetersäure einen aus feinen weissen Nüdelchen bestehenden Niederschlag.

Das Dibromhydrochinolin ist ein zähflüssiges Oel, welches im Kältgemisch erstarrt; es besitzt nur schwach basische Eigenschaften. Eine Auflösung von Natrium in absolutem Alkohol wirkt bei 160° unter Abscheidung von Bromnatrium ein. Die Untersuchung der hierbei entstehenden Produkte, sowie das Studium des Mono- und Dibromhydrochinolins überhaupt bleibt vorbehalten.

Verhalten des Tetrahydrochinolins bei Rothgluth.

Beim Durchleiten der Dämpfe von Tetrahydrochinolin durch ein mit Bimssteinstücken gefülltes, rothglühendes Rohr wurde unter geringer Verkohlung ein stark nach Blausäure und Indol riechendes, dunkelroth gefärbtes Destillat gewonnen. Es gelang aus demselben ausser unveränderten Tetrahydrochinolins noch Indol und Chinolin zu isoliren. Zunächst wurde das Produkt mit verdünnter Natronlauge versetzt und mit Wasserdampf destillirt, das Destillat mit Aether extrahirt, der ätherischen Lösung die Chinolinbasen durch Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure entzogen und das in Aether bleibende Indol an Pikrinsäure gebunden. Nach Abdestilliren des Aethers wurde das Pikrat aus heissem Benzol umkrystallisirt und so in den für das Indolpikrat charakteristischen langen rothen Nadeln erhalten; dieselben wurden mit kohlen saurem Ammoniak zerlegt. Beim Destilliren im

¹⁾ Diese Berichte XV, 820.

Wasserdampfstrom erstarrte das Indol im Kühler in glänzenden Blättchen, welche aus Ligroin umkrystallisirt bei 51.5° schmolzen (Schmelzpunkt des Indols 52°). Dieselben gaben mit salpetriger Säure die charakteristischen rothen voluminösen Nadeln von Nitrosoindolnitrat und färbten einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn carminroth.

Wir erhielten aus 10 g Tetrahydrochinolin ohne besondere Vorsichtsmaassregeln etwa 0.8 g reines Indol und 1.5 g Chinolin, welches durch Behandlung mit salpetriger Säure von unangegriffenem Tetrahydrochinolin getrennt wurde. Ein Dichinolylin hatte sich hierbei ebensowenig gebildet wie beim Durchleiten von Chinolin durch rothglühende Röhren.

Bei einem Versuch, aus dem Methyltetrahydrochinolin, $C_9H_{10}N \cdot CH_3$, unter ähnlichen Bedingungen Skatol zu erhalten, welches ja vielleicht ein am Stickstoff methylyltes Indol ist, wurde im Wesentlichen ebenfalls Indol erhalten.

Es sei noch erwähnt, dass nach einem vorläufigen Versuch das Piperidin beim Durchleiten durch ein rothglühendes Rohr hauptsächlich Pyrrol bildet, aber keine Spur von Pyridin.

Physiologische Wirkung hydrirter Pyridinderivate.

Schon M. Kendrick und Dewar¹⁾ haben in einer bemerkenswerthen Abhandlung darauf hingewiesen, dass die wasserstoffreicheren Alkaloide wirksamer sind als die Pyridinbasen von gleichem Kohlenstoffgehalt, z. B. Coniïn und Nicotin einerseits und Collidin und Dipyridin andererseits. Ferner sollen sich die durch Condensation verdoppelten Pyridinbasen, wie z. B. Dipyridin und Parapicolin von den einfachen Basen, Pyridin, Picolin durch eine grössere Energie und und durch die Art der Wirkung unterscheiden.

A. W. Hofmann²⁾ hat kürzlich Versuche von Kronecker über die Wirkung von Piperidin und Coniïn mitgetheilt.

Der Güte des Hrn. Prof. W. Filehne in Erlangen verdanken wir die folgenden Mittheilungen über die physiologische Wirksamkeit hydrirter Pyridinderivate. Das salzsaure Aethylpiperidin, $C_5H_{10}N \cdot C_2H_5, HCl$, wirkt ähnlich wie das Coniïn.

Das salzsaure Tetrahydrochinolin ist in seiner Gesamtwirkung energischer als das Chinolin, indessen wegen zu starker lokaler Einwirkung nicht brauchbar.

Das Dimethyltetrahydrochinoliniumchlorid, $C_9H_{10}N(CH_3)_2Cl$, welches durch einen stark bitteren, dem Chinin ähnlichen Geschmack

¹⁾ Diese Berichte VII, 1458.

²⁾ Diese Berichte XIV, 712.

ausgezeichnet ist, übt, wie die meisten quaternären Ammoniumverbindungen eine dem Curare ähnliche Wirkung aus.

Das saure, schwefelsaure Salz des Methyl- und Aethyltetrahydrochinolins (sogenanntes Kärolin) hat ebenso wie das früher untersuchte salzsaure Methyl- und Aethyloxyhydrochinolin (sogenanntes Käirin) von O. Fischer¹⁾ die Fähigkeit die fieberhafte Temperatur zur Norm zurückzuführen. In den wenigen Fällen, in welchen das Kärolin bisher geprüft wurde, war die Wirkung desselben frei von lokaler Einwirkung und unangenehmen physiologischen Nebenwirkungen, wie Ohrensausen, Kopfweh u. s. w. Doch wird man jedenfalls erst noch eine viel grössere Anzahl von Versuchen abwarten müssen, um entscheiden zu können, ob das Kärolin ein brauchbares, fieberwidriges Mittel darstellt. Jedenfalls unterscheidet es sich zu seinen Ungunsten vom Käirin durch seine Zerfliesslichkeit und den scharfen, schlechten Geschmack.

Nach den bisherigen Untersuchungen von Filehne wird man von denjenigen Hydrochinolin- (und vielleicht auch hydrirten Dichinolin-) derivaten am ersten medicinisch verwertbare Eigenschaften erwarten dürfen, deren Imidwasserstoff durch Alkoholradikale vertreten ist. Die Wirkung des Käirins und Kärolins, welche der des Chinins gleicht, spricht zu Gunsten der Annahme, dass auch im Chinin ein hydrirter und am Stickstoff methylirter Chinolinrest vorhanden ist, zumal da das Aethylpiperidin völlig andere Wirkung äussert.

München, den 17. März 1883.

149. A. Hantzsch: Condensationsprodukte des Acetessigäthers.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 25. März.)

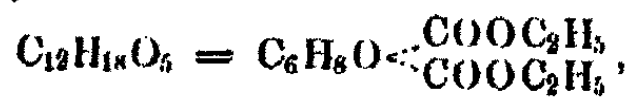
Anschliessend an meine Untersuchungen über die Synthese pyridinartigen Verbindungen²⁾ habe ich, besonders in der Absicht, die zwischen Acetessigäther und Aldehydammoniak sich vollziehende Condensation successive zu verfolgen und möglicherweise vollkommen aufzuklären, das schon damals begonnene Studium der Condensationsprodukte des Acetessigäthers selbst fortgesetzt und theile die wesentlichsten bisher gewonnenen Resultate in folgendem kurz mit, um die Arbeit ungestört zum definitiven Abschluss bringen zu können.

¹⁾ W. Filehne, Berliner klin. Wochenschr. 1882, Nr. 45 und ibid. 1883, No. 6.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 215, 1 ff.

Aus Acetessigäther entsteht durch concentrirte Schwefelsäure, je nach dem Mengenverhältniss der Ingredienzien und der Einwirkungs-dauer, ein Gemenge sehr verschiedener Körper, von welchen folgende bisher isolirt worden sind:

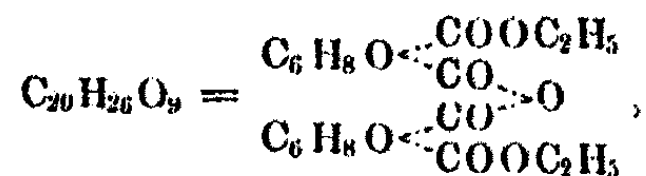
1) Mesityloxyddicarbonsäureäther:



aus Acetessigäther sich bildend im Sinne der Gleichung:



2) Mesityloxydanhydrodicarbonäther:



aus vorigem durch Abspaltung von Aethyl und Austritt von Wasser entstehend.

3) Ein krystallisirender Körper von noch nicht sicher ermittelter Constitution, durch gemässigte Einwirkung von Alkalien sehr leicht zerfallend in Mesityloxydanhydrodicarbonäther und in eine wohl charakterisirte Säure, welche, da sie gleich der ebenfalls aus Acetessigäther entstehenden Dehydracetsäure der einfachsten Formel C_2H_2O polymer ist, vorläufig als Metadehydracetsäure bezeichnet werde. Sie ist, wie jene, zweibasisch, ist aber zufolge der Analyse ihrer Salze nach der Molekularformel $C_{14}H_{14}O_7$ zusammengesetzt.

Carbonäther des Phorons oder Benzolderivate sind unter den Condensationsprodukten des Acetessigäthers bisher nicht aufgefunden worden.

Aus dem Mesityloxydanhydrodicarbonäther entsteht durch die Einwirkung von Ammoniak ein eigenthümlicher salzartiger Körper



und aus diesem durch Mineralsäuren



Durch Verseifung mit überschüssigem, alkoholischen Kali geben die betreffenden Substanzen, neben secundär gebildeter Essigsäure, hauptsächlich



Salze derselben, sowie ihres sauren Aethers sind ebenfalls dargestellt und analysirt worden.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 215, 78.

Die näheren Angaben über die Eigenschaften und die Darstellung resp. Trennung der beschriebenen Körper, sowie über die Salze und entfernteren Derivate werden nebst den analytischen Daten in einer demnächst erscheinenden, ausführlicheren Publikation veröffentlicht werden.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Laboratorium.

150. A. Ehrlich: Zur Kenntniss der aromatischen Hydantoïne.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DXX.]

(Eingegangen am 26. März.)

Das Phenylhydantoïn ist bereits vor längerer Zeit von Schwebel¹⁾ durch Erhitzen äquivalenter Mengen von Harnstoff und Phenylglycocoll dargestellt worden. Mit dem *p*-Toluylglycocoll²⁾ schien die Reaction nicht so einfach vor sich zu gehen, denn Schwebel erhielt ein Gemisch verschiedener Körper, aus denen er erst durch ziemlich umständliche Operationen die Toluyhydantoïnsäure und das Toluyhydantoïn erhalten konnte.

In der *o*-Toluyreihe verläuft dagegen, wie die folgenden Versuche zeigen, die Reaction ziemlich glatt und lässt auch in Bezug auf Ausbeute nichts zu wünschen übrig.

Gleiche Gewichtsmengen von reinem *o*-Toluyglycocoll und Harnstoff wurden in der Reibschale mit einander gut gemischt und in einer Retorte bis auf 180° im Oelbade erhitzt. Bei 170° beginnt ein heftiges Aufschäumen, welches ungefähr 2 Stunden andauerte; darnach schien die Reaction beendet. Während des Erhitzens entweicht Wasser und Ammoniak, dagegen destillirt, anscheinend in Folge des Ueberschusses von Harnstoff, kein Toluidin über, während Schwebel beim Versuche mit *p*-Toluidin beträchtliche Mengen dieser Base im Destillat vorfand. Das Reactionsproduct wird nach dem Erkalten zunächst durch Ausspülen der Retorte mit kaltem Wasser von dem überschüssigen Harnstoff und Ammoniumcarbonat befreit und der Rückstand mit siedendem Wasser gelöst. Die filtrirte, durch Eindampfen concentrirte Lösung setzt nach dem Erkalten gelbliche, wenig ausgebildete Krystalle ab. Aus den Mutterlaugen erhält man nach weiterem Einengen noch beträchtliche Mengen Hydantoïn. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus wenig Alkohol schießt das *o*-Toluyhydantoïn $C_{10}H_{10}N_2O_2$ in strohgelben, abgerundeten Platten an, die bei 176° schmelzen.

¹⁾ Diese Berichte X, 2045.

²⁾ *ibid.* XI, 1128.

Die Analysen ergaben:

	Berechnet	I. Nach zweimaligem UmkrySTALLISIREN im Vacuum getrocknet	II. Nach dreimaligem UmkrySTALLISIREN bei 105° getrocknet
C	63.16	63.43	62.91 pCt.
H	5.26	6.16	5.44 »
N	14.74	—	14.60 »

Das *o*-Toluyhydantoïn ist löslich in Alkalien, Ammoniak, heissem Wasser, in Alkohol und heisser Salzsäure, sehr leicht in heissem Alkohol, dagegen schwer löslich in Aether, Eisessig und kalter Salzsäure und unlöslich in kaltem Wasser.

Um die Toluyhydantoïnsäure darzustellen, wurde das Toluyhydantoïn in einer kalt gesättigten Lösung von Barythydrat ungefähr zwei bis drei Stunden gekocht. Nachdem die Lösung durch Einleiten von Kohlensäure von dem überschüssigen Baryt befreit war, schied sich aus dem eingedampften Filtrat eine Barytverbindung aus, die wiederum aufgelöst und durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure vom Baryt befreit wurde. Aus der vom schwefelsauren Baryt abfiltrirten Lösung schieden sich nach gehöriger Concentration reichliche Mengen Krystalle aus, die jedoch durch Form, Löslichkeit und Schmelzpunkt als *o*-Toluyhydantoïn erkannt wurden.

Die Einwirkung von Barythydrat scheint also genau wie in der Phenylreihe die Bildung eines Baryumsalzes zu bewirken, dagegen gelang nicht die Abscheidung der freien Säure.

Nach dem Behandeln des *o*-Toluyhydantoïns mit alkoholischem Kali gelang es mir nicht, Glycolsäure nachzuweisen, ebensowenig erhielt ich trotz halbstündigen Kochens des *o*-Toluyhydantoïns mit concentrirter Salzsäure Monotoluylharnstoff, vielmehr schieden sich aus der erkalteten, salzsauren Lösung Krystalle aus, die durch Löslichkeit und Schmelzpunkt als das *o*-Toluyhydantoïn erkannt wurden. Die Salzsäure hat also eine Spaltung des Toluyhydantoïns nicht bewirkt.

151. J. Frentzel: Ueber normalen primären Hexylalkohol und Derivate desselben.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DXXI.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 12. März vom Verfasser.)

Der normale Hexylalkohol ist bereits des öfteren Gegenstand einer Untersuchung gewesen. Zuerst haben denselben Franchimont und Zincke ¹⁾ aus dem Oele der Früchte einiger Heracleumarten, in denen er in Form des Buttersäureesters vorhanden ist, gewonnen, später

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 163, 193.

wurde er von Lieben und Janacek¹⁾ durch Reduction der Gährungs-capronsäure dargestellt, und endlich hat Schorlemmer²⁾ bei Gelegenheit seiner Arbeit über normale Paraffine den primären Hexylalkohol aus normalem Hexan, allerdings nicht in reinem Zustande erhalten.

In den vorstehenden Arbeiten sind ausser dem normalen Hexylalkohol selbst nur die Halogenderivate (mit Ausnahme des Chlorids), ferner das Acetat und das Capronat desselben genau beschrieben: ich habe daher den Alkohol auf einem neuen Wege angestrebt in der Hoffnung, grössere Mengen dieses Körpers als Ausgangsmaterial für die Untersuchung seiner Derivate zu erhalten.

Ich ging vom Ricinusöl aus, dessen Hauptbestandtheil, die Ricinusöl-säure bei der trocknen Destillation des Oels neben Undecylensäure das Oenanthol ($C_6H_{13}COH$) liefert. Dieser Aldehyd wurde durch Oxydation in die Oenanthylsäure ($C_6H_{13}COOH$) übergeführt und daraus nach der neuen Methode von Hofmann³⁾ das Hexylamin dargestellt.

Man verfährt dabei in der Weise, dass man zunächst das oenanthylsaure Ammoniak 5—6 Stunden im Einschlussrohr auf 230—250° erwärmt, wobei es unter Wasserabspaltung in Amid übergeht und alsdann das Amid (1 Molekül) durch Einwirkung von Brom (1 Molekül) in alkalischer Lösung (4 Moleküle Alkali in 5procentiger Lösung) in das Amin überführt.

Bei den Versuchen, Hexylamin in Alkohol zu verwandeln, gelang es mir nicht, mit Erfolg ein Verfahren in Anwendung zu bringen, dessen sich Linnemann⁴⁾ in der Aethylreihe bedient hat, und welches darin besteht, dass man salpétrigsaures Amin in Lösung unter allmählichem Zusatz von Säure mehrere Stunden am Rückflusskühler erwärmt, wobei es sich in Stickstoff, Wasser und Alkohol spaltet; ich versuchte deshalb, zum gleichen Resultat durch trockene Destillation des salpétrigsaurenamins zu gelangen. Als ich zu dem Ende eine Lösung von salpétrigsaurem Amin, welches durch Zusammenreiben von Aminchlorhydrat und Silbernitrit und Abfiltriren des Chlorsilberniederschlags erhalten war, auf dem Wasserbade eindampfte, bemerkte ich, noch bevor die Flüssigkeit syrupdick geworden war, eine lebhaftestoffentwicklung; auch konnte die Bildung eines alkoholartigen Körpers wenigstens durch den Geruch constatirt werden. Um also die vorzeitige Zersetzung zu vermeiden, wurde in der Folge stets das Filtrat vom Chlorsilberniederschlage direkt in eine Retorte gebracht und destillirt: auf dem wässerigen, alkalisch reagirenden Destillat schwamm

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 187, 126.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 161, 263.

³⁾ Diese Berichte XIV, 2725; XV, 407, 752, 762, 977.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 144, 129.

eine Oelschicht, welche nach Zusatz von Salzsäure (zur Bindung der mit übergegangenen Base) abgehoben und fractionirt wurde. Die Hauptfraction zwischen 150—160° blieb zur völligen Entwässerung mehrere Stunden auf dem Wasserbade mit Bariumoxyd in Berührung und siedete alsdann constant bei 155° (corrigirt 157°.3): der Siedepunkt des normalen Hexylalkohols liegt also dem Gesetz von der constanten Siedepunktdifferenz normaler organischer Verbindungen entsprechend 19.2° höher, als der des normalen Amylalkohols. Das specifische Gewicht betrug 0.813 bei 17°. In einer Mischung von fester Kohlensäure und Aether, also unter —30°, erstarrte der Alkohol zu einer anscheinend amorphen Masse.

Eine Analyse ergab:

	Theorie	Gefunden
C	70.59	69.96 pCt.
H	13.73	13.97 »

Es wurden auf diesem Wege etwa 40—50 pCt. der theoretischen Ausbeute gewonnen.

Ameisensäurehexyläther $\text{HCO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_{13}$ entsteht durch Erwärmen eines Gemisches von Hexylalkohol mit überschüssiger concentrirter Ameisensäure im Einschlussrohr auf 100°. Ueber Chlorcalcium getrocknet stellt der Körper ein farbloses, leicht flüchtiges, nach Aepfeln riechendes Liquidum vom Siedepunkt 146° und dem specifischen Gewicht 0.8495 bei 17° dar.

Die Analyse ergab:

	Theorie	Gefunden
C	64.61	64.60 pCt.
H	10.78	10.92 »

Natriumhexylalkoholat gewinnt man durch Einwirkung von metallischem Natrium auf den Hexylalkohol in der Form einer weissen, an der Luft zerfliesslichen Masse; mit Benzoylchlorid behandelt geht dieselbe in

Benzoësäurehexyläther $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_{13}$

über, welcher mit kohlensaurem Alkali von Benzoësäure befreit und über Chlorcalcium getrocknet bei 272° (Barometerstand 770 mm) siedete. Der Aether hat das specifische Gewicht 0.99846 bei 17° und riecht deutlich nach Aepfeln.

Die Analyse ergab:

	Theorie	Gefunden
C	75.72	75.54 pCt.
H	8.74	8.98 »

Hexylchlorid $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Cl}$ wurde durch Einwirken von Phosphor-trichlorid auf den Alkohol und ferner durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in den siedenden Alkohol bei Gegenwart von Zinkchlorid

darzustellen versucht. Erst bei dem zweiten Verfahren resultirte eine geringe Menge eines mit grünesäumter Flamme brennenden Körpers, der etwa bei 130° siedete, also (annähernd) den Siedepunkt besass, den Lieben und Janacek für ihr Chlorid angeben (133°). Ebenso wie die genannten Forscher habe auch ich diesen Körper bis jetzt nicht in einer für die Analyse genügenden Menge erhalten können.

Aus dem Hexylamin, welches von Hofmann in der oben erwähnten Arbeit beschrieben ist, wurde zunächst durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff das hexylsulfocarbaminsaure Hexylamin



ein weisser, strahlig krystallisirender Körper, und aus diesem durch Erhitzen bis zum Aufhören der Schwefelwasserstoffentwicklung der Dihexylsulfoharnstoff $\text{CS}(\text{NHC}_6\text{H}_{13})_2$ dargestellt. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildete der Harnstoff weisse, glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 40°.

Eine Schwefelbestimmung ergab:

	Theorie	Gefunden
S	13.12	13.05 pCt.

Hexylsenföl $\text{CS}::\text{NC}_6\text{H}_{13}$ erhielt ich durch Einwirkung von Kupfersulfat auf hexylsulfocarbaminsaures Hexylamin; das zunächst entstehende hexylsulfocarbaminsaure Kupfer wird durch Wasserdampf in Hexylsenföl, Schwefelwasserstoff und Schwefelkupfer zerlegt gemäss der Gleichung



Das Senföl siedet über Chlorcalcium getrocknet bei 212° (Barometerstand 758 mm) und zeigt einen deutlichen, an Rettig erinnernden Senfölguch.

Die Analysen führten zu folgenden Werthen:

	Theorie	Gefunden
C	58.74	58.48 pCt.
H	9.09	9.17 »
S	22.38	21.93 »

Zur weiteren Charakterisirung des Senföls wurde daraus durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak der Monohexylsulfoharnstoff $\text{NH}_2 \cdot \text{CS} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_{13}$ dargestellt. Aus Alkohol schießt der Harnstoff in weissen, fettglänzenden Blättchen an, welche bei 83° schmelzen.

Eine Schwefelbestimmung ergab:

	Theorie	Gefunden
S	20.00	20.12 pCt.

152. Br. Radziszewski: Ueber einige neue Glyoxaline.

(Eingegangen am 26. März.)

Vor Kurzem habe ich gezeigt, dass Glyoxalin das erste Glied einer ganzen Reihe homologer Körper $C_nH_{2n-2}N_2$ ist, die durch Einwirkung von Ammoniak auf eine Mischung von Glyoxal und Aldehyde oder durch Einwirkung der Verbindungen $C_nH_{2n+2} \cdots CH \begin{matrix} OH \\ \vdots \\ NH_2 \end{matrix}$ auf Glyoxal entstehen. Heute erlaube ich mir weitere drei Glieder dieser Reihe kurz zu beschreiben.

Glyoxalisobutylin, $C_6H_{10}N_2$. Eine Lösung von Glyoxal, vermischt mit einer alkoholischen Lösung von Isobutylaldehyd, wird mit Ammoniak gesättigt. Das Ganze überlässt man alsdann eine gewisse Zeit der Ruhe, dampft im Wasserbade ab und fraktionirt den trockenen Rest. Die bei 240—265° C. siedende Fraktion erstarrt fast gänzlich und nach dem Ausdrücken zwischen Fliesspapier und mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser stellt sie einen Körper von obiger Formel vor. Es ist somit Glyoxalisobutylin ein fester, bei 129° C. schmelzender, leicht in Alkohol und Benzol löslicher Körper. Am schönsten krystallisirt es aus kochendem Wasser. Nach Erkalten einer solchen Lösung entstehen auf ihrer Oberfläche Oeltropfen, die jedoch alsbald fest werden und an deren Unterseite sich schöne, glänzende, manchmal einige Centimeter lange Nadeln bilden. Diese Krystalle, zwischen Fliesspapier ausgedrückt, verlieren ihre Durchsichtigkeit und zerfallen in weisse, sehr kleine Nadeln. Das Platinsalz dieser Base ist in Wasser sehr leicht löslich, aus welchem es schön krystallisirt.

Glyoxalisomylin, $C_7H_{12}N_2$, kann mit Leichtigkeit in folgender Weise erhalten werden. Die krystallinische Verbindung von Valeraldehyd und Ammoniak wird in Alkohol gelöst und mit einer alkoholischen, durch Neutralisation mit Baryumcarbonat möglichst von Säuren befreiten Glyoxallösung in kleinen Portionen versetzt. Die hier stattfindende Reaction ist sehr stürmisch. Das erhaltene Produkt wird eingedampft und der Rest der Destillation unterworfen. Der zwischen 250—270° C. übergohende Antheil wird nach vollkommenem Abkühlen fest. Man drückt ihn nun stark zwischen Fliesspapier und krystallisirt aus kochendem Wasser, in dem er schwer löslich ist, um.

Glyoxalisomylin krystallisirt aus Wasser in Form von schönen, glänzenden, abgeplatteten, etwas umgebogenen (säbelartigen) Nadeln und schmilzt bei 120—121° C. Sein Platindoppelsalz ist in Wasser schwieriger als das der vorigen Base löslich, krystallisirt aber aus wässrigen Lösungen in schönen, federbuschartig gruppirten Krystallnadeln.

Glyoxalisoönanthylin, $C_9H_{14}N_2$. Oenantholammoniak wird in Alkohol gelöst und mit einer alkoholischen Glyoxallösung versetzt. Das erhaltene Produkt muss mehrmals destillirt werden, bis man einen festen, in Wasser unlöslichen, schwer in Aether, aber leicht in Alkohol löslichen Körper erhält, der in dünnen, glänzenden, warzenartig gruppirten Nadeln krystallisirt und bei $84^\circ C.$ schmilzt.

Näheres über diese drei Verbindungen, ihre Salze und Derivate werde ich in Bälde nach Beschreibung neuer, namentlich aus ungesättigten Aldehyden erhaltenen Glyoxaline veröffentlichen.

Bei dieser Gelegenheit sei es mir erlaubt noch einige Worte über die Constitution dieser Körper zu sagen. Im 4. Hefte der diesjährigen Berichte S. 534 veröffentlicht Hr. O. Wallach eine neue interessante Arbeit »Ueber Glyoxaline und Oxaline«. Aus den am Ende des Aufsatzes angeführten theoretischen Betrachtungen wie auch aus der ganzen Discussion erhellt: 1) dass die bisherige Anschauungsweise, Glyoxalin enthalte drei direkt mit einander verbundene Kohlenstoffatome, als überwunden angesehen werden kann, indem auch Hr. Wallach geneigt ist, einer derartigen Constitution derselben beizustimmen, in welcher zwei Kohlenstoffatome mit dem dritten mittelst zweier Stickstoffatome verbunden sind. 2) Kann man schon jetzt als bewiesen annehmen, dass Glyoxalin, seine Homologen und die Oxaline, mit deren Entdeckung Hr. Wallach unsere Wissenschaft bereicherte, ein Kohlenstoffatom enthalten, welches direkt mit zwei Stickstoffatomen verbunden ist.

Ich kann nicht umhin zu behaupten, dass zur Erklärung dieser beiden Punkte meine Arbeiten viel beigetragen haben. Es bleibt nur noch eine sehr wichtige Frage offen, nämlich ob in diesen Körpern die Gruppe $C::C$ oder aber die Gruppe $C---C$ vorhanden? Im ersten Falle wäre nur die Formel des Hrn. Japp einzig möglich und man müsste diese Körper zu den Amidinen rechnen; im letzteren aber hätte die von mir aufgestellte Formel trotz der Schwierigkeiten gewissen Vorrang. Bis jetzt kennen wir keine Thatsache, die für das wirkliche Vorhandensein der Gruppe $C::C$ in diesen Körpern spräche. Andererseits lässt sich nicht leugnen, dass die letzte Arbeit des Hrn. Wallach viele wichtige Momente enthält, die sich nur mit Worten nicht bekämpfen lassen.

Vor Allem hat die schön durchgeführte, vergleichende Untersuchung der Einwirkung von Brom auf Oxaline grosse Beweiskraft. Deshalb werde ich baldmöglichst die Einwirkung von Brom auf Glyoxaläthylin (Paraoxalmethylin) in grösserem Maassstabe wiederholen. Hier erwähne ich nur, dass die Reaktion im Allgemeinen sehr complicirt zu sein scheint. Neben einem in Wasser und Alkohol schwer löslichen Körper, der, wie ich es schon angegeben, bei $258^\circ C.$ schmilzt und etwa 75 pCt. Brom enthält, entsteht noch ein zweiter Körper, welcher sich leicht in Alkohol löst, bei $220^\circ C.$ schmilzt und Dibrom-

glyoxaläthylin zu sein scheint, obwohl eine einzige bis jetzt ausgeführte Elementaranalyse keine genau stimmenden Zahlen ergab (gefunden C = 21.00 pCt., H = 2.27 pCt.; wogegen Bibromglyoxaläthylin C = 20.00 pCt. und H = 1.95 pCt. verlangt). Endlich in der restirenden Flüssigkeit (nach Abfiltriren des Niederschlages) habe ich eine beträchtliche Menge Blausäure constatirt. Dieser Umstand war auch Ursache, dass ich, in meiner letzten Notiz (diese Berichte XVI, 492) über diesen Gegenstand sprechend, sagte: »falls solche wirklich Substitutionsprodukte sind.«

Da nun durch die schöne Arbeit Wallach's die Bromprodukte eine besondere Wichtigkeit erhalten, möchte ich mir das Vorrecht nochmaligen Studiums der Einwirkung von Brom auf Glyoxaläthylin reserviren. Auch kann ich nicht unerwähnt lassen, dass man bei Einwirkung von Brom auf Glyoxalin eine Flüssigkeit erhält, die nach Ausscheidung von $C_3HBr_3N_2$ zwar frei von Blausäure ist, allein, mit Kalilauge versetzt, grosse Mengen Ammoniak liefert.

Lemberg, Chem. Universitäts-Laboratorium, 22. März 1883.

153. Jul. Philipp: Ueber unterphosphorsaures Silber.

(Eingegangen am 27. März.)

Die durch langsame Oxydation des Phosphors an feuchter Luft entstehende Flüssigkeit galt bisher als die einzige Quelle für die Gewinnung der von Salzer¹⁾ entdeckten und genauer untersuchten Unterphosphorsäure. Vor Kurzem theilte J. Corne²⁾ mit, dass diese Säure auch gleichzeitig mit Phosphorsäure und phosphoriger Säure entstehe, wenn Phosphor mit einer Lösung von Kupfernitrat erwärmt wird und empfahl eine auf diese Reaktion gegründete Darstellungsmethode für Unterphosphorsäure und deren Salze. Dies veranlasst mich, auf eine ähnliche einfache Reaktion hinzuweisen, welche für den Zweck der Darstellung vielleicht weniger geeignet sein dürfte, aber insofern einiges Interesse beansprucht, als bei derselben die interessante, lange Zeit von den Chemikern übersehene Säure in ziemlich bedeutender Menge entsteht und sich sofort zu erkennen giebt, ohne dass mühevoll oder zeitraubende Arbeiten behufs ihrer Isolirung nothwendig wären.

¹⁾ Salzer, Ann. d. Chem. und Pharm. CLXXXVII. 322: CXCIV, 28: CCXII, 1.

²⁾ Chemisches Centralbl. 1882, 611 aus: Journ. Pharm. Chim. [5] 6. 123.

Phosphor, mit mässig verdünnter Salpetersäure bei Gegenwart von Silbernitrat erwärmt, wird, wenn die Flüssigkeit eine dem Siedepunkte nahe Temperatur erreicht hat, mit grosser Heftigkeit oxydirt und unter äusserst stürmischer Gasentwicklung gelöst. Neben Phosphorsäure und etwas phosphoriger Säure bilden sich hierbei ziemlich beträchtliche Mengen von Unterphosphorsäure; während des Erkaltens der Flüssigkeit krystallisirt — vorausgesetzt, dass nicht zu viel Salpetersäure vorhanden ist — unterphosphorsaures Silber heraus, während ein anderer, grösserer Theil desselben durch Neutralisation der Lösung mit Ammoniak oder durch Zusatz von Silbernitrat als rein weisser Niederschlag gefällt wird. Nur, wenn die Flüssigkeit durch Ammoniak dem Punkte der Neutralisation nahe gebracht ist, mischen sich dem Niederschlage kleine Mengen phosphorigsauren Silbers bei, welche eine nachträgliche Gelb- resp. Braunfärbung desselben verursachen. Nachdem alles Silber aus der Flüssigkeit gefällt worden, sind in derselben noch namhafte Mengen von Unterphosphorsäure vorhanden, welche durch Zusatz von neuen Mengen Silbernitrat, Ansäuern mit Salpetersäure und Neutralisation mit Ammoniak erhalten werden können; erst wenn die ganze Menge der Unterphosphorsäure, nebst der in der Flüssigkeit enthaltenen phosphorigen Säure, in Form von Silbersalz ausgefällt worden, erzeugt ein weiterer Zusatz von Ammoniak einen gelben Niederschlag von Silberorthophosphat.

Soll eine möglichst grosse Ausbeute an unterphosphorsaurem Silber erzielt werden, sind hauptsächlich 2 Bedingungen zu erfüllen. Zunächst darf, da das unterphosphorsaure Silber durch Erwärmen mit Salpetersäure Zersetzung erleidet, die Operation nicht zu lange fortgesetzt werden; sie muss in dem Augenblick unterbrochen werden, in welchem die äusserst stürmische Gasentwicklung schwächer wird. Alsdann ist die Anwendung eines bedeutenden Ueberschusses von Phosphor zweckmässig, da, so lange solcher vorhanden ist, die Salpetersäure nur auf diesen, nicht auf das unterphosphorsaure Silber einzuwirken scheint.

Folgende Verhältnisse ergaben, nach mehrfacher Abänderung der Versuchsbedingungen das beste Resultat: In die Lösung von 6 g Silbernitrat in 100 ccm Salpetersäure (Vol.-Gew. 1.2) und 100 ccm Wasser, welche in einem sehr geräumigen Becherglase oder Kolben (dessen Oeffnung zweckmässig noch durch einen aufgesetzten kleinen Trichter verengt ist) auf dem Wasserbade stark erwärmt worden, wird ein Stück Phosphor im Gewicht von 8—9 g eingetragen. Sobald die demnächst eintretende heftige Reaktion nachgelassen, wird das Gefäss vom Wasserbade heruntergenommen und die Flüssigkeit nach dem Erkalten von dem überschüssigen Phosphor durch Filtration getrennt; letzterem ist meist etwas auskrystallisirtes unterphosphorsaures Silber beige-

menget, welches durch kurzes Erwärmen mit neuen Mengen Salpetersäure entzogen werden kann.

In anderer Weise wirkt Phosphor auf neutrale oder ammoniakalische Silberlösung; es werden metallisches Silber und Phosphorsilber gefällt, und in der resultirenden silberfreien Lösung ist phosphorige Säure als Hauptbestandtheil enthalten.

Das an sich schon in Salpetersäure verhältnissmässig schwerlösliche unterphosphorsaure Silber wird aus der Lösung, falls diese nicht zu grosse Mengen überschüssiger Säure enthält, durch Zusatz von Silbernitrat gefällt. Erwärmt man die Flüssigkeit mit dem Niederschlage, so löst sich derselbe auf und beim Erkalten scheidet sich das Salz unverändert in kleinen Krystallen ab; dasselbe lässt sich mithin aus einer durch Salpetersäure sauer gemachten Lösung von Silbernitrat (freilich nicht ohne Verlust) umkrystallisiren. Diese Eigenschaft wurde benutzt, um das ursprüngliche, mit phosphorigsaurem Silber, resp. dessen Zersetzungsprodukten vermischte Präparat zu reinigen. Zwei Proben umkrystallisirten, schwach gelb gefärbten Salzes ergaben bei der Analyse:

	I.	II.	Ber. f. Ag_2PO_3
Ag	72.71	72.67	73.22 pCt.
O	2.57	2.54	2.71 r

durch Titration der
schwefelsauren Lösung
mit KMnO_4 best.

Wenngleich diese Zahlen, namentlich hinsichtlich der Sauerstoff-Bestimmung an Schärfe zu wünschen übrig lassen, so sind sie jedoch derart, dass sie jeden Zweifel an der Identität des Präparates mit dem unterphosphorsauren Silber ausschliessen.

Besondere Erwähnung verdient das eigenthümliche Verhalten des unterphosphorsauren Silbers in der Hitze. In einem Porzellantiegel einer allmählich sich steigernden Erwärmung ausgesetzt, verwandelt sich dasselbe plötzlich unter lebhaftem Erglühen in eine zusammengesinterte oder geschmolzene, weisse Masse. Das Gewicht ändert sich bei diesem Vorgange nicht; eine Oxydation zu pyrophosphorsaurem Silber ($2\text{Ag}_2\text{PO}_3 + \text{O} = \text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$), welche zunächst vermuthet werden könnte, findet mithin nicht statt. Behandelt man das Reaktionsprodukt mit siedendem Ammoniak, oder besser zunächst mit Salzsäure und dann mit Ammoniak, so bleibt metallisches Silber zurück. Das unterphosphorsaure Silber zersetzt sich in der Hitze unter Freiwerden von Wärme glatt in Silber und Silber-Metaphosphat:



Die Richtigkeit dieser Gleichung wurde dadurch constatirt, dass die Menge des gebildeten metallischen Silbers bestimmt wurde. Es blieben bei zwei Versuchen (die Masse wurde erst längere Zeit mit verdünnter Salzsäure digerirt und dann wiederholt mit Ammoniak ausgekocht) 34.66 und 34.9 pCt. (ber. 36.61 pCt.) Silber zurück.

154. Jul. Philipp: Ueber basisches Beryllium-Kalium-Oxalat.

(Eingegangen am 27. März.)

Den Untersuchungen Debray's¹⁾ verdanken wir die Kenntniss des normalen Beryllium-Kalium-Oxalates $\text{Be}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 3\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ und des normalen Beryllium-Ammonium-Oxalates $\text{Be}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 3(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$; namentlich das letztere Salz ist in Folge seiner ausgezeichneten Krystallisations-Fähigkeit charakteristisch für das Beryllium und verdient als ein wichtiges Hilfsmittel für die Reindarstellung der Verbindungen desselben erwähnt zu werden.

Bei Gelegenheit der Darstellung dieser Salze machte ich bald die Beobachtung, dass die Lösung des sauren Kalium- resp. Ammonium-Oxalates mehr Beryllerde mit Leichtigkeit aufzulösen im Stande ist, als obigen Formeln entspricht. Aus der mit Berylliumhydroxyd gesättigten Lösung des sauren Ammonium-Oxalates konnte kein gut charakterisirtes Salz erhalten werden, wohl aber aus der des entsprechenden Kaliumsalzes. Dampft man diese Lösung auf dem Wasserbade ein bis zur Bildung der Krystallhaut und lässt alsdann unter dem Exsiccator erkalten, so schiessen, neben einem andern leicht verwitternden und nicht näher untersuchten Salze, grosse, anscheinend dem zweigliedrigen Systeme angehörende Krystalle eines neuen Berylliumsalzes von lebhaftem Glasglanz und grossem Lichtbrechungsvermögen an. Leider besitzen die Krystalle trotz ihrer Schönheit gekrümmte Flächen und entziehen sich hierdurch der Messung.

Dieses Salz ist ein basisches Doppelsalz; es hat die Zusammensetzung:

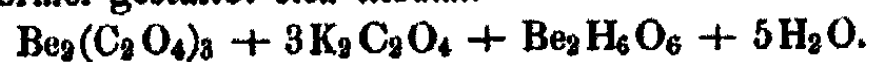


Von den diese Formel bestätigenden Analysen mehrerer zu verschiedenen Zeiten dargestellter Proben führe ich die folgenden an:

¹⁾ Debray, Ann. chim. phys. [3] XLIV, 5.

	I.	II.	III.	IV.	Berechnet:
Be ₂ O ₃	14.99	15.1	—	15.47	14.98
K ₂ O	27.44	27.93	—	28.11	27.94
C ₂ O ₃ ¹⁾	42.78	—	42.78	—	42.81
H ₂ O	13.83	—	14.4	—	14.27

Die Bestimmungen sub IV sind vor längerer Zeit von Hrn. Henriquez ausgeführt. Die Gesamtmenge des Wassers entweicht erst bei einer sehr hohen, zwischen 250 und 260° liegenden Temperatur; der als dann bleibende Rückstand ist nicht mehr klar in Wasser löslich. Bis zu 170° im Luftbade erhitzt, verliert das Salz nur circa 9 pCt. Wasser = 5 Moleküle, so dass 3 Molekülen bedeutend fester gebunden sind, als die übrigen. Wir können daher annehmen, dass die Beryllerde in der Verbindung in Form von Berylliumhydroxyd enthalten ist und die Formel gestaltet sich alsdann:



Die Lösung des Salzes zeigt gegen Lakmus-Tinktur eine schwach, aber deutlich saure Reaktion. Die stark verdünnte Lösung trübt sich bei längerem Kochen durch Ausscheidung von Beryllerde und wird in der Kälte wieder klar.

Die Neigung der Beryllerde, derartige basische Doppelsalze zu bilden, besonders aber die saure Reaktion der Lösung derselben sind bemerkenswerth, da hierdurch die Zahl der chemischen Thatsachen vermehrt werden dürfte, welche die Beryllerde den Sesquioxiden verwandter, als den Monoxyden erscheinen lassen. Der Ausdruck »saure Reaktion« bezieht sich selbstredend nur auf das Verhalten gegen Lakmus; andern Farbstoffen, z. B. Cochenille-Tinktur gegenüber reagirt die Lösung alkalisch. Aehnliches Verhalten zeigt die durch Ammoniak basisch gemachte Alaun-Lösung.

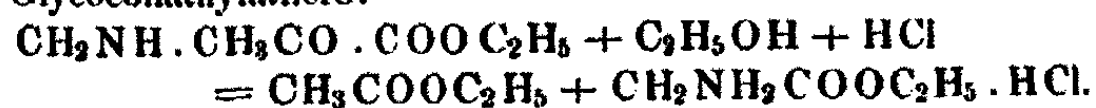
155. Theodor Curtius: Ueber das Glycocoll.

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

(Eingegangen am 27. März.)

I. Der Aethyläther des Glycocolls.

Der Aethyläther des Acetyl-glycocolls (Schmp. 48°; Sdp. 260°) spaltet sich, wenn man seine alkoholische Lösung in der Wärme mit Salzsäuregas behandelt, in Essigäther und die salzsaure Verbindung des Glycocolläthyläthers.



¹⁾ Mittelt KMnO₄ bestimmt.

Man erhält die zuletzt genannte Verbindung ebenfalls, und zwar in berechneter Menge, wenn man auf Glycocoll in absolutem Alkohol Salzsäuregas einwirken lässt.

Der salzsaure Glycocolläthyläther, $\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{HCl}$ (Schmp. 144°)¹⁾, ist in Wasser und Alkohol ausserordentlich leicht löslich, sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt, besitzt hervorragendes Krystallisationsvermögen und giebt mit Platinchlorid ein ebenfalls leicht lösliches Doppelsalz. Durch Kochen mit überschüssigem, wässrigem Alkali wird Alkohol abgespalten und Glycocoll gebildet²⁾.

Bringt man eine concentrirte wässrige Lösung mit der genau berechneten Menge Silberoxyd zusammen und schüttelt mit Aether oder Chloroform aus, so erhält man nach dem Trocknen mittelst kohlensauren Kalis und Verdunsten des Aethers durch trockene Luft den Aethyläther des Glycocolls als farbloses Oel von eigenthümlichem, an Cacao erinnerndem Geruch.

Der Beweis dafür, dass dieses Oel in der That die Verbindung $\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ repräsentirt, wurde vorläufig dadurch erbracht, dass dasselbe nach dem Eindampfen mit sehr verdünnter Salzsäure die oben beschriebene, gut charakterisirte Verbindung



vom Schmelzpunkt 144° ohne Nebenprodukte zurückliefert.

Der Glycocolläther ist ein stark basischer, flüchtiger Körper, der mit Salzsäuregas Nebel bildet und schon aus der Luft Kohlensäure anzieht. Er ist ausserordentlich unbeständig. Nur in wasserfreier, ätherischer Lösung habe ich ihn eine Zeit lang unverändert

¹⁾ Kraut (Ann. Chem. Pharm 177, 267 und 182, 172) hat durch Umsetzung des aus Jodmethyl, Glycocoll und absolutem Alkohol gewonnenen jodwasserstoffsäuren Glycocolläthyläthers mittelst Chlorsilber diese Verbindung bereits dargestellt. Ihr Schmelzpunkt wurde von ihm auf 137° angegeben. Horsford (Ann. Chem. Pharm. 60, 20) hat dieselbe sehr wahrscheinlich bereits unter Händen gehabt.

²⁾ Höchst eigenthümlich ist das Verhalten dieses salzsauren Aethers gegen salpetrigsäures Natron. Bringt man die concentrirten wässrigen Lösungen beider Körper zusammen, so scheiden sich alsbald beträchtliche Mengen eines gelben Oeles aus, welches man mit Aether extrahiren und über Chlorcalcium trocknen kann. Dasselbe besitzt einen durchdringenden, an Essigäther entfernt erinnernden Geruch und ist in Wasser ganz unlöslich. Es zeigt die Liebermann'sche Nitrosoreaktion mit Phenol und Schwefelsäure nicht. Gegen Alkalien, selbst gegen concentrirte Kalilauge erweist es sich sehr beständig; durch Mineralsäuren wird es dagegen unter Gasentwicklung sofort zersetzt. Aus einer Lösung von salpetersaurem Silber in Wasser reducirt der Körper energisch metallisches Silber. Ich hoffe bald Näheres darüber mittheilen zu können.

aufbewahren können. Versetzt man das reine Oel mit concentrirteren Mineralsäuren, so wird mit Heftigkeit Kohlensäure abgespalten. Ebenso erzeugt neutrales, salpetersaures Silber sofort einen dichten Niederschlag von kohlensaurem Silber.

Die Annahme, dass die Aether des Glycocolls, aus ihren Verbindungen mit Säuren abgeschieden, sofort in Glycocoll und den betreffenden Alkohol wieder zerfallen, hat sich keineswegs bestätigt. Im Gegentheil verläuft die Zersetzung völlig unerwartet und ungewöhnlich.

Entweder erleidet das Glycocollmolekül eine Wasserentziehung in dem Sinne der Gleichung:



und zwar, merkwürdig genug, soviel ich bis jetzt habe beobachten können, nur dann, wenn der Aether noch Wasser enthält, oder es findet eine complicirtere Reaction statt, indem sich eine stickstoffreiche, in kaltem Wasser schwer lösliche, hochschmelzende Base ausscheidet, welche eine intensive Biuretreaction giebt. Ich habe dieselbe bis jetzt leider noch nicht analysiren können.

Diese Base bleibt allein zurück, wenn man den reinen Glycocolläther zu destilliren versucht; man erhält sie zugleich mit dem Körper CH_2NHCO , wenn man den nur feuchten Aether einige Stunden im Vacuum sich selbst überlässt. Löst man letzteren dagegen in mehr Wasser auf, so scheiden sich bereits nach kurzer Zeit die in kaltem Wasser schwer löslichen, centimeterlangen Tafeln des reinen Glycocollimidanhydrids, CH_2NHCO aus. Dasselbe geschieht beim Eindampfen der wässrigen Lösungen des Aethers. Erst aus den letzten Mutterlaugen krystallisirt Glycocoll aus.

Glycocollimidanhydrid, CH_2NHCO oder $(\text{CH}_2\text{NHC(O)})_2$, reagirt neutral, scheint aber noch schwach basische Eigenschaften zu besitzen, indem ein krystallisirendes Platindoppelsalz erhalten wurde. Nur in heissem Wasser und Weingeist ist es leicht löslich. Durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser tritt keine Veränderung ein. Bei raschem Erhitzen im Reagensrohr verflüchtigt es sich gegen 280° unzersetzt, indem es zunächst zu einem farblosen Glase zusammenschmilzt und dann in schönen Nadeln sublimirt. Bei langsamem Erhitzen wird der Körper jedoch unter Abscheidung von Kohle theilweise zersetzt. Bestimmungen der Dampfdichte führten vorläufig zu keinem Ziel; der hochliegende Schmelzpunkt und das Widerstreben sich durch Aufnahme von Wasser in Glycocoll umzuwandeln, machen es aber sehr wahrscheinlich, dass dem Glycocollimidanhydrid das doppelte Atomgewicht, also die Formel $\begin{cases} \text{CH}_2\text{NHCO} \\ \text{CH}_2\text{NHCO} \end{cases}$, zukommt.

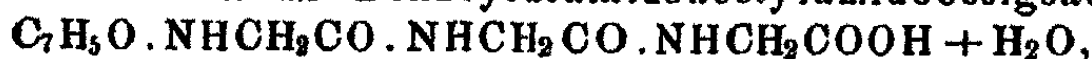
II. Ueber substituirte Glycocolle.

In der Hoffnung über die Constitution und Bildungsweise einer Säure von der Zusammensetzung $C_{10}H_{12}N_3O_4$, welche ich durch Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Glycocollsilber¹⁾ neben Hippursäure und Hippurylamidoessigsäure erhalten hatte, einiges Licht zu verbreiten, habe ich mich bemüht die analog constituirte Acetylverbindung und den diesen beiden Säuren entsprechenden, vom Glycocoll sich ohne Säureradikal ableitenden Körper darzustellen.

In der That hat sich ergeben, dass die Einwirkung von Acetylchlorid auf Glycocollsilber derjenigen von Benzoylchlorid auf diesen Körper analog verläuft. Das Endprodukt der Reaction ist eine Säure, welche sich nicht nur chemisch genau wie die entsprechende Benzoylverbindung verhält — sie spaltet beim Kochen mit Säuren Essigsäure ab und giebt die charakteristische Biuretreaction — sondern sogar in physikalischer Beziehung derselben in jeder Hinsicht ungemein ähnlich ist.

Für die Darstellung dieser Säuren ist es aber vortheilhafter, statt auf Glycocollsilber Benzoyl- oder Acetylchlorid einwirken zu lassen, freies Glycocoll mit den Aethern des Benzoyl- oder Acetylglycocolls zusammenzuschmelzen. So gewinnt man durch Erhitzen von Glycocoll mit Hippursäureäthyläther bei 180° verhältnissmässig beträchtliche Mengen der Säure $C_{10}H_{12}N_3O_4$, und zwar sofort rein, indem sich die sonst schwierig zu entfernende Hippurylamidoessigsäure nicht zu bilden scheint.

Dagegen habe ich bei diesem Process geringe Mengen einer gut charakterisirten Säure rein erhalten, welche bis auf den bei 172° liegenden Schmelzpunkt der Hippurylamidoessigsäure zwar physikalisch ähnlich ist, aber die Zusammensetzung $C_{13}H_{15}N_3O_5 + H_2O$ besitzt und ein Silbersalz von der Formel $C_{13}H_{14}N_3O_5 \cdot Ag$ liefert. Die freie Säure verliert das Wassermolekül bei 110° vollständig. Sehr wahrscheinlich ist sie als Benzoyldiamidoacetylamidoessigsäure,



aufzufassen und verhielte sich also zum Hippurylglycocoll, wie dieses zur Hippursäure:



Hippursäure
Benzoylglycocoll

Hippurylglycocoll
Benzoylamidoacetylglycocoll



Benzoyldiamidoacetylglycocoll

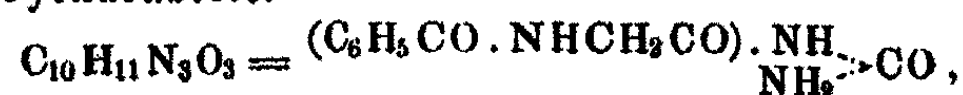
$C_{13}H_{15}N_3O_5$.

Da die Säure $C_{10}H_{12}N_3O_4$, wie früher²⁾ mitgetheilt wurde, ihrer empirischen Zusammensetzung und der Fähigkeit nach beim Kochen,

¹⁾ Journ. f. pr. Chemie (2) 26, 197.

²⁾ Journ. f. pr. Chemie (2) 26, pag. 203.

mit verdünnten Säuren Hippursäure abzuspalten als Verbindung eines harnstoffartigen Körpers mit Hippursäure betrachtet werden konnte habe ich die Einwirkung von Harnstoff auf Hippursäureäther bei 140–150° untersucht. Bei dieser Temperatur entsteht kein Körper, welcher mit jener Säure identisch wäre, sondern der wirkliche Hippurylharnstoff:



welcher in silberglänzenden Blättern krystallisirt, bei 216° unter Zersetzung schmilzt und beim Kochen mit verdünnten Säuren in Hippursäure und Harnstoff zerfällt. Ausserdem bilden sich bei dieser Reaction geringe Mengen einer noch nicht näher untersuchten Verbindung, welche bei 189° unzersetzt schmilzt und in Nadeln sublimirt. Beide Körper reagiren vollkommen neutral.

Um die Einwirkung von Glycocoll auf Acetylglycocolläther studiren zu können, habe ich das von Kraut¹⁾ bereits dargestellte Acetylglycin (Acetursäure) ausführlich untersucht. Man gewinnt diese Säure am besten durch Kochen von Glycocoll mit Essigsäureanhydrid und Benzol. Die Reaction verläuft fast quantitativ, während bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Glycocollsilber, wie schon erwähnt wurde, der Process in complicirter Weise vor sich geht. Die auf beiden Wegen gewonnenen Säuren von der Zusammensetzung $\text{CH}_2\text{NH} \cdot \text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{COOH}$ (Schmp. 206°) sind identisch. Sämmtliche Verbindungen der Acetursäure sind durch ausserordentliche Löslichkeit ausgezeichnet. Ihre Aether verdienen dadurch Interesse, dass sie im Gegensatz zu den Hippursäureäthern unzersetzt sieden.

Durch das weitere Studium der eigenthümlichen, oben mitgetheilten Zersetzungserscheinungen, welche der Glycocolläthyläther schon bei gewöhnlicher Temperatur zeigt, hoffe ich am ehesten den Schlüssel für die Constitution und die Entstehungsweise jener stickstoffreichen Benzoyl- und Acetylverbindungen finden zu können, da eine unverkennbare Analogie zwischen den Zersetzungserscheinungen des Glycocolläthers für sich und den durch Erhitzen von substituirten Glycocolläthern und freiem Glycocoll hervorgerufenen Reactionen stattzuhaben scheint. Der Wichtigkeit halber, welche die Umsetzung von Glycocoll in Harnstoff und Harnsäure für die Physiologie beansprucht, scheinen mir die oben angedeuteten Vorgänge, welche auf einer überraschenden Beweglichkeit der einzelnen Gruppen im Molekül des Glycocolläthers beruhen, besonderes Interesse zu verdienen, und ich möchte mir daher das Studium der berührten Gebiete noch eine Zeit lang vorbehalten.

München, den 12. März 1883.

¹⁾ Kraut, Ann. Chem. Pharm. 133, 105.

156. Müller-Ersbach: Die Abhängigkeit der Verbrennungswärme isomerer organischer Verbindungen von ihrer Dichtigkeit.

(Eingegangen am 28. März.)

Obgleich gelegentlich auf die Bedeutung der grösseren Bildungswärme chemischer Verbindungen für die grössere Dichtigkeit wie für die geringere Flüchtigkeit und Zersetzbarkeit hingewiesen wird, so stellt es doch Berthelot¹⁾ für isomere Körper von gleicher chemischer Funktion wenigstens als allgemeine Regel hin, dass sie bei ihrer Bildung aus den Elementen nahezu dieselben Wärmemengen ausscheiden oder dass gleiche Derivate unter fast gleicher Wärmetönung aus ihnen entstehen. Eine nähere Prüfung aber ergibt, dass die dabei beobachteten Abweichungen regelmässig in einem Sinn zu deuten sind, dass nämlich unter mehreren isomeren Körpern demjenigen eine grössere Umsetzungswärme oder geringere Bildungswärme zugeschrieben werden muss, der ein geringeres Volumgewicht besitzt. Obwohl die Umsetzungswärme von der specifischen Wärme abhängt, so würde bei einer Vergleichung mehrerer Körper der Einfluss der letzteren ausgeschlossen sein, wenn sie in allen Fällen bei den Umsetzungstemperaturen gleich wäre. Das konnte nun nicht festgestellt werden, weil die Grösse der specifischen Wärme selbst für gewöhnliche Temperatur vielfach unbekannt war, doch zeigten sich da, wo die Bestimmungen der specifischen Wärme ausgeführt sind, keine beträchtlichen Abweichungen, und deshalb ist als wahrscheinlich vorausgesetzt, dass für die hier in Betracht kommende Vergleichung ein störender Einfluss der specifischen Wärme überhaupt nicht vorliegt.

Die Volume der Körper bei ihrer Umsetzungstemperatur, z. B. bei der Verbrennung, sind uns ebenfalls unbekannt, deshalb erschien es nothwendig und zugleich ausreichend, jene Volume bei ein und derselben Temperatur zu vergleichen. Als solche ist gewöhnlich die von 0° gewählt, und es sind noch statt der Volume einfach die specifischen Gewichte angegeben, weil die verglichenen isomeren Körper mit gleichem Molekulargewicht der Umsetzung unterworfen sind. Eine weitere Auswahl als nach der Vollständigkeit der erforderlichen experimentellen Bestimmungen ist unter den mitgetheilten Beispielen nicht getroffen, ich habe sie genozmen, wie ich jene Angaben vorfand. Die Reihenfolge zusammengehöriger isomerer Verbindungen ist zunächst nach der für das Molekül beobachteten Verbrennungswärmen mit der Einheit von 1000 Kalorien bestimmt, die Reihenfolge der Dichten giebt dann leicht die Uebereinstimmung oder Abweichung zu erkennen.

¹⁾ Comptes rendus 1876, 83, 415.

N a m e der Verbindung	Formel	Verbrennungs- wärme	Beobachter	Volumgewicht	Beobachter
Amylen	C_5H_{10}	804	Favre & Silbermann	0.663 bei 0° 0.652 bei 16 $\frac{1}{2}$ °	Buff, Bauer Mendelejeff
Diamylen	$(C_5H_{10})_2$	791 für $\frac{1}{2}$ Mol.	»	0.778 bei 0°	Bauer
Ceten	$C_{16}H_{32}$	774 für $\frac{5}{16}$ Mol.	»	0.789 bei 15°	Mendelejeff
Tetramylen	$(C_5H_{10})_4$	765 für $\frac{1}{4}$ Mol.	»	0.871 bei 0°	Bauer
Citronenöl	$C_{10}H_{16}$	1490	»	0.84—0.86	Kolbe nach Clarke
Terpentinöl	$C_{10}H_{16}$	1476	»	0.857 0.890 bei 0°	Frankland Blanchet & Sell
Terebon	$C_{10}H_{16}$	1450	»	0.880 0.860 bei 20° 0.858 bei 20° 0.872	Gladstone Gladstone Pierre
Ameisens. Methyl	$C_2H_4O_2$	252	»	0.998 bei 0°	Kopp
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	210	»	1.080 bei 0°	Kopp
Essigäther	$C_4H_8O_2$	554	»	0.905 bei 0° 0.907 bei 0°	Frankenheim Pierre
Buttersäure	$C_4H_8O_2$	497	»	0.910 bei 0° 0.960 bei 0° 0.989 bei 0° 0.982 bei 0°	Kopp Markownikoff Kopp Pierre

Name der Verbindung	Formel	Verbrennungs- wärme	Beobachter	Volumgewicht	Beobachter
Essigs. Methyl . . .	$C_3 H_6 O_2$	395	Favre & Silbermann	0.933—0.956 bei 0° 0.867	Kopp Pierre
Ameisens. Aethyl .	$C_3 H_6 O_2$	391	»	0.939—0.945 bei 0° 0.936—0.958	Kopp Pierre
Propionsäure . . .	$C_3 H_6 O_2$	346	Berthelot	1.016 bei 0°	Kopp
Valerians. Methyl .	$C_6 H_{12} O_2$	856	Favre & Silbermann	0.901 bei 0°	Kopp, Pierre & Puchot
Butters. Aethyl . .	$C_6 H_{12} O_2$	823	»	0.902 bei 0° 0.904 bei 0°	Pierre Kopp
Aceton	$C_3 H_6 O$	424	Berthelot	0.814 bei 0°	Kopp
Propylaldehyd . . .	$C_3 H_6 O$	420	»	0.828 bei 0° 0.832 bei 0°	Michaelson Pierre & Puchot
Aether	$C_4 H_{10} O$	668	Favre & Silbermann	0.736 bei 0°	Kopp, Pierre
Butylalkohol	$C_4 H_{10} O$	617	Berthelot	0.824—0.826 bei 0°	Lieben & Rossi, Saytzeff
Isopropylalkohol .	$C_3 H_6 O$	Umwandl. in Pro- pylalkohol + 16.5	Berthelot	0.791 bei 15° 0.792 bei 16 ¹ / ₂ ° 0.812 bei 16° 0.812 bei 10°	Linnemann Siersch Chapman & Smith Pierre & Puchot
Propylalkohol . . .	$C_3 H_6 O$	—	Berthelot		
Essigs. Amyl . . .	$C_7 H_{14} O_2$	103.6	Favre & Silbermann	0.877—0.884 bei 0°	Kopp
Valerians. Aethyl .	$C_7 H_{14} O_2$	101.9	»	0.883 bei 0° 0.886 bei 0°	Kopp Pierre & Puchot

Alle einzelnen Gruppen gleich oder ähnlich konstituierter Verbindungen zeigen, von einer unbedeutenden Abweichung zwischen Terpeninöl und Teroben abgesehen, bei geringerem spezifischen Gewicht eine grössere Verbrennungswärme. Zusammengesetzte Aether und Säuren erweisen sich als direkt vergleichbar, ebenso Aceton und Propylaldehyd nach bekannter mehrfacher Aehnlichkeit, während die beiden letzteren mit dem Polymeren aber abweichend konstituirten valeriansauren Methyl der vorhergehenden Gruppe nach den gegebenen Beobachtungen der Regel nicht folgen. Unter den 24 Beispielen finden sich zwei Gruppen von drei und eine von vier Verbindungen, welche nach ihrem Volumgewicht eine 6 fach und die letztere eine 24 fach verschiedene Reihenfolge zulassen, und von all' diesen Möglichkeiten ist jedesmal diejenige thatsächlich beobachtet, welche den Wärmemengen entspricht. Auch wachsen die Unterschiede in der Verbrennungswärme mit dem Unterschied in der Dichtigkeit, und so bietet sich in diesem Verhalten der organischen Verbindungen ein neues Beweismaterial für die aus den Volumverhältnissen der verschiedensten Klassen unorganischer Körper von mir gefolgerte Behauptung, dass die durch die chemische Verwandtschaft herbeigeführten Umsetzungen nach dem Grundsatz des kleinsten Raumes die wirksamen Massen unter stetiger Vergrösserung der mittleren Dichtigkeit mehr und mehr zusammendrängen.

Bei dieser Gelegenheit sei noch hervorgehoben, dass der bekannten Berechnung des Volums flüssiger organischer Verbindungen bei ihrem Siedepunkt nach Kopp¹⁾ für die Volume von Chlor, Brom und Jod die Zahlen 22.8—27.8 und 37.5 zu Grunde gelegt sind, während man die Volume für die drei Elemente im freien Zustand ziemlich gleich gefunden hat. Nach Kopp's eigenen Angaben finden sich zwischen Rechnung und Beobachtung bedeutende Abweichungen bis zu mehr als 5 pCt. und die Annahme, dass demselben Element allgemein in den Verbindungen ein konstantes Volum zukomme, wird vielfach bestritten²⁾, aber es ist doch für alle Fälle charakteristisch, dass das von einer Verbindung aufgenommene Chlor unter den drei Halogenen den kleinsten und Jod den grössten Raum einnimmt, oder nach anderer Auffassung, dass Chlor die stärkste und Jod die geringste Contraction hervorruft. Die grosse Reihe jener organischen Haloidverbindungen bestätigt demnach die Behauptung, dass durch den Verwandtschaftsgrad der in eine Verbindung eintretenden Elemente die Stärke der erfolgenden Contraction oder die Grösse des resultirenden Volums bestimmt wird.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 96, 153.

²⁾ Unter anderen Lossen, Ann. Chem. Pharm. 214, 81.

157. F. Urech: Bestimmungen des Einflusses von Temperatur und Concentration der Salzsäure auf die Inversionsgeschwindigkeit der Saccharose.

(Eingegangen am 28. März.)

In einer Besprechung meiner bisherigen diesbezüglichen Bestimmungen leitet R. B. Warder (Scientific proc. Ohio meehan. Inst. I, 4, p. 167) aus Gesetzen der Massenwirkung die Gleichung ab, mittelst der man aus in nicht je gleich grossen Zeitintervallen angestellten Bestimmungen die Geschwindigkeitsconstanten berechnen kann, welche dann weiter den Gleichungen für Berechnung der Temperatur- und Concentrationscoefficienten zu Grunde gelegt werden; es ist dabei die berechnete Voraussetzung gemacht, dass in einer Inversionsmischung für sich betrachtet die Saccharose allein die wirksame Masse ist, was sich für Concentrationen und Temperaturen, wie sie in den meisten meiner Serien angewendet werden, auch bestätigt.

Wenn u_0 die anfängliche Saccharosemenge bedeutet,

u die nach einem in Minuten angegebenen Zeitintervall noch vorhandene,

so ist nach den Gesetzen der Massenwirkung, wenn nur die Saccharose als chemisch wirksame Variable und das Wasser seines grossen Ueberschusses wegen als constant zu betrachten ist:

$$-\frac{du}{dt} = au$$

worin a die Geschwindigkeitsconstante bezeichnet, durch Integration erhält man

$$-\log \text{nat. } u = at + C = at + \log \text{nat. } u_0,$$

daraus

$$a = \frac{\log \frac{u_0}{u}}{(\log 2.7182) \cdot t}$$

und schliesslich, wenn $u_0 = 100$ gesetzt wird,

$$a = \text{numerus von } [\log (2 - \log u) - (1.63774 + \log t)].$$

Ich will hier als Beispiel eine kürzere Serie meiner vorigen Publication (diese Berichte XV, 2457) wählen, um eine Uebersicht der aus jeder Einzelbestimmung nach obiger Formel berechneten Werthe von a zu geben:

Serie 3.

Minuten	restirende Saccharose in pCt.	a	Minuten	restirende Saccharose in pCt.	a
5'	91.42	0.01791	30'	60.90	0.01653
10'	83.88	0.01758	40'	51.39	0.01644
20'	70.78	0.01728	50'	42.60	0.01707
25'	64.82	0.01730			Mittel 0.01719

In einer weiter unten folgenden Tabelle sind die mittleren Werthe der Constante a für verschiedene Temperaturen und verschiedene Säureconcentrationen enthalten, immer für polarimetrische Normalzuckerlösung geltend, 16.35 g Saccharose auf circa 90 g Wasser entsprechend, während die Salzsäuremengen meistens ganzzahligen Multiplen von $\frac{1}{6}$ Molekül Salzsäure nahezu entsprechen.

Da die Zunahme der Geschwindigkeitsconstante a weder der Temperatur noch der Säureconcentration einfach proportional ist, so habe ich zur Berechnung der Coëfficienten, nach welchen

erstens die a mit der Temperatur zunehmen für eine bestimmte Concentration der Säure,

zweitens die a zunehmen mit der Säureconcentration für eine bestimmte Temperatur,

drei Gleichungen aufgestellt von der allgemeinsten Schreibweise und Gestalt

$$\begin{aligned} a_i &= xn_i + yn_i^2 + zn_i^3 \\ a_{ii} &= xn_{ii} + yn_{ii}^2 + zn_{ii}^3 \\ a_{iii} &= xn_{iii} + yn_{iii}^2 + zn_{iii}^3. \end{aligned}$$

Für a_i, a_{ii}, a_{iii} wurden nun erstens die Geschwindigkeitsconstanten bei 10°, 20° und 40° C. für eine einfache Chlorwasserstoffmenge (2.87 g) eingesetzt und die Coëfficienten x, y, z berechnet, dann ebenso für eine zweifache Chlorwasserstoffmenge und noch für eine vierfache, so wurden für jede der drei bezüglichen Säureconcentrationen je drei Temperaturcoëfficienten erhalten.

Zur Berechnung von Concentrationcoëfficienten für je 3 Temperaturen wurden zweitens für a_i, a_{ii}, a_{iii} die Geschwindigkeitsconstanten bei 10° C. für ein-, zwei- und vierfache Säureconcentration, dann die bei 20° und die bei 40° eingesetzt und jedesmal die 3 Coëfficienten ausgerechnet.

Mittelst der Temperaturcoëfficienten liessen sich nun weiter durch Einsetzen in die allgemeine Gleichung

$$a = xT + yT^2 + zT^3$$

die Geschwindigkeitsconstanten a für jede beliebige benachbarte Temperatur für die drei angegebenen Concentrationen berechnen. Mit Benutzung der Säureconcentrationcoëfficienten hingegen liessen sich durch Einsetzen in die allgemeine Gleichung

$$a = Xm + Ym^2 + Zm^3$$

die Geschwindigkeitsconstanten für jede benachbarte Säureconcentration für die 3 angegebenen Temperaturen berechnen. Um nun weiter zur Berechnung der Geschwindigkeitsconstanten für jede beliebige Temperatur und Säureconcentration innerhalb und benachbart der in der Tabelle enthaltenen Grenzfälle die erforderlichen Coëfficienten zu erhalten, liessen sich sowohl obige Temperatur- als auch die Säure-

concentrationscoefficienten benutzen. Das hierfür angewandte algebraische Verfahren war analog dem soeben beschriebenen, so dass ich mich hier der Kürze wegen auf die Angabe beschränken kann, dass man bei Benutzung der Temperatureoefficienten Coefficienten α , β , γ erhält, mittelst deren man diejenigen Coefficienten berechnet, welche zur Berechnung von Coefficienten x_m , y_m , z_m für die beliebigen Säureconcentrationen dienen, mit diesen Coefficienten erhält man dann schliesslich die Geschwindigkeitsconstante a_m für die beliebige Temperatur mittelst der Gleichung:

$$a_m = \begin{cases} (\alpha_1 m + \beta_1 m^2 + \gamma_1 m^3)T \\ + (\alpha_2 m + \beta_2 m^2 + \gamma_2 m^3)T^2 \\ + (\alpha_3 m + \beta_3 m^2 + \gamma_3 m^3)T^3 \end{cases} = x_m T + y_m T^2 + z_m T^3.$$

Von den Säureconcentrationscoefficienten ausgehend, statt wie soeben von den Temperatureoefficienten, erhält man Coefficienten A , B , C , mittelst deren man diejenigen Coefficienten berechnet, welche zur Berechnung von Coefficienten X_T , Y_T , Z_T für die beliebigen Temperaturen dienen, mit diesen Coefficienten erhält man dann a_m für die beliebige Concentration m durch Substitution in die Gleichung

$$a_m = \begin{cases} (A_1 T + B_1 T^2 + C_1 T^3)m \\ + (A_2 T + B_2 T^2 + C_2 T^3)m^2 \\ + (A_3 T + B_3 T^2 + C_3 T^3)m^3 \end{cases} = X_T m + Y_T m^2 + Z_T m^3.$$

Nach Einsetzung der Coefficienten sind mit einer dieser beiden Gleichungen die in der folgenden Tabelle unter »berechnet« stehenden Werthe a_m berechnet worden, während unter »gefunden« die aus polarimetrischen Bestimmungen direkt abgeleiteten Geschwindigkeitsconstanten enthalten sind, für diejenigen der letzteren, welche zur Berechnung der Coefficienten dienten, sind unter »berechnet« keine Werthe eingesetzt, da sie identisch sind.

Siehe nachstehende Tabelle S. 765.

Die Unterschiede zwischen berechneten und gefundenen Werthen sind nicht unerheblich und die Fehler haben hauptsächlich in den thermostatischen Vorrichtungen ihre Ursache. Bei Neubestimmungen mit vollkommeneren Versuchsanordnungen werden sich besonders von den Werthen a für höhere Temperatur und stärkere Concentration einige etwas anders ergeben. Für solche Neubestimmungen können aber vorliegende Werthe zur Orientirung dienen.

Aus Bestimmungen mit anderem als dem polarimetrisch normalen Mischungsverhältniss von Saccharose und Wasser zog ich in früheren Abhandlungen (diese Berichte XV, 2130) Schlussfolgerungen, die sich auf die bei den Dimensionen des Apparates, wie ich erst später er-

Menge HCl mg	Verhältniss	Temperatur	^a Gefunden	^a Berechnet	Menge HCl mg	Verhältniss	Temperatur	^a Gefunden	^a Berechnet
0.1435	1 ₂	10°	0.000031	0.000028	6.88	24	24.8°	0.037	0.034
—	—	40°	0.002	0.0022	7.61	30	10°	0.007	0.0071
0.287	1	10°	0.000063	—	—	—	30°	0.09	0.102
—	—	20°	0.0002	—	11.48	40	1°	0.00269	0.0021
—	—	30°	0.0010	0.0014	—	—	10°	0.014	—
—	—	40°	0.005	—	—	—	16°	0.0252	0.0316
2.87	10	1°	0.000195	0.000188	—	—	20°	0.075	—
—	—	10°	0.0009	—	—	—	30°	0.280	0.248
—	—	12°	0.00108	—	—	—	40°	0.630	—
—	—	20°	0.0045	—	14.925	52	16°	0.070	—
—	—	30°	0.019	0.0202	17.22	60	1°	0.0075	0.0065
—	—	40°	0.060	—	—	—	10°	0.0355	—
3.731	13	40°	0.0708	—	22.967	80	1°	0.015	0.0145
5.74	20	1°	0.0006	0.000599	—	—	10°	0.08	0.0874
—	—	10°	0.0030	—	—	—	—	—	—
—	—	12°	0.00355	0.00348	—	—	—	—	—
—	—	20°	0.0125	—	—	—	—	—	—
—	—	30°	0.04	0.039	—	—	—	—	—
—	—	40°	0.143	—	—	—	—	—	—

kannte, nicht scharf genug zu fixirenden Werthe für die Grenzdauer, d. i. die nöthige Zeit für die Inversion, stützten. Bei Anwendung gleich grosser Volumina gleich concentrirter Salzsäure auf ein-, zwei-, dreifache polarimetrisch normale Gewichtsmenge Saccharose glaubte ich sehr grosse Unterschiede in der Grenzdauer beobachtet zu haben. Die für jene Bestimmungen und für neuere gefundenen mittleren Geschwindigkeitsconstanten zeigten aber geringe Unterschiede in ihren numerischen Werthen.

Auch wenn eine polarimetrisch normale Gewichtsmenge Saccharose in schon invertirter, saurer, polarimetrisch normaler Zuckerlösung schnell gelöst wurde, ergab sich die mittlere Geschwindigkeitsconstante α nahezu gleich gross wie bei Anwendung reiner Säurelösung und sogar für eine dritte darin aufgelöste normalprocentige Gewichtsmenge Saccharose. Es ist fast auffällig, dass gleich grosse Saccharosemengen von unter sich mehrfach verschieden grossen Mengen Salzsäure ein und derselben Concentration sozusagen gleich schnell invertirt sind bei gleicher Temperatur. Es wäre zu untersuchen, ob auch das elektrische Leitungsvermögen solcher Inversionsmischungen gleich ist. Bei der Inversion wirkt die Quantität wasserhaltiger Salzsäure nicht so wie bei chemischen Reaktionen, sondern es wirkt ihre Qualität oder Acidität, die je nach dem Wassergehalt sich ändert und so mit verschiedenen Säuren verglichen werden kann. Aus Bestimmungen über die Unterschiede der Wirkung verschieden stark concentrirter Salzsäure auf α glaube ich schliessen zu können, dass sich die Aenderung von α in gesetzmässigen Zusammenhang mit der Verdünnungswärme betreffender concentrirter Säure beziehungsweise mit der durch die Wärmetönung messbaren noch disponiblen Energie bringen lässt. Diese Wärmeentwicklung ist zwar für stark concentrirte Salzsäure nur einfach umgekehrt proportional der Anzahl Wassermoleküle, in welchen Salzsäure vor dem Verdünnen mit Wasser schon gelöst ist, während ich aus vorläufigen Bestimmungen auf ein stärkeres Wachsen von α als nur einfach umgekehrt proportional dem Wassergehalt schliessen müsste.

Stuttgart. Chem. Laborat. d. techn. Hochsch., 25. März 1883.

158. Aug. Bernthsen: Ueber die Bildung von Nitrilbasen aus organischen Säuren und Aminen.

[Vorläufige Mittheilung.]

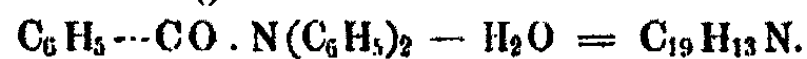
[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium von A. Bernthsen, Heidelberg.]

(Eingegangen am 29. März.)

Vor kurzem¹⁾ habe ich über eine eigenthümliche Base berichtet, welche ich schon früher²⁾ als Spaltungsprodukt des Benzenylisodiphenylamidins, $C_6H_5 \text{---} C \begin{matrix} \nearrow NH \\ \searrow N(C_6H_5)_2 \end{matrix}$, beobachtet hatte, und welche

ich nunmehr auch aus dem Benzoyldiphenylamin, $C_6H_5 \text{---} C \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow N(C_6H_5)_2 \end{matrix}$

durch Wasserentziehung mittelst Chlorzink darstellen konnte:



Die Verfolgung dieser Reaktion musste naturgemäss zu der interessanten Frage führen, ob die Bildung dieser Nitrilbase auch direkt aus Benzoësäure und Diphenylamin nach der Gleichung:



vor sich gehen könne. Es wurde bereits in meiner vorigen Mittheilung auf die Möglichkeit einer solchen Reaktion hingewiesen.

Die aufgeworfene Frage kann, wie meine gemeinsam mit Hrn. Dr. Fritz Bender angestellten Versuche ergeben haben, für die besprochene Base in der That bejaht werden.

Erhitzt man ein Gemisch gleich vieler Moleküle Benzoësäure und Diphenylamin mit der geeigneten Menge Chlorzink auf höhere Temperaturen, so erhält man je nach den Versuchsbedingungen mehr oder minder beträchtliche, bis zu etwa 48 pCt. der Theorie betragende Mengen einer Base, die sich leicht rein darstellen lässt, und deren Eigenschaften keinen Zweifel übrig lassen, dass sie mit der früher beschriebenen Base $C_{19}H_{13}N$ identisch ist. Die Leichtigkeit ihrer Bildung gestattete uns die mühelose Darstellung grösserer Mengen.

Diese Bildung einer Nitrilbase aus organischen Säuren und Aminen ist, wie vorauszusehen war, keineswegs auf Benzoësäure und Diphenylamin beschränkt, sondern offenbar eine allgemeinere Reaktion. Es konnte bereits festgestellt werden, dass auch ein Gemisch von Ameisensäure und Diphenylamin, sowie fertig gebildetes Formyldiphenylamin, $HCO \cdot N(C_6H_5)_2$, beim Erhitzen mit Chlorzink — leider in nur geringer Menge — eine Base geben, welche durch einen äusserst brennenden Geschmack ausgezeichnet ist. Sie bildet

¹⁾ Diese Berichte XV, 3011.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 192, 19.

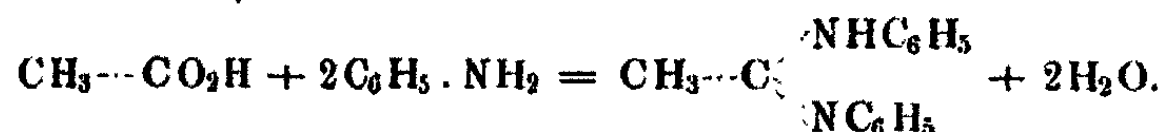
ein leicht lösliches salzsaures Salz und ein gelbgrünes Platinsalz, und wird aus der Lösung des erstoren durch Ammoniak als weisses, krystallinisches Pulver abgeschieden. Vorläufige Analysen lassen darauf schliessen, dass sie der der Base $C_{19}H_{13}N$ analog zusammengesetzt ist und somit die Formel $C_{13}H_9N$ besitzt. Sie erscheint hiernach isomer mit Döbner's Phenylbenzocnitril (s. u.).

Die Einwirkung von Chlorzink auf ein Gemisch von Diphenylamin und einer dritten Säure, dem Eisessig, ist mittlerweile von O. Fischer¹⁾ — im Anschluss an seine mit Rudolph²⁾ ausgeführte Untersuchung des Flavanilins — studirt worden. Meiner schon ausgesprochenen Vermuthung gemäss hat sich für die hierbei entstehende Base die durch Dampfdichtebestimmung bestätigte Formel $C_{14}H_{11}N$ ergeben; sie ist daher gleich zusammengesetzt und voraussichtlich identisch mit der Base, welche ich früher aus Aethenylisodiphenylamidin, $CH_3 \cdots C \begin{matrix} \text{NH} \\ \diagup \\ \text{N}(C_6H_5)_2 \end{matrix}$, resp. gelegentlich der Darstellung des letzteren in geringen Mengen erhalten habe³⁾. Sie entspricht also bezüglich ihrer Bildungsweise ganz der Base $C_{19}H_{13}N$; wie weit die Analogie geht, kann natürlich erst durch das weitere Studium festgestellt werden, das mir Hr. O. Fischer freundlichst überlassen hat.

So sieht man sich also anscheinend einer ganzen Klasse neu darstellbarer mit den gewöhnlichen Säurenitrilen isomerer Verbindungen gegenüber, deren Zahl sich durch Untersuchung des Verhaltens mehrbasischer Säuren (wie Phtalsäure), und secundärer Basen, die Radikale der aliphatischen Reihe enthalten (z. B. Aethylanilin) wohl beträchtlich vermehren wird.

Tertiäre Basen verhalten sich nach den bis jetzt vorliegenden Untersuchungen gegen Säuren plus Chlorzink anders wie Diphenylamin.

Bezüglich der primären Basen ist bekannt, dass sie mit Säuren und einem wasserentziehenden Mittel (Chlorphosphor) behandelt, Amidine liefern, z. B.



So wie indess aus Benzoesäure und Anilin unter gewissen Bedingungen kein Amidin, sondern Diamidotriphenylcarbinol entsteht, ist es auch nicht unmöglich, dass unter wieder anderen Bedingungen (durch

¹⁾ Diese Berichte XVI, 74.

²⁾ Diese Berichte XV, 1505.

³⁾ Vergl. meine vorige Mittheilung; ferner Ann. Chem. Pharm. 192, 29.

Chlorzink, und Verwendung gleich vieler Moleküle Säure und Base, resp. präformirten Benzanilids) die Reaktion in ähnlicher Weise wie bei Benzoesäure plus Diphenylamin verlaufen und zu einer Nitrilbase (resp. Nitrilverbindung) führen wird. Man könnte dann die Bildung

des Döbner'schen Phenylbenzonnitrils¹⁾, $C_6H_5-C \begin{matrix} \nearrow C_6H_4 \\ \vdots \\ \searrow N \end{matrix}$, oder eines

Isomeren oder Polymeren desselben erwarten.

Beim Acetanilid ist ein solche Wasserabspaltung durch Chlorzink schon von Rudolph und Fischer²⁾ ausgeführt worden; in Folge der Gegenwart des Acetyls konnte sich in diesem Fall ein Chinolinkern constituiren, während aus Benzoesäure und Anilin, resp. Benzanilid voraussichtlich kein Chinolinderivat entstehen, die Reaktion also nicht in analoger Weise wie beim Acetanilid verlaufen kann.

Die obigen Ausführungen deuten kurz an, nach welchen Richtungen hin weitere Untersuchungen im Gange sind resp. angestellt werden sollen. Die Fragen nach der Constitution der entstehenden Nitrilbasen ist zunächst bei der leicht zugänglichen Verbindung $C_{19}H_{13}N$ von Hrn. Fritz Bender und mir in Angriff genommen worden.

159. Adolf Baeyer: Ueber das Nitrosooxindol und das Nitrosoindoxyl.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Lab. d. Akad. d. Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 31. März.)

Die Angaben, welche Herr Gabriel³⁾ in dem letzten Hefte der Berichte über die Synthese des Nitrosooxindols aus Isatin und Hydroxylamin gemacht hat, veranlassen mich zu der Mittheilung, dass ich dieselbe Beobachtung schon vor längerer Zeit gemacht und darauf hin mit den Herren Comstoch und Sapper und unter Zustimmung meines Freundes Victor Meyer eine Untersuchung über die Constitution des Nitrosooxindols und des isomeren Nitrosoindoxyls begonnen habe. Der Weg, welcher zu diesem Zwecke eingeschlagen worden, ist derselbe, welcher zu der Aufklärung der Natur des Isatins geführt hat⁴⁾, nämlich die Untersuchung der Aetherarten. Hierbei

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 206, 276.

²⁾ l. c.

³⁾ Diese Berichte XVI, 518.

⁴⁾ Baeyer und Oekonomides. Diese Berichte XV, 2093.

hat sich als wesentliches Resultat herausgestellt, dass die Aether des Nitrosooxindols bei der Reduktion und darauf folgenden Oxydation wieder Isatin liefern, während das zweifach äthylirte Nitrosoindoxyl bei derselben Behandlung zu einem Körper führt, der mit dem Aether des Isatins isomer ist und daher aller Wahrscheinlichkeit die Con-

stitution $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CO \cdot CO \\ \diagdown \\ N C_2H_5 \end{array}$ besitzt. Ich werde in kürzester Frist in

der Lage sein hierüber ausführlicher berichten zu können und beabsichtige nur durch diese vorläufige Notiz eine Collision mit den Arbeiten des Herrn Gabriel zu verhindern.

Referate.

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ueber das elektrische Leitungsvermögen einiger Cadmium- und Quecksilbersalze in wässrigen Lösungen von O. Grotrian (*Ann. Phys. Ch. N. F. XVIII, 177*). Verfasser sucht gewisse Anomalien in dem Leitungsvermögen und dem elektrolytischen Verhalten einiger Salze zu erklären, indem er sich auf die Hypothese stützt, dass die Moleküle derselben in der Lösung in Gruppen vereinigt sind. Des Näheren lässt sich die Abhandlung auszüglich nicht wiedergeben.

Horstmann.

Ueber die Zähigkeit von Salzlösungen von J. Wagner (*Ann. Phys. Ch. N. F. XVIII, 259*). Verfasser hat eine grosse Anzahl von Salzlösungen durch Transpirationsversuche bei verschiedener Verdünnung und verschiedenen Temperaturen auf ihre Zähigkeit untersucht, und dadurch das schon vorhandene Beobachtungsmaterial in dankenswerther Weise vervollständigt. Er findet jedoch keine allgemeineren Gesetzmässigkeiten, die ohne zahlreiche Ausnahmen bestehen. Er glaubt, dass die Dissociation der gelösten Salze vielfach etwa vorhandene Regelmässigkeiten stört, und untersucht deshalb speciell die Zähigkeit des Kupferchlorides, dessen Lösungen bekanntlich mit Temperatur und Verdünnung einen Farbenwechsel zeigen, der durch Aenderung des Krystallwassergehaltes erklärt wird.

Horstmann.

Destillation im Vacuum von A. Schuller (*Ann. Phys. Ch. N. F. XVIII, 317*). Verfasser vermag mittelst einer früher (*Ann. Phys. Ch. N. F. XIII, 528*) beschriebenen selbstthätigen Quecksilberluftpumpe ein sehr vollkommenes Vacuum herzustellen und für längere Zeit zu erhalten. In diesem Vacuum hat er jetzt verschiedene schwer flüchtige oder leicht zersetzliche Stoffe der Destillation unterworfen und die dabei auftretenden Erscheinungen studirt. Es zeigt sich u. A., dass durch die Destillation im Vacuum leicht vollständige Trennung verschieden flüchtiger Stoffe zu erreichen ist, so dass die Methode zur Reinigung dienen kann. — Von den untersuchten Elementen sind verhältnissmässig leicht sublimirbar Selen, Tellur, Cadmium, Zink, Magnesium,

Arsen und Antimon, während auffallender Weise die leicht schmelzbaren Metalle Wismuth, Blei und Zinn schwer sublimiren, letzteres noch nicht bei deutlicher Rothgluth. Die abweichende Erfahrung von Demarçay (*Compt. rend.* 95, 183) erklärt Verfasser durch Verunreinigungen jener Metalle, welche er durch fraktionirte Destillation entfernen konnte. — Manche der sublimirbaren Stoffe können bei stärkerem Erhitzen geschmolzen werden, ehe sie verdampfen. Dies erklärt sich vermuthlich durch die Druckdifferenz, die zur Fortführung des erzeugten Dampfes nöthig ist und die um so grösser wird, je rascher die Verdampfung erfolgt. — Talg, Wachs, Colophonium u. s. w. hat Verfasser ohne Zersetzung destilliren können.

Horstmann.

Zur Volumänderung der Metalle beim Schmelzen von K. Nies und A. Winkelmann (*Ann. Phys. Ch.* N. F. XXIII, 364). Die Verfasser beseitigen ein Missverständniss, nach welchem Angaben von Roberts und Wrightson gegen ihre eigene Beobachtungen (vgl. *diese Berichte* XIV, 1558) sprechen sollten. Jene Angaben enthalten das specifische Gewicht der Metalle nur für gewöhnliche Temperatur, nicht bei der Schmelzhitze.

Horstmann.

Zu K. Strecker's Abhandlungen: die specifische Wärme der gasförmigen zweiatomigen Verbindungen von Chlor, Brom, Jod u. s. w. von L. Boltzmann (*Ann. Phys. Ch.* N. F. XVIII, 309). Die kinetische Gastheorie lässt bekanntlich für das Verhältniss der specifischen Wärme mehratomiger Gase Werthe vorhersehen, die sehr unbefriedigend mit der Beobachtung stimmen, so lange man annimmt, dass die Atome innerhalb des Moleküls frei beweglich sind. Hr. Boltzmann denkt sich deshalb die Atome eines Moleküls in unveränderlicher Lage gegeneinander, was jedenfalls auch mit den Ansichten der Chemiker besser verträglich ist, als völlig freie Beweglichkeit. Die Moleküle können dann als starre Körper behandelt werden, und es ergeben sich drei verschiedene Werthe des Verhältnisses k der specifischen Wärmen. Wenn die Moleküle Kugelgestalt haben, ist $k = 1.67$, wenn sie die Gestalt von Rotationskörpern haben, $k = 1.4$, wenn sie endlich beliebige andere Gestalt besitzen, $k = 1.33$. Dabei ist vorausgesetzt, dass kein Energieverbrauch stattfindet, welcher nicht zur Vermehrung der Wärmebewegung dient. Verfasser weist nun darauf hin, dass durch die Beobachtungen Strecker's an zweiatomigen Gasen seine Rechnungen sich bestätigen, insofern die erhaltenen Zahlen sich merklich alle einem der berechneten Werthe für k nähern. Gasmoleküle mit drei und mehr Atomen scheinen sich indessen anders zu verhalten, vermuthlich weil der Zusammenhalt ihrer Atome mit steigender Temperatur gelockert wird. Verfasser deutet an, in welcher Richtung man durch Experimente weiteren Aufschluss erwarten darf.

Horstmann.

Untersuchungen über die Chromate von Berthelot (*Compt. rend.* 96, 399). Verfasser findet folgende Resultate calorimetrischer Messungen:

$(\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2, \text{aq})$	bei $11.6^\circ = -17.02$ Cal.
$(\text{Cr}_2\text{O}_7(\text{NH}_4)_2, \text{aq})$	» $13^\circ = -12.44$ »
$(\text{CrO}_2\text{Cl}_2, \text{aq})$	» $8^\circ = +16.67$ »
$(\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2 \text{ aq}, 2\text{KOH aq})$	» $12^\circ = +17.02$ »

Mehr Alkali vergrössert diese Wärmemenge nur wenig.

$(\text{Cr}_2\text{O}_7(\text{NH}_4)_2 \text{ aq}, 2\text{NH}_3 \text{ aq})$ bei $= +20.4$ Cal.

Nach diesen und andern bekannten Daten wird die Chromsäure mit der Schwefelsäure und andern Säuren verglichen. Es zeigt sich, dass die Chromsäure aus dem normalen Chromat durch Schwefelsäure, durch Salpetersäure, Chlorwasserstoff und selbst durch Essigsäure unter Wärmeentwicklung verdrängt wird, wenn sich Parachromat bilden kann. Aus den Wärmemengen, die man beobachtet, wenn normales Chromat in wässriger Lösung mit den genannten Säuren zusammen gebracht wird, schliesst Berthelot, dass wirklich vollständige Verdrängung und Bildung von Parachromat stattfindet. Kohlensäure, auf normales Chromat einwirkend, veranlasst eine geringe Wärmeabsorption, welche eine nur partielle Verdrängung der Chromsäure andeutet. (Zu denselben Resultaten bezüglich des Verhaltens von normalem Chromat gegen die genannten Säuren kam schon Settegast (*Ann. Phys. Ch.* N. F. VII, 259) durch spectralanalytische Messungen. Auch er erklärt dieselben durch die vermuthliche Bildung von Parachromat.)

Horstmann.

Ueber die specifische Wärme des Wassers von F. Neesen (*Ann. Phys. Ch.* N. F. XVIII, 369). Die specifische Wärme des Wassers bei verschiedenen Temperaturen, die doch zur Definition der Einheit der Wärmemengen benutzt wird, ist leider nur sehr unsicher bekannt. Während man früher annahm, dass dieselbe mit steigender Temperatur von 0° ab stetig zunehme, haben neuere Versuche wahrscheinlich gemacht, dass sie anfänglich abnimmt, bis zwischen 20° und 30° (des Luftthermometers) ein Minimum erreicht wird. Die Versuche des Verfassers, die mit dem Eiskalorimeter angestellt sind, bestätigen dieses Resultat im Allgemeinen. Dieselben werden jedoch nur als orientirende bezeichnet.

Horstmann.

Ueber die Dissociation des Wasserstoffmoleküls und das elektrische Leuchten der Gase von C. Wiedemann (*Ann. Phys. Ch.* N. F. XVIII, 509). Verfasser ist der Ansicht, dass das Linienspectrum der Gase dann erscheint, wenn die Moleküle derselben in einzelne Atome aufgelöst sind, während das sog. Bandenspectrum bei niedrigerer Temperatur von den Molekülen selbst ausgeht. Er hat versucht, die Energiemenge zu messen, welche durch elektrische Ent-

ladung einem Gase zugeführt werden muss, um die Umwandlung des Spectrums und also die vermuthliche Dissociation hervorzubringen. Es fand sich für 1 g Wasserstoff 128000 Grammcalthorien. Im Stickstoff scheint die Dissociationsarbeit noch beträchtlicher zu sein. An diese und andere Resultate früherer Arbeiten (*Ann. Phys. Ch. N. F.* V, 511 und X, 233 und 253) wird in der vorliegenden Notiz erinnert mit Bezug auf ähnliche Ansichten Anderer. Vergl. namentlich J. Thomsen, *Thermochem. Untersuchungen*, Bd. II, p. 302.

Horstmann.

Ueber die Bildungswärme der Chromsäure von Berthelot (*Compt. rend.* 96, 536). Die mitgetheilten calorimetrischen Beobachtungen über die Bildungswärme der Chromate und der Chromsäure sind wesentlich alle bereits von J. Thomsen ausgeführt worden. Berthelot erhält, wie gewöhnlich, etwas abweichende Zahlen und sucht die Unterschiede zu seinen Gunsten zu erklären. Man wird abwarten müssen, bis sich Thomsen über den Gegenstand äussert oder — schweigt.

Horstmann.

Ueber Vorlesungsversuche von A. P. N. Franchimont (*Rec. trav. chim.* 1, 275—281). Verfasser zeigt, wie man durch eine Reihe meist bekannter Vorlesungsversuche in kurzer Zeit einige Fundamentalsätze der Chemie demonstrieren kann: diese Versuche betreffen hauptsächlich die Volumenveränderungen, welche eintreten, wenn man durch gewisse Gase (Grubengas, Kohlenoxyd, Kohlensäure) den elektrischen Funkenstrom und zwar eventuell bei Gegenwart von Chlor, Wasserstoff, Kohle gehen lässt. Bezüglich eines der Versuche, welcher die Umwandlung eines Gemisches von 1 Volumen Grubengas und 2 Volumen Chlor in 4 Volumen Salzsäure betrifft, wird u. A. bemerkt, dass man ihn in einem Hofmann'schen Vorlesungsdiometer ausführen kann, wenn man das Quecksilber nach Einführung des Methans und vor Einführung des Chlors mit einer dünnen Schicht (1—2 Tropfen) concentrirter Schwefelsäure bedeckt. — Unter den volumetrischen Versuchen mit Cyangas wird neben der Umwandlung in das doppelte Volumen an Stickstoff (durch den Funken) oder an Kohlensäure (durch Sauerstoff) die Ueberführung in das doppelte Volumen Ammoniak beschrieben: man misst zunächst das in dem geschlossenen Schenkel eines U-Rohrs über Quecksilber befindliche Gas bei 100°, lässt nach dem Erkalten $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{20}$ Volumen concentrirter Salzsäure aufsteigen, führt nach 4 Stunden ein tüchtiges Stück Kalihydrat ein und erhitzt wieder auf 100°: es ist vortheilhaft, vor der Ablesung noch einmal erkalten zu lassen und wieder zu erwärmen, weil sonst stets Salmiak an den Wandungen sitzen bleibt.

Gabriel.

Ein neuer Apparat zur Dampfdichte-Bestimmung von D. Mendelejew. Vorl. Mittheil. (*Protok. d. russ. phys.-chem. Ges.* 1883, 60). Die zu untersuchende Verbindung wird in einem Röhrchen in den

oberen Theil des Messrohres gebracht, das mittelst Glässtöpsel und Quecksilber geschlossen wird. Der untere Theil des Messrohres steht mit einem Barometer oder Manometer oder endlich mit einem graduirten Rohre, das eine bestimmte Menge Wasserstoff enthält, in Verbindung.

Jawein.

Ein Apparat zur continuirlichen Extraktion von Wyndham, R. Dunstan und F. W. Short (*The Pharmac. J.* 1883, 663—665). Die Verfasser beschreiben eine Modifikation des Extraktionsapparates von Tollens (*Fres. Zeitschr.* 17, 320) darin bestehend, dass die innere Röhre unten ausgezogen und mit einem Baumwollenpfropf verschlossen ist und in ihrer Stellung dadurch festgehalten wird, dass man die äussere unten mittelst einer Zange etwas breitdrückt und verengert.

Schertel.

Ueber die Grenze der Verdrängbarkeit der Metalle von N. Beketow (*Protok. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1883, 56). Zur experimentellen Entscheidung der Frage, ob beim Verdrängen des Metalles durch ein anderes eine Grenze eintritt, wenn eine bestimmte Menge des Salzes des verdrängenden Metalles schon entstanden ist, liess Verfasser metallisches Zink auf Lösungen eines Gemisches von 10, 50 und 100 Theilen schwefelsauren Zinkes mit 1 Theil schwefelsaurem Cadmium einwirken, wodurch er zugleich die Schwierigkeit, sehr geringe Cadmium-Mengen vom Zink trennen zu müssen, ganz umging. In allen Fällen umhüllten sich die in die Lösung geworfenen Zinkstückchen sofort mit einem metallischen Niederschlage, was besonders deutlich unter dem Mikroskope bei schwacher Vergrösserung beobachtet werden konnte. Dasselbe Resultat gaben auch Kupferlösungen, die mit einem grossen Ueberschuss des Zinksalzes verdünnt worden waren. Wurde eine solche Lösung selbst nur einige Minuten lang mit einem Stückchen Zink geschüttelt, so konnte in derselben schon keine Spur von Kupfer mehr entdeckt werden. Mit den Metallen der Eisengruppe ging die Reaktion nicht so deutlich vor sich. Wenn aus diesen vorläufigen Versuchen auch nicht geschlossen werden kann, dass bei der Ersetzung von Metallen eine Grenze eintritt, so weisen dieselben jedenfalls darauf hin, dass auf nassem Wege und bei gewöhnlicher Temperatur die Ersetzung hauptsächlich dem Gesetz der Maximalarbeit unterworfen ist.

Jawein.

Ueber das Atomgewicht des Lanthans von P. T. Clève (*Bull. soc. chim.* 89, 151—155). Um die Frage zu entscheiden, ob (dem Atomgewicht nach) zwischen dem Lanthan und dem Didym ein neues Element liege (vgl. Brauner, *diese Berichte* XV, 2231 und Clève, *ibid.* 1750), hat Verfasser grössere Mengen einer Mischung beider Metalle mit verdünntem Ammoniak fraktionirt gefällt. Die letzte, siebente Fraktion war fast reines Lanthan, gab eine farblose Lösung.

welche indess im Spectroskop die Didymlinien zeigte, und wurde in das Sulfat verwandelt. Durch fraktionirte Krystallation liessen sich aus letzterem völlig didymfreie Anschüsse erhalten; da dieselben bei weiterer fraktionirter Krystallisation übereinstimmenden Gehalt an Lanthanoxyd (57.00—57.458) zeigten, so ist Lanthanoxyd keine Mischung, sondern einheitlich, und das Atomgewicht des Lanthans ist = 138.22. — Auch in der sechsten Fraktion, welche mehr Didym neben dem Lanthan enthielt, konnte kein zwischen beiden Metallen liegendes neues Element durch weitere Fraktionirung erkannt werden.

Gabriel.

Spectraluntersuchungen über das Skandium, Ytterbium, Erbium und Thulium von Th. Thalen (*Journ. de Phys.* 1883, p. 35). Die Emmissionsspectren des Skandiums, Ytterbiums und Erbiums wurden mittelst eines Ruhmkorffs, dessen Funken durch Einschaltung von 2 Leydener Flaschen verstärkt war, indem die Elektroden mit einer Lösung der Chlorüre der Metalle getränkt waren, erhalten. Das bemerkenswertheste dieser Spectren ist das des Skandiums. Es zeigt eine grosse Anzahl Linien: mittlerer Intensität im Orange und Indigo, während im gelben, grünen und blauen Theil eine Anzahl sehr feiner, aber glänzender Linien vorhanden sind, die mehrere besondere Gruppen bilden. In einer Reihe von Tabellen sind die Wellenlängen und die Intensität verschiedener Linien der drei Metalle angegeben. Für das Thulium hat Thalen das Absorptions- und Emmissionsspectrum studirt. Das Absorptionspectrum wurde untersucht mit 2 Lösungen der Nitate, deren eine reich an Erbium, die andere fast farblos und reich an Thulium war. Zwei Absorptionsbänder zeichnen sich in dem Spectrum des Thuliums durch ihre Breite und Intensität aus, während sie ganz schwach in dem des Erbiums sind. Das dunklere findet sich zwischen den Fraunhofer'schen Linien B und C (die Mitte etwa bei $\lambda = 6840$), die andere im Blau ($\lambda = 4650$). Im Emmissionsspectrum, für welches wieder die Lösungen der Nitate angewendet wurden, finden sich ebenfalls zwei Bänder, von welchen das eine breite und sehr glänzende mit dem dunkelsten der Absorptionsbänder übereinstimmt. Das andere liegt im Blau ($\lambda = 4760$) und fehlt im Absorptionsspectrum. Andererseits sieht man keine Spur von dem glänzenden Spectrum, was dem oben erwähnten dunklen ($\lambda = 4550$) entspräche, während dasselbe in dem Erbiemspectrum hell auftritt. Es ist demnach zweifelhaft, dass das Absorptionsband $\lambda = 4650$ dem Thulium wirklich angehört. In einer Tabelle sind die Wellenlängen der wichtigsten Linien des Emmissionsspectrums des Thuliums (welche sich bei Anwendung des Chlorürs ergaben) zusammengestellt. (Siehe auch *diese Berichte* XV, 1280. Ueber das Spectrum des Terbiums von H. E. Roscoe und A. Schuster.)

Wm.

Ueber die specifischen Gewichte der Lösungen von Ammoniak und kohlenurem Ammoniak von G. Lunge (*Chem. Ind.* 1883, pag. 2). Mit Rücksicht auf die Abweichungen in den Tabellen über die specifischen Gewichte von Ammoniak hat Hr. Lunge durch Hrn. Smith genaue Versuche über diesen Gegenstand anstellen lassen.

In der folgenden kleinen Tabelle sind die für Ammoniaklösung erhaltene Resultate dieser Versuche neben den von anderen Forschern mitgetheilten Zahlen angeführt:

Specifisches Gewicht bei 14°C.	Procente NH ₃ Smith	Procente NH ₃ Carius	Procente NH ₃ Wachsmuth	Procente NH ₃ Otto	Procente NH ₃ Ure	Procente NH ₃ Dalton	Procente NH ₃ Davy
0.8933	31.0	31.8	29.9	—	27.8	24.0	27.6
0.9116	23.8	24.6	23.8	—	23.4	19.5	23.6
0.9246	20.4	20.2	19.7	—	19.4	16.4	19.8
0.9400	15.6	15.4	15.0	—	14.7	12.9	15.5
0.9586	11.7	11.7	11.3	11.5	11.3	10.2	11.8
0.9780	5.1	5.2	4.9	5.2	5.0	4.5	—

Die Tabellen von HHrn. Ure, Dalton und Davy sind hienach unrichtig. — Hr. Lunge empfiehlt die alleinige Anwendung der Tabelle von Hrn. Carius, welche der Wahrheit am nächsten komme. — Ueber die specifischen Gewichte und den Procentgehalt der Lösungen von kohlenurem Ammoniak war noch keine Angabe vorhanden. Die folgenden Zahlen sind nach den Versuchen von Hrn. Smith zusammengestellt. Der Faktor in der vierten Spalte ist aus dem Expansions-Coëfficienten berechnet und zeigt, um wie viel man für 1° C. das specifische Gewicht vergrössern oder verkleinern muss. Das angewendete Salz zeigte einen Gehalt von 31.3 pCt. NH₃ 56.6 pCt. CO₂ und 12 pCt. H₂O. Es kommt also der Zusammensetzung (H. NH₄ CO₃ + NH₄ CO₂ NH₂) sehr nahe.

Grade Twadde	Specificisches Gewicht bei 12° C.	Procento kohlensauren Ammons	Veränderungen des specificischen Gewichts für + 1° C.	Grade Twadde	Specificisches Gewicht bei 15° C.	Procento kohlensauren Ammons	Veränderungen des specificischen Gewichts für + 1° C.
1	1.005	1.66	0.0002	16	1.080	23.78	0.0006
2	1.010	3.18	0.0002	17	1.085	25.31	0.0006
3	1.015	4.66	0.0003	18	1.090	26.82	0.0007
4	1.020	6.04	-0.0003	19	1.095	28.33	0.0007
5	1.025	7.49	0.0003	20	1.100	29.93	0.0007
6	1.030	8.93	0.0004	21	1.105	31.77	0.0007
7	1.035	10.35	0.0004	22	1.110	33.45	0.0007
8	1.040	11.86	0.0004	23	1.115	35.08	0.0007
9	1.045	13.36	0.0005	24	1.120	36.88	0.0007
10	1.050	14.83	0.0005	25	1.125	38.71	0.0007
11	1.055	16.16	0.0005	26	1.130	40.34	0.0007
12	1.060	17.70	0.0005	27	1.135	42.20	0.0007
13	1.065	19.18	0.0005	28	1.140	44.29	0.0007
14	1.070	20.70	0.0005	—	1.144	44.90	0.0007
15	1.075	22.25	0.0006				

Ueber zusammengesetzte anorganische Säuren von Wolcott Gibbs (*Americ. Chem. J.* 4, 377—380. — Siehe diese Berichte XV, 352). Fortgesetzte Untersuchungen haben gezeigt, dass Antimon und Vanadin, wahrscheinlich auch Niobium und Tantal, die Stelle des Phosphors und Arsens in den Verbindungen mit Molybdänsäure oder Wolframsäure einnehmen können. Statt der Oxyde R_2O_5 vermögen auch die Oxyde vom Typus R_2O_3 zusammengesetzte Säuren zu bilden, (z. B. $24MoO_3 \cdot 2P_2O_3 \cdot 5(NH_4)O_2 + 20aq$), welche durch Oxydation in Verbindungen der höheren Oxyde R_2O_5 übergehen. Selbst von der unterphosphorigen Säure ist eine Verbindung $24MoO_3 \cdot 6PO_2 \cdot 6(NH_4)_2O + 7aq$ dargestellt worden. Besonders schön krystallisiren die vanadio-molybdänsauren Salze. Verbindungen mit zwei verschiedenen Oxyden vom Typus R_2O_5 sind sehr zahlreich, ebenso solche, welche R_2O_5 nebst R_2O_3 in Verbindung mit Molybdänsäure oder Wolframsäure enthalten. Einer ganz anderen Reihe angehörig sind die vom Verfasser dargestellten Phosphovanadate, Arsenio- und Antimoniovanadate, die oftmals sehr schön krystallisiren. Verfasser fördert die Chemiker auf, sich an der Untersuchung dieses weiten Gebietes zu betheiligen.

Schertel.

Arsenfreie Salzsäure von R. Bensemann (*Repert. anal. Chem.* III. 34, 1823). Der Verfasser reinigt die im Handel vorkommende, meist arsenhaltige Salzsäure durch eine Verdünnung auf 1.12 sp. G. und Destillation mit etwas chlorsaurem Kali.

VIII.

Ueber die Einwirkung von Chlor auf Lösungen von Natriumcarbonat von Wyndham R. Dunstan und F. Ransom (*The Pharm. J.* 1880, 668). Zuerst verursacht Chlor die Bildung von Natriumhypochlorit, Chlornatrium und Natriumbicarbonat; weitere Mengen Chlors greifen zunächst nicht das Bicarbonat an, sondern zersetzen das Hypochlorit nach der Gleichung $NaClO + Cl_2 + H_2O = 2HClO + NaCl$. Erst nach diesem Vorgange beginnt bei weiterem Durchleiten von Chlorgas die Entwicklung von Kohlensäure, indem nun auch das doppelt kohlensaure Salz angegriffen wird unter Bildung von Chlornatrium und unterchloriger Säure.

Schertel.

Ueber einige Verbindungen des Mangansulfits mit Alkalisulfiten von A. Gorgeu (*Compt. rend.* 96, 376). Durch Auflösen von schwefligsaurem Mangan in mit schwefliger Säure gesättigter Alkalisulfidlösung und Verdunstenlassen der Lösung hat Verfasser die folgenden Doppelsalze dargestellt: 1) $K_2SO_3 + MnSO_3$, hexagonale Tafeln, die mit kaltem Wasser ohne Zersetzung zu erweichen lassen; 2) $K_2SO_3 + 2MnSO_3$, krystallisirt aus der Mutterlauge des vorhergehenden Salzes in sechsseitigen Prismen; 3) $(NH_4)_2SO_3 + MnSO_3$ bildet sechsseitige, glänzende Tafeln, die erst oberhalb 180° sich zersetzen; 4) $Na_2SO_3 + MnSO_3 + H_2O$ scheidet sich beim Eintragen

einer 20procentigen Manganchlorürlösung in eine auf 80° erhitzte, concentrirte Natriumsulfatlösung, welche etwas Bisulfat enthält, bis der entstehende Niederschlag nur schwer sich löst, und längeres Heisshalten der Flüssigkeit in monosymmetrischen Prismen aus, die heiss filtrirt und getrocknet werden müssen, weil sie durch kaltes Wasser leicht zu Mangansulfat zersetzt werden. Bei Anwendung einer etwas verdünnteren Natriumsulfatlösung entsteht das durch kaltes Wasser wenig zersetzbare Doppelsalz $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\text{MnSO}_4$.

Pinner.

Untersuchungen über die Aluminate und basischen Haloidsalze des Baryums sowie Notizen über Baryhydrat und die Haloidsalze des Baryums von Ernst Beckmann (*Journ. pr. Chem.* [2] 26, 335—422 und 474—503; 27, 127—152). Die hauptsächlichsten Thatsachen aus dieser eingehenden Untersuchung finden sich bereits in einer vorläufigen Mittheilung (*diese Berichte* XIV, 2151—2158) niedergelegt und kann daher im Folgenden nur eine Ergänzung gegeben werden. Den Angaben Vauquelins (*Ann. de Chim.* 29, 270) entgegen bildet sich bei Einwirkung von Barytwasser auf frischbereitetes Thonerdehydrat zunächst nur lösliches Baryumaluminat, annähernd $\text{Al}_2\text{O}_3\text{BaO} \cdot \text{aq}$, aus welchem nach längerem Kochen mit überschüssiger Thonerde etwas unlösliches, barytärmeres Aluminat sich ausscheidet. Im Widerspruche mit demselben Autor wurde festgestellt, dass aus Chloraluminiumlösung durch Barytwasser immer fast reines Thonerdehydrat gefällt werde; jedes Molekül überschüssiger Baryt löst etwa 1 Molekül Aluminiumoxyd. Dieselbe lösliche Verbindung entsteht, wenn Aluminiumfolie mit Barytwasser in der Kälte behandelt wird; bei Siedehitze erhält man eine barytreichere Lösung und einen schwer löslichen Thonerdebaryt. Mit gleichem Resultate wird kaltes, beziehentlich heisses Wasser auf Aluminiumbaryum ein. — Die vom Verfasser als Thonerdedibaryt, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{BaO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, beschriebene, in messbaren asymmetrischen Krystallen erhaltene Verbindung wird von kaltem Wasser kaum gelöst, aber von 20—30 Theilen heissem; diese Lösung giebt erst Krystalle, wenn sie soweit eingekocht ist, dass 1 Theil Salz in 7 Theilen Wasser gelöst ist, und die Krystallbildung hört zugleich mit dem Erhitzen auf. Dieser letztere Umstand, sowie die Widerstandsfähigkeit des Thonerdedibarytes gegen die lösende Wirkung des Wassers lassen vermuthen, dass er in Lösung nicht präexistire, sondern unter Wasserabspaltung aus einer löslicheren Verbindung entstehe. Ganz entsprechend verhält sich Thonerdebaryt-Trichlorbaryum, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{BaO} \cdot 3\text{BaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. — Zahlreiche Bestimmungen des Wasserverlustes bei verschiedenen Temperaturen, welche der Verfasser in Tabellen zusammengestellt hat, zeigen, dass die drei verschiedenen Verbindungen des Aluminiumoxydes mit Baryt sich nicht von einem Thonerdehydrat, $\text{Al}_2(\text{OH})_6$, durch Austausch von je

2 H gegen Ba ableiten lassen, da die Menge des fester gebundenen Wassers vom Thonerde-monobaryt bis zum Thonerde-tribaryt sich steigert. — Das aus heissen Barytlösungen krystallisirte Barythydrat hat nach mehrfachen Versuchen des Verfassers die Zusammensetzung $BaO \cdot 9H_2O$ oder $Ba(OH_2) \cdot 8H_2O$, wovon 7 Moleküle bei Zimmertemperatur, das achte bei 75° entweicht. Das letzte Molekül entweicht erst bei andauerndem Glühen im Wasserstoffstrome. Trockene Kohlensäure wirkt noch nicht auf getrocknetes Barythydrat, sondern erst nahe beim Glühen. Die Verwandlung des Barytes in Baryumsuperoxyd erfolgt am raschesten bei Kirschrothgluth, und gelingt auch mit völlig wasserfreiem Baryt und trockener Luft.

Chlorbaryum giebt bei Zimmertemperatur über Schwefelsäure mehr als ein Molekül Wasser ab, der Rest entweicht im trockenen Luftstrome bei 75° ; Brombaryum giebt bei 75° nur ein Molekül Wasser ab; das zweite Molekül selbst bei 120° nur sehr langsam. Jodbaryum, $BaJ_2 \cdot 7H_2O$, hält in trockener Atmosphäre sein letztes Molekül Wasser noch bei 125° zurück und giebt es erst über 150° frei. Die Lösung des reinen Salzes reagirt neutral. Schortel.

Beiträge zur Kenntniss der Wolframverbindungen von G. von Knorre (*Journ. pr. Chem.* [2] 27, 49—98). Diese Untersuchung schliesst sich an die Arbeit von Philipp (*diese Berichte* XV, 499 ff.). — A. Wolframbronzen. Die Versuche zur Darstellung verschiedener Kaliumbronzen ergaben stets nur die eine schon von Laurent dargestellte Verbindung, für welche der Verfasser die Formel $K_2W_4O_{12}$ an Stelle der bisher geltenden $K_2W_3O_9$ setzt. Man erhält dieselbe besonders schön durch Elektrolyse eines geschmolzenen Gemisches $K_2O + 2WO_3$. Hierbei constatirt der Verfasser, die entgegenstehende Angabe Zettnows (*Pogg. Ann.* 180, 42) berichtend, dass die Bronze sich am negativen Pole abscheidet.

Kaliumnatriumwolframbronzen. Durch Zusammenschmelzen von 1 Molekül $5K_2O \cdot 12WO_3 + 11aq$ mit 1 Molekül $5Na_2O \cdot 12WO_3 + 18aq$ und Reduktion des Gemisches bei dunkler Rothgluth im langsamem Wasserstoffstrome wurde eine prachtvoll dunkel purpurrothe Bronze erhalten in den Formen der Kaliumbronze. Aus der Analyse ergab sich die Formel $5K_2W_4O_{12} + 2Na_4W_5O_{15}$; das specifische Gewicht war 7.117. Aus demselben Gemische wurde durch gleiche Behandlung auch eine etwas dunkler rothe Verbindung $3K_2W_4O_{12} + 2Na_2W_3O_9$ erhalten. Bei höherer Temperatur und im raschen Gasstrome resultirte eine schön goldgelbe, aber nicht homogene Bronze. — Saure Lithiumwolframate geben sowohl bei Reduktion mit Wasserstoff als auch bei der Elektrolyse keine Bronzen. Doch wurde durch Einwirkung von Zinn auf das geschmolzene Gemisch $5Li_2O + 12WO_3$ eine schwarzblauer etwas natriumhaltiger Körper

($\text{Li}_2\text{W}_5\text{O}_{15}$?) erhalten, der vielleicht mit Scheibler's Bronze (*Journ. pr. Chem.* 88, 321) identisch ist.

B. Wolframsaure Salze. Verfasser suchte zu entscheiden, ob dem sauren, wolframsauren Natron, »Marignac's Paratungstate«, das Sauerstoffverhältniss von Basis zu Säure 1 : 7 ($3\text{Na}_2\text{O} : 7\text{WO}_3$, Scheibler) oder 1 : 7.2 ($5\text{Na}_2\text{O} : 12\text{WO}_3$, Marignac) zukomme, indem er die beim Schmelzen und Extrahiren mit Wasser entstehenden Zersetzungsprodukte quantitativ bestimmte. Es gelang aber nur, die Gleichung $3(5\text{Na}_2\text{O}, 12\text{WO}_3) = 7\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13} + 8\text{Na}_2\text{WO}_4$ wahrscheinlich zu machen, da das wasserfreie Metawolframat in Wasser theilweise löslich wurde. Als das Salz $5\text{NaO} \cdot 12\text{WO}_3 + 28\text{aq}$ in geschlossenen Röhren auf 150° erhitzt worden war, konnte man in der Lösung das normale Salz und das Metawolframat nachweisen. — $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ wurde durch Schmelzen des Gemenges $\text{Na}_2\text{O} + 2\text{WO}_3$ und oft wiederholtes Behandeln der Schmelze mit heissem Wasser erhalten. Mit Wasser einige Stunden auf $130\text{--}150^\circ$ erhitzt löst es sich auf; die Lösung enthält Wolframsäure und Metawolframsäure. — $\text{Na}_2\text{W}_5\text{O}_{16}$ wird durch Schmelzen des Mischung $\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{WO}_3$ und Auskochen der Schmelze mit heissem Wasser in glänzenden Blättchen erhalten. — Durch Schmelzen von wolframsaurem Natron in bedeckter Platinschale bei heller Rothgluth im oxydirenden Theile der Flamme gewinnt man nach dem Auskochen glänzende Schüppchen des Salzes $\text{Na}_2\text{W}_8\text{O}_{25}$. — Die von Lefort beschriebenen Biwolframate konnten vom Verfasser nicht erhalten werden. — Das Kaliumparawolframat, für welches der Verfasser nochmals die Formel $5\text{K}_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 + 11\text{H}_2\text{O}$ gegen die durch Lefort vertheidigte Formel von Riche $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{WO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ bestätigte, zersetzt sich beim Schmelzen nach folgender Gleichung:



Durch Elektrolyse von $\text{K}_2\text{O} + 3\text{WO}_3$ erhält man an der Kathode dunkelblaue, rothschimmernde Prismen, die nach mehrmaliger Behandlung mit kohlen-saurem Kali ein homogenes, glänzendes Produkt $\text{K}_2\text{W}_8\text{O}_{25}$ darstellen, welches seine Farbe geringer Reduktion verdankt. Anscheinend dasselbe Produkt entsteht durch Elektrolyse von $2\text{K}_2\text{O} + 7\text{WO}_3$ und durch Zusammenschmelzen von $2\text{K}_2\text{O} + 7\text{WO}_3$ mit $\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{12}$ unter Luftabschluss. — Lithiumsalze. Durch Schmelzen von 5 Molekülen Li_2CO_3 mit 12 Molekülen WO_3 erhält man nach der Extraktion glänzende nadelförmige Prismen von $\text{Li}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$. Schertel.

Ueber das Vorkommen von Yttrium im Sphen des bialleser Syenits von A. Cossa (*Atti della acad. dei lincei* VII, 34). Im Sphen des bialleser Syenits fand Verfasser Yttrium und Cerium in einer Menge bis 2.30 pCt. Dübner.

Ueber Bleiammoniumchloride und Bleioxychloride von G. André (*Compt. rend.* 96, 435). Beim Auflösen von Bleichlorid in kalt gesättigter und zum Kochen erhitzter Salmiaklösung scheidet sich während des Erkaltes ein Krystallpulver ab $\text{PbCl}_2 \cdot 9\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, welches schon durch geringe Mengen Wasser zersetzt wird. Nimmt man eine heiss gesättigte Salmiaklösung, so erhält man bei gleicher Behandlung mit Bleichlorid entweder das Doppelsalz $2\text{PbCl}_2 \cdot 11\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ in sehr glänzenden Blättchen, oder das Salz $\text{PbCl}_2 \cdot 9\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Beim Auflösen von Bleioxyd in heisser Salmiaklösung entsteht das Salz $\text{PbCl}_2 \cdot 18\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, durch längeres Kochen das Salz $\text{PbCl}_2 \cdot 10\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Giesst man eine Lösung von Bleioxyd in Salmiak in vieles Wasser, so entsteht Bleioxychlorid $\text{PbO} \cdot \text{PbCl}_2$ als weisser Niederschlag. Pianer.

Ferrocitrat und seine Doppelsalze von R. Rother (*Pharmaz. Journ.* 1883, 629—630). Verfasser giebt Vorschriften zur Darstellung von Ferrocitrat, basischem Ferrodinatriumcitrat und einer Doppelverbindung des letzteren mit Kaliumphosphat. Nur pharmaceutische Zwecke verfolgend, scheint er die Isolirung und Reindarstellung sowie die Analyse der bezeichneten Verbindungen unterlassen zu haben und giebt daher für die aufgestellten Formeln keine Begründung. Das durch Auflösung von Eisenfeile in wässriger Citronensäure dargestellte oxydfreie Ferrocitrat beschreibt er als ein schmutzig weisses in Wasser wenig lösliches Salz. Schertel.

Ueber die Reduktion des oxydirten Eisens mit Kohlenoxyd von R. Ackermann (*Berg- und Hüttenm. Zeitg.* 1883, 16—17). Eine auf Veranlassung des Verfassers durch Särnström ausgeführte Versuchsreihe hat ergeben, dass reines Eisenoxyd bei 450°C . zu Magnetit reducirt werden kann durch ein Gasgemenge von 1 Volum CO und 20 Volum CO_2 ; bei $300\text{—}350^\circ$ übt aber eine Mischung von 1 Volum CO mit 2.1 Volum CO_2 noch keine tiefer greifende Reduktion. Bei 900° verliert das Oxyd auch in einer Atmosphäre reiner Kohlensäure Sauerstoff. Magnetit kann bei 850° durch ein Gemenge von 1 Volum CO und 3 Volum CO_2 zu Oxydul reducirt werden; soll dieses bei $300\text{—}350^\circ$ geschehen, so darf das Kohlenoxyd nur mit dem doppelten Volumen Kohlensäure verdünnt sein. Zur Reduktion des Oxyduls ist $\frac{1}{2}$ Volum CO_2 auf 1 Volum CO der zulässige Maximalgehalt; doch ist vollständige Reduktion des Oxyduls mit solchen Gasgemengen niemals erreicht worden. Für Magnetit besteht also Gleichgewicht bei allen Mischungen, welche auf 1 Volumen CO 3—20 Volumina CO_2 enthalten; für das Oxydul konnte das Verhältniss, bei welchem die oxydirende und reducirende Wirkung der Kohlenoxyd- und Kohlensäuremischung einander aufheben nicht mit Bestimmtheit umgränzt werden. Kein Anzeichen wies auf eine zwischen Eisenoxyd und

Magnetit oder zwischen diesem und Eisenoxydul bestehende intermediäre Oxydationsstufe, noch auf die Existenz eines Suboxydes.

Schertel.

Ueber die Reinigung von Stahl, Schmiede- und Roheisen durch feuchtes Wasserstoffgas von M. Thidlier (*Berg- u. Hüttenmänn. Ztg.* 1883, 47). Verfasser hat das von Laurent Cely patentirte Verfahren, Schwefel, Phosphor, Silicium, Arsen, Stickstoff, Kohlenstoff u. s. w. mittelst feuchten Wasserstoff dem Eisen zu entziehen einer Prüfung unterworfen. Wurde ein unreines Roheisen in einer Porzellanröhre zur Rothgluth gebracht und einem Strome feuchten Wasserstoffgases ausgesetzt, so scheiden sich in der vorgelegten Kupfersulfatlösung Schwefelkupfer, Phosphorkupfer, Kieselsäure u. s. w. ab. Trockener Wasserstoff greift nur den Kohlenstoff an. Dieser wird zum Theil als Kohlenwasserstoff entführt, theils in gleichmässiger Weise durch die Masse des Eisens hindurch vertheilt, so dass z. B. hämmerbares Gusseisen oder grober Stahl in feinen Werkzeugstahl umgewandelt werden konnten. Verfasser, welcher auch Versuche in grösserem Maassstabe ausgeführt hat, giebt noch keine Analysen der erhaltenen Produkte.

Schertel.

Organische Chemie.

Ueber die Ursachen des grossen Effectes bei den Reaktionen mit geringen Mengen von Chlor- und Bromaluminium von G. Gustavson (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1883 (1), 51). Wenn eine Verbindung von Aluminiumbromid mit einem Kohlenwasserstoffe mit einem anderen freien Kohlenwasserstoffe vermischt wird, so entzieht letzterer der ursprünglichen Verbindung einen Theil des Aluminiumbromids und man erhält an Stelle von zwei Verbindungen vier. Durch eine auf diese Weise stattfindende Vertheilung findet nun die ganze Reihe der Reaktionen, welche in Gegenwart von höchst geringen Mengen von Bromaluminium vor sich gehen, eine Erklärung. Um z. B. im Benzol den Wasserstoff durch Radikale zu ersetzen ist es nöthig, dass ein jedes Molekül desselben mit dem Chlor- oder Bromaluminium in Verbindung gewesen sei. Während eines jeden Reaktionsmomentes wird man also unter den reagirenden Verbindungen eine solche des Benzols mit Chlor- oder Bromaluminium antreffen müssen. Der grosse Effect dieser Reaktionen lässt sich übrigens auch noch auf eine andere Weise erklären. Man kann nämlich annehmen, dass einige der aus

dem Benzol entstehenden Kohlenwasserstoffe sich in anderen Verhältnissen mit dem Chloraluminium verbinden, als das Benzol, oder selbst gar nicht verbinden: das freiwerdende Chloraluminium wird sich dann immer wieder mit neuen Mengen des Benzols vereinigen, und zwar so lange, bis zuletzt alles vorhandene Benzol an der Reaktion theilgenommen haben wird. Für die erstere Erklärung, der ein allgemeinerer Charakter zukommt, da sie eine grössere Anzahl von Thatsachen umfassen kann, sprechen folgende Versuche: I. Es wurden 77 g $\text{AlBr}_3 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_6$ mit 100 g reinen Toluols während einiger Minuten bei Zimmertemperatur zusammengeschüttelt und dann die obere Schicht abgehoben, aus welcher durch viermaliges Fraktioniren 14 g Benzol abgeschieden werden konnten. Diese Benzolmenge war also durch einen Theil des Toluols verdrängt worden, das sich selbst mit dem Aluminiumbromid zu $\text{AlBr}_3 \cdot 3\text{C}_7\text{H}_8$ vereinigt hatte. Dass das erhaltene Benzol nicht aus der Verbindung $\text{AlBr}_3 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_6$ stammen konnte, die in Toluol etwas löslich ist, wurde durch eine Bestimmung des Aluminiums in der oberen Schicht dargethan. Es wurden nämlich in derselben nur 0.428 g Thonerde gefunden, der 1.94 g Benzol entsprechen. Ein Theil dieser Thonerde muss aber noch auf Rechnung der Verbindung $\text{AlBr}_3 \cdot \text{C}_7\text{H}_8$ gesetzt werden, die gleichfalls in Toluol löslich ist. II. Ebenso wurden 22 g $\text{AlBr}_3 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_6$ mit 15 g Cymol geschüttelt. Aus der oberen Schicht wurden darauf 4 g Benzol ausfraktionirt und in derselben nur 0.048 g Al_2O_3 , entsprechend 0.2 g Benzol, gefunden. Dasselbe bewies eine in der unteren Schicht ausgeführte Brombestimmung, die 50.69 pCt. Brom ergab, während der Verbindung $\text{AlBr}_3 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_6$ 47.87 und der $\text{Al}_2\text{Br}_6 \cdot 3\text{C}_{10}\text{H}_{14}$ 51.22 pCt. Brom entsprechen.

Jawein.

Das Verhalten des Stickstoffs der Kohle bei der trockenen Destillation und die Menge des Stickstoffs in Kohle und Coke von W. Foster (*Chem. Soc.* 1883, I, 105—110). Von den in der untersuchten Durhamkohle enthaltenen 1.73 pCt. Stickstoff wurden

als Ammoniak entwickelt . . .	14.50 pCt.
» Cyan » . . .	1.56 »
» freier Stickstoff entwickelt . .	35.26 »
Im Coke blieben zurück . . .	48.68 »

Am reichsten an Ammoniak ist das Gas gegen Mitte, am ärmsten gegen Ende der Operation. In dem für freien Stickstoff angegebenen Werth ist die geringe Menge von Stickstoffverbindungen einbegriffen, welche im Theer enthalten sind.

Schotten.

Ueber einige bei der Bromfabrikation erhaltene gebromte Kohlenwasserstoffe von S. Dyson (*Chem. Soc.* 1883, I, 36). Die Bromide bestanden zum grössten Theil aus Bromoform; in geringerer Menge waren Tetrabromkohlenstoff und Chlorobromoform, CHBr_2Cl , vorhanden (vergl. diese Berichte XIV, 674).

Schotten.

Beitrag zum Studium der Aetherbildung durch Wechselerzersetzung von G. Bertoni (*Gazz. chim.* XII, 435). Bei der Wechselwirkung von Amylnitrit und Methylalkohol in einem für das getrennte Sammeln der Reaktionsprodukte geeigneten Apparat wurden aus 89 g Amylnitrit und 24,3 g Methylalkohol (den molekularen Mengen) 66 g Amylalkohol und 44 g Methylnitrit erhalten (Theorie: 67 resp. 45,3 g). — 88 g Amylnitrit und 34,6 g Aethylalkohol ergaben nach der Umsetzung 73 g Amylalkohol, 48 g Aethylnitrit (Theorie: 66 resp. 56 g).

Dübner.

Ueber die Vereinigung freien Wasserstoffs mit Aethylen von Berthelot (*Bull. soc. chim.* 39, 145). Während in früheren Versuchen (*Ann. chim. phys.* [4], 9, 431) bei 550° nur 51 pCt. der beiden Gase zusammentraten, vereinten sich bei niedrigerer Temperatur und 3stündiger Operationsdauer bis zu 70 pCt., und zwar glatt, fast ohne Nebenreaktionen.

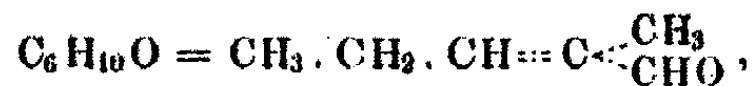
Gabriel.

Notiz über ein Monobromhydrin des Glycerins von V. H. Veley (*Chem. News* 47, 39). Trockenem Glycerin wurde mit trockenem Bromwasserstoff gesättigt, dann mit concentrirter Kalilauge gewaschen und unter vermindertem Druck destillirt. Durch wiederholte Rektifikation erhielt man das Monobromhydrin als ein neutrales, bei 160° unter einem Druck von 66 mm siedendes, schwach aromatisch riechendes Oel, welches nicht in Wasser, leicht in Aether löslich ist, bei — 15 noch nicht fest wird, bei 4° die Dichte 1,717 zeigt und vor völliger Reinigung, sowie nach mehrmonatlicher Aufbewahrung grün fluorescirt. Bei der Oxydation giebt es Bromessigsäure, während aus dem mit Natriumamalgam entstehenden Produkt nur Acrolein, aber nicht ein erwartetes Glycol isolirt werden konnte.

Gabriel.

Ueber Condensationsprodukte der Aldehyde und ihre Derivate von Ad. Lieben und S. Zeisel. II. Abhandlung. Methyläthylacrolein und seine Derivate (*Monatsh. f. Chem.* 4, 10—87). Durch Erhitzen von Propionaldehyd mit Natriumacetat haben die Verfasser das Condensationsprodukt $C_5H_{10}O$ (Methyläthylacrolein) dargestellt und dasselbe, wie früher den Crotonaldehyd, eingehend untersucht. Der Propionaldehyd wurde durch Eintropfenlassen der zur Oxydation zu Aldehyd berechneten Menge Chromsäuremischung (auf 100 g Propylalkohol eine Lösung von 82 g Kaliumbichromat, 109 g Schwefelsäure in so viel Wasser, dass die Flüssigkeit $\frac{1}{2}$ L betrug) in heissen Propylalkohol und Fraktioniren des mit Pottasche entwässerten Destillats gewonnen und 48 Stunden lang mit seinem gleichen Volum einer 46 procentigen Lösung von Natriumacetat in geschlossenen Röhren auf 100° erhitzt. Als Hauptprodukt entsteht hierbei ein bei 135—140° siedendes Oel, welches wegen seiner leichten Oxydirbarkeit mit Wasser und Marmorstückchen geschüttelt, mit Chlorcalcium getrocknet und in

einer Kohlensäure- oder Wasserstoffatmosphäre fraktionirt werden muss. Dasselbe ist Methyläthylacrolein,



wie aus der weiteren Untersuchung hervorging, ist eine farblose, durchdringend riechende, in Wasser fast unlösliche, mit russender Flamme brennende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 0.8577 bei 20°, siedet bei 137.3° (corrigirt), färbt sich an der Luft allmählich gelb, nimmt dabei eine dicklichere Consistenz an und zeigt einen veränderten Geruch, vereinigt sich mit Natriumbisulfit zu einer durch Soda nicht zersetzbaren Verbindung, vereinigt sich mit Salzsäure zu einer sehr leicht zersetzlichen und bald sich schwärzenden Verbindung, ebenso mit 2 Atomen Brom zu einem schweren, in einer Kältemischung nicht erstarrenden Oel, welches in trockenem Zustande schnell Bromwasserstoffsäure entwickelt und mit Natriumbisulfit zu einer leicht krystallisirenden, aber schon nach wenigen Tagen sich zersetzenden Verbindung $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{O} \cdot \text{NaHSO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ sich vereinigt. Bei der Reduktion der Verbindung $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$, die am besten gelingt, wenn je 25 g Substanz mit 65 g feiner Eisenfeile und 320 g 60 procentiger Essigsäure in einer verschlossenen Flasche unter zeitweisem Umschütteln 4 Wochen lang stehen gelassen wird, entstehen Capronaldehyd und ein Gemenge von Hexylalkohol $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$ und einem Alkohol $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$. Man verdünnt nach beendigter Reduction den grauweissen, breiigen Flascheninhalt mit Wasser, destillirt, neutralisirt das Destillat mit Calciumcarbonat und destillirt abermals im Dampfstrom. Das nun sich abscheidende Oel liefert bei der Fraktionirung in der bis 144° siedenden Fraktion neben unveränderter Substanz Capronaldehyd. Man schüttelt das Oel mit Natriumbisulfit und scheidet aus der Lösung den Capronaldehyd mit Soda ab. Der Capronaldehyd siedete bei 116° (corrigirt, Bar. 737 mm), lieferte bei der Oxydation eine bei 194.1° (corrigirt, Bar. 749.4 mm) siedende Capronsäure, deren Aethyläther, $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_5$, bei 151.8° (corrigirt, Bar. 743.2 mm) kochte und das specifische Gewicht 0.8841 bei 0° besass und deren Calciumsalz mit $5\text{H}_2\text{O}$ krystallisirte. Es ist demnach die Capronsäure Methylpropylelessigsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot (\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$.

Die zwischen 144—160° siedenden Antheile des Reduktionsprodukts, die Hauptmasse des Oels, wurden mit Natronlauge einige Stunden am Rückflusskühler gekocht, um etwa vorhandene Aether zu verseifen, abdestillirt (das abgeschiedene Oel siedete jetzt von 144 bis 155°), und da sie aus einem durch Fraktionirung nicht zu trennenden Gemenge von einem gesättigten und einem ungesättigten Hexylalkohol bestanden, mit Brom versetzt und mit Wasser 12 Stunden gekocht, um den ungesättigten Alkohol in ein Glycerin überzuführen. Durch

Destillation wurde nun der Hexylalkohol, $C_6H_{14}O$, neben dem jedoch noch ein Aldehyd, anscheinend Methyläthylacrolein, und eine andere höher siedende Substanz übergangen, gewonnen. Der Hexylalkohol siedet bei 146.6° (corrigirt, Bar. 738 mm), besitzt das specifische Gewicht 0.8375 bei 0° , liefert ein bei 162.2° (Bar. 746.3 mm) siedendes Acetat, $C_6H_{13}O \cdot C_2H_3O$, vom specifischen Gewicht 0.8717 bei 25° , und ein bei $142-145^\circ$ siedendes Bromür, $C_6H_{13}Br$, giebt bei der Oxydation neben Methylpropylketon, $CH_3 \cdot CO \cdot C_3H_7$, welches unter Kohlensäureentwicklung entsteht und neben Hexylcapronat die oben erwähnte Capronsäure (Methylpropyllessigsäure), deren Calciumsalz jedoch mit 4 und mit $1 H_2O$ krystallisirte.

Das aus dem Dibromid des ungesättigten Alkohols beim Kochen mit Wasser entstehende Glycerin, neben welchem in erheblicher Menge harzartige Produkte sich bilden, wurde auf umständlichem Wege gereinigt und ist eine dicke farblose Flüssigkeit, die bei 53 mm Druck unter einiger Zersetzung bei $170-176^\circ$ siedet und ein unter geringer Zersetzung bei 270° siedendes Triacetin, $C_6H_{11}O_3(C_2H_3O)_3$ liefert.

Bei der Oxydation des Methyläthylacroleins sowohl durch Chromsäuregemisch wie durch Sauerstoff entstehen neben Methylpropylketon an Säuren: Kohlensäure, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Methyläthylacrylsäure, $C_6H_{10}O_2$, eine Dioxycapronsäure, $C_6H_{12}O_4$, und wahrscheinlich eine Säure $C_6H_{10}O_3$. Die Methyläthylacrylsäure krystallisirt in farblosen, grossen, monosymmetrischen Prismen ($a : b : c = 1.4087 : 1 : 0.3847$; $ac = 104^\circ 38'$; Formen 110, 011), schmilzt bei 24.4° , besitzt bei 25° das specifische Gewicht 0.9812 und ist sehr wenig in Wasser, sehr leicht in Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Chloroform löslich. Sie siedet bei 213° (corrigirt, Bar. 750 mm). Ihr Calciumsalz, $(C_6H_9O_2)_2Ca + 4H_2O$, bildet seidenglänzende Nadeln, ihr Silbersalz, $C_6H_9O_2Ag$, ist ein krystallinischer Niederschlag. Das Calciumsalz giebt mit Kupferacetat einen himmelblauen, mit Bleinitrat einen weissen, mit Zinkacetat einen weissen Niederschlag. Bei der Reduktion liefert die Säure Capronsäure (Methylpropyllessigsäure) und mit Brom vereinigt sie sich zu einer Dibromcapronsäure, $C_6H_{10}Br_2O_2$, welche farblose, bei 97.6° schmelzende, monosymmetrische Krystalle bildet ($a : b : c = 0.9565 : 1 : 1.5331$; $ac = 94^\circ 36'$; Flächen: 001, 110, 011) und beim Erhitzen mit Wasser zu Methyläthylacrylsäure, Methylpropylketon, Monobromallylen, C_3H_5Br , Kohlensäure, Bromwasserstoffsäure und Dioxycapronsäure zersetzt wird. Die oben bereits erwähnte Dioxycapronsäure, $C_6H_{12}O_4$, krystallisirt in vierseitigen, bei 151° schmelzenden Prismen. Ihr Calciumsalz, $(C_6H_{11}O_4)_2Ca + 4H_2O$, bildet sehr hygroskopische Krystalle und giebt mit den Salzen der Schwermetalle keine Niederschläge.

Plüner.

Bereitung der Aether der Trichloressigsäure von A. Clermont (*Compt. rend.* 96, 437). Verfasser bereitet die Trichloressigsäureäther in der Weise, dass er ein Gemisch äquivalenter Mengen von Trichloressigsäure und einem Alkohol mit 1 Molekül concentrirter Schwefelsäure versetzt und durch Wasserzusatz den Aether fällt. So wurde der Methyl-, der Isobutyl- und der Propyläther (Sdp. 187°) gewonnen.

Plmer.

Ueber β -Hexylacetessigester, β -Hexylmalonsäure und β -Hexylessigsäure von K. Lundahl (*Dissertation, Helsingfors*). Bei Einwirkung von β -Hexyljodid auf Natriumacetessigester bildet sich nur wenig Hexylacetessigester. Es muss hohe Temperatur angewandt werden und dabei entstehen reichliche Nebenprodukte. Der Ester siedet bei 247—249°. Bei dessen Spaltung mit Kalihydrat entsteht vorzugsweise Heptylmethylketon (Sdp. 177°), nur wenig Hexylessigsäure. Leichter reagirt β -Hexyljodid auf Natriummalonsäureester. Der Hexylmalonsäureester (Sdp. 251°) giebt beim Verseifen die bei 84—86° schmelzende Hexylmalonsäure, welche in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Krystallwarzen bildet. Bei 180° spaltet sie Kohlensäure ab und geht in Hexylessigsäure über. Diese bildet ein dickflüssiges, in Wasser fast unlösliches Oel, das bei 232—234° ohne Zersetzung siedet. Der Aethylester dieser Säure siedet bei 196°. Die Salze der Hexylessigsäure, sowie die der Hexylmalonsäure bieten nichts charakteristisches.

Hjelt.

Ueber einige Schwefelsubstitutionsprodukte der Propionsäure von J. M. Lovin (*Dissertation, Lund*). Die Untersuchungen sind im Anschluss zu denen von Claesson über Thioglycolsäure gemacht. Bei Einwirkung von α -Chlorpropionsäure (1 Molekül) auf Kaliumsulfhydrat (2 Moleküle) in Wasserlösung entstehen die Kaliumsalze der Thiomilchsäure und Thiodilactylsäure. Durch Zusatz von Chlorbaryum fällt Baryumthiodilactat aus, während Thiomilchsäure in Lösung bleibt. Aus dieser kann die Thiomilchsäure durch Zusatz von Schwefelsäure und Extrahiren mit Aether erhalten werden. Die Thiodilactylsäure ist, wie ein besonderer Versuch zeigte, secundär entstanden durch Einwirkung von Kaliumchlorpropionat auf Kaliumthiodilactat.

Aethylidenthiomilchsäure, $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH} \cdot \text{SH} \cdot \text{CH}_3$, bildet ein farbloses, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliches Oel. Im Vacuum ist sie ohne Zersetzung destillirbar. Mit Eisenchlorid giebt die freie Säure eine bald wieder verschwindende indigblaue Färbung. In alkalischer Lösung mit Eisenchlorid versetzt wird die Lösung bei Luftzutritt intensiv purpurroth gefärbt. Ueberschuss vom Kupferoxydsalz erzeugt eine violette Färbung. Das Baryumsalz der Säure ist amorph. Quecksilberoxyd zu der warmen, wässrigen Lösung der

Säure zugesetzt giebt krystallisirte Quecksilberthiomilchsäure, $(\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{S})_2\text{Hg}$. Durch Silbernitrat, Wismuthnitrat, Platinchlorid und Kupferoxydsalz entstehen aus der Thiomilchsäure Silberthiomilchsäure, $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{SAg}$, Wismuththiomilchsäure, $(\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{S})_3\text{Bi}$, Plathiomilchsäure, $(\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{S})_2\text{Pt}$, und Kupferthiomilchsäure. Sie bilden feste, amorphe, in Alkalien lösliche Körper. Der Aether der Thiomilchsäure, durch Erwärmen einer mit Schwefelsäure versetzten Lösung der freien Säure in absoluten Alkohol erhalten, siedet bei $150-160^\circ$ unter partialer Zersetzung. Bei Oxydation der Thiomilchsäure wird die Dithiodilactylsäure, $(\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_2\text{H}_4)_2\text{S}_2$, gebildet. Am leichtesten wird sie durch Einwirkung von Jod auf eine erwärmte, wässrige Lösung der Thiomilchsäure erhalten. Auch bei Einwirkung von Sauerstoffträgern, wie z. B. Eisenoxydhydrat in Gegenwart von Luft, entsteht die Dithiodilactylsäure. Sie bildet körnige Krystallaggregate und schmilzt bei 142° . Böttinger's Schwefelmilchsäure und Schacht's Monosulfosäure hält Verfasser für unreine Dithiodilactylsäure. Das Kaliumsalz dieser Säure krystallisirt mit 2 Molekülen Wasser. Die Thiodilactylsäure, $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_2\text{H}_4)_2\text{S}$, ein Anhydrid der Thiomilchsäure, entsteht, wie oben erwähnt, neben dieser bei Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf α -Chlorpropionsäure. Sie krystallisirt in monoklinen Prismen, welche bei 125° schmelzen. In der Wärme giebt die Säure ein sehr schwer lösliches, krystallisirtes Baryumsalz; das in der Kälte entstandene ist leicht löslich und amorph. Bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Brenztraubensäure bildet sich ein, schon von Böttinger beobachteter, krystallinischer Körper, welchen Verfasser als Trithiodilactylsäure, $(\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_2\text{H}_4)_2\text{S}_3$, betrachtet, obgleich gut stimmende Analysenzahlen nicht erhalten wurden. — Die Aethylthiomilchsäure hat Verfasser durch Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf β -Jodpropionsäure dargestellt. Die Säure bildet ein farbloses, leicht lösliches Oel. Sie ist leichter oxydirbar als die entsprechende Aethylidenverbindung. Es bildet sich hierbei Aethylendithiodilactylsäure. Auch die Aethylthiomilchsäure bildet eine Quecksilber-, Kupfer- und Wismuthverbindung.

HJelt.

Zur Kenntniss des Kyanmethins von E. v. Meyer (*Journ. pr. Chem.*, N. F., 27, 152—156). Die Darstellung des Kyanmethins geschieht analog der des Kyanäthins durch Behandeln von 1 Theil Natrium mit 6 Theilen trockenem Cyanmethyl unter dem Druck einer circa 10 ccm hohen Quecksilbersäule. Das Kyanmethin, $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3$, löst sich schon in 0.64 Theilen Wasser von 18° (das Kyanäthin bedarf 1370 Theile zur Lösung) und in 5.25 Theilen Alkohol von 18° . Zwei Moleküle vereinigen sich mit einem Molekül Silbernitrat zu einer krystallisirten Verbindung, die Verbindungen mit Bleiacetat, Quecksilber- und Baryumchlorid sind amorph. Das Kyanmethin reagirt stark

alkalisch. Wird es, in Eisessig gelöst, mit salpetriger Säure behandelt, so scheidet sich beim Abkühlen das salpetersaure Salz der Oxybase, $C_6H_7N_2(OH)$, krystallinisch aus. Die freie Base (Schmp. 194°) ist im Wasser leicht löslich. Aus der Lösung des salpetersauren Salzes fällt Silbernitrat und Ammoniak die Silberverbindung $C_6H_7N_2OAg$. Brom wirkt in saurer Lösung nur substituierend auf Kyanmethin ein. Nachdem das zuerst entstandene Polybromid durch schweflige Säure zerlegt worden ist, krystallisirt beim Eindampfen bromwasserstoffsäures Bromkyanmethin, $C_6H_8BrN_3$. Die durch Ammoniak in Freiheit gesetzte Base krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln, die bei 141° schmelzen (vergl. auch Baeyer, *diese Berichte* IV, 177). Durch salpetrige Säure wird sie in eine Bromoxybase umgewandelt.

Schotten.

Ueber Biuretdicyanamid von F. Rasinsky (*Journ. pr. Chem.*, N. F., 27, 157—159). Wird 1 Theil Acetylharnstoff mit $2\frac{1}{2}$ Theilen kohlen-saurem Guanidin auf $140-150^{\circ}$ erhitzt, so bildet sich unter Ammoniakentwicklung Biuretdicyanamid, $C_4N_7H_9O_2$. Es fällt beim Erkalten einer concentrirten, heissen, wässrigen Lösung amorph aus. Es löst sich in Säuren und fixen Alkalien, nicht in Ammoniak. Das salzsaure und schwefelsaure Salz sind unbeständig, das salpetersaure lässt sich umkrystallisiren. Silbernitrat und Kupfersulfat fällen aus der Lösung keine Niederschläge. Mit Kupfersulfat und Natronlauge giebt die Base nicht die Biuretreaction.

Schotten.

Ueber die Fällung von Kalksaccharat von P. Degener durch *Dingler's polyt. Journ.* 247, 256 (aus *Zeitschr. d. Ver. f. Rübenzuckerind. i. Dtsch. Reich* 1882, 634). Dreibasiches Kalksaccharat (weniger basisches kommt kaum vor) fällt nur aus mit Kalk gesättigter Zuckerlösung; aus ungesättigten Lösungen fallen kalkreichere Saccharate, deren Zusammensetzung mit der zugesetzten Wassermenge schwankt. Grosse Mengen zugesetzter Chloride erschweren in allen Zuckerkalklösungen die Ausscheidung des Saccharats in der Reihenfolge: Calcium-, Strontium-, Natrium-, Baryum-, Kaliumchlorid; geringe Mengen dagegen befördern in fast oder ganz mit Kalk gesättigten Lösungen die Abscheidung eines normalen Saccharats.

Gabriel.

Ueber Cymol aus Campher und über eine zweite Sulfosäure des Paracymols von P. Spica (*Gazz. chim.* XII, 482). Das aus Campher mittelst Schwefelphosphor bereite Cymol ist ein Gemisch von Paracymol mit wenig Metacymol. Aus letzterem entsteht beim Behandeln mit Schwefelsäurechlorhydrin eine Sulfosäure, deren Baryumsalz 1 Molekül Krystallwasser enthält und schwer löslich ist. Ferner entstehen neben dieser Sulfosäure beim Erwärmen des Cymols mit Schwefelsäurechlorhydrin noch zwei andere isomere, vom Paracymol

sich ableitende Sulfosäuren, deren Baryumsalze leichter löslich sind. (Vergl. das folgende Referat.)

Döbner.

Ueber ein Metacymol und ein neues isomeres Thymol von P. Spica (*Gazz. chim.* XII, 543). Durch Behandeln des Cymols aus Campher mit Schwefelsäurechlorhydrin erhielt Verfasser (siehe oben) eine Sulfosäure, deren Baryumsalz schwer löslich ist und 1 Molekül Krystallwasser enthält. Das Natronsalz dieser Sulfosäure, aus dem Baryumsalz mittelst Natriumsulfat gewonnen, wird durch dreistündiges Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 190—200° zerlegt, indem ein Cymol $C_{10}H_{14}$ vom Siedepunkt 173.2—174° (corrigirt) und dem specifischen Gewicht von 0.8728 bei 0° sich abspaltet. Durch Oxydation dieses Kohlenwasserstoffs mit verdünnter Salpetersäure entsteht Metatoluylsäure, $C_6H_4 \begin{matrix} CH_3 \\ \diagdown \\ COOH \end{matrix}$ (Schmp. 106—107°), welche letztere mittelst Chromsäuremischung in Isophtalsäure, $C_6H_4(COOH)_2$, übergeführt wurde. Der Kohlenwasserstoff ist demnach ein Metamethylpropylbenzol oder ein Metamethylisopropylbenzol, $C_6H_2(CH_3)(C_3H_7)$. Die genannte Sulfosäure bildet gut krystallisirende Salze, von welchen neben dem Baryumsalz $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba + H_2O$ das Bleisalz, Nickelsalz, Kupfersalz, Natrium- und Kaliumsalz vom Verfasser näher beschrieben sind. Die freie Sulfosäure, aus dem Bleisalz mittelst Schwefelsäure abgeschieden, bildet einen zerfliesslichen Syrup, welcher im Vacuum zu Prismen krystallisirt. Der Schmelzpunkt der Säure liegt bei 86—87°. Aus dem Natronsalz der Säure wird mittelst Phosphorchlorid das Chlorid der Sulfosäure als dickes Oel erhalten, welches beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak das Amid (durchscheinende Blättchen vom Schmelzpunkt 75—75.5°) liefert.

Aus dem Kaliumsalz der Sulfosäure entsteht beim Schmelzen mit dem doppelten Gewicht Kalihydrat das entsprechende Phenol $C_6H_3(CH_3)(C_3H_7)OH$, isomer dem Thymol. Dasselbe stellt eine farblose, bei 227.5—229.5° (bei 758.00 mm Druck) siedende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1.00122 (bei 0°) dar, wenig löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Der Aethyläther dieses isomeren Thymols siedet bei 227.2—229.2° (753.2 mm Druck).

In welchen Beziehungen die beschriebene Sulfosäure zu der von Claus und Stüsser (*diese Berichte* XIII, 899) charakterisirten Sulfosäure des Metacymols und der von Kelbe und Ziegler (*diese Berichte* XIII, 1157, 1399) beschriebenen Sulfosäure des Metaisocymols steht, ist noch nicht bestimmt erwiesen.

Döbner.

Ueber drei neue Phenole, das Isopropylmetakresol, Diisopropylmetakresol und Dipropylmetakresol von G. Mazzara (*Gazz. chim.* XII, 505). Beim 8—10stündigen Erhitzen von Metakresol (10 g), Isopropylalkohol (7 g) und wasserfreiem Chlormag-

nesium (20–25 g) auf 180–200° wird Isopropylmetakresol, $C_6H_3(CH_3)(C_3H_7)OH$, als eine bei 237.7° (bei 74 mm Druck) siedende Flüssigkeit erhalten; die Ausbeute ist eine geringe. Ein Nitrosoderivat dieses Phenols, $C_6H_2(NO)(CH_3)(C_3H_7)OH$, erhält man durch Vermischen der alkalischen Lösung des Phenols (15 g) mit einer verdünnten Lösung von Kaliumnitrit (60 g in 3 L Wasser) und Ansäuern mit Essigsäure (60 g in 360 g Wasser). Nach mehrstündigem Stehen der Mischung in der Kälte scheidet sich die Nitrosoverbindung ab, welche aus Benzol in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 165–167° krystallisiert, und leicht veränderlich ist. Der Methyläther des Isopropylmetakresols, $C_6H_3(CH_3)(C_3H_7)OCH_3$, entsteht beim Erwärmen dieses Phenols mit Kalihydrat, Methylalkohol und Jodmethyl im Wasserbad; er bildet ein farbloses, bei 215–220° siedendes Liquidum. Der Isopropyläther des Phenols entsteht bei der Darstellung des letzteren gleichzeitig neben diesem; derselbe siedet bei 230–235° und ist in Folge seiner Unlöslichkeit in Alkalilauge von dem Phenol leicht zu trennen. Bei derselben Reaktion entsteht gleichzeitig ein Diisopropylmetakresol, $C_6H_2(CH_3)(C_3H_7)OH$, welches gleichfalls in verdünnter Kalilauge unlöslich ist und bei 251° siedet. Dasselbe löst sich in Alkohol und Aether, sehr wenig in Wasser. Chloracetyl verwandelt es in eine farblose, bei 255–260° siedende Acetylverbindung $C_6H_2(CH_3)(C_3H_7)_2(OC_2H_3O)$, Jodmethyl in einen bei 242–245° siedenden Methyläther.

Ein dem genannten Phenol isomeres Dipropylmetakresol, $C_6H_2(CH_3)(C_3H_7)_2OH$, wird bei der Einwirkung von Chlormagnesium auf ein Gemisch von Metakresol und normalem Propylalkohol neben Propylmetakresol (vergl. diese Berichte XVI, 242) gewonnen, seine Acetylverbindung siedet bei 255–260°.

Dübner.

Ueber einige Bromderivate des Toluchinons von F. Canzoneri und G. Spica (*Gazz. chim.* XII, 469). Toluchinon, mit Brom bei Gegenwart von wenig Wasser behandelt, giebt ein in gelben Blättchen krystallisirendes, bei 235° schmelzendes Tribromtoluchinon, $(CH_3)C_6Br_3O_2$, unlöslich in Wasser, reichlich löslich in Aether, Benzol und in concentrirter Schwefelsäure. Schweflige Säure reducirt die in Wasser suspendirte Verbindung zu einem Tribromhydrotoluchinon, $(CH_3)C_6Br_3(OH)_2$, welches farblose, bei 201–202° schmelzende Nadeln bildet. Nebenbei bildet sich bei der Bromirung des Toluchinons ein bei 85° schmelzendes Dibromtoluchinon in geringer Menge. Dasselbe Tribromtoluchinon entsteht durch Erwärmen eines Gemisches von Kresol, verdünnter Schwefelsäure, Bromkalium und Mangansuperoxyd, sowie durch Behandlung des Kresols mit einem Gemisch von Brom und Jod bei Gegenwart von Wasser.

Dübner.

Ueber Diazoderivate des symmetrischen Tribromanilins von H. Silberstein (*Journ. pr. Chem. N. F.* 27, 98—125). Salpetersaures Tribromdiazobenzol bildet sich, wenn Tribromanilin, in Alkohol suspendirt und mit überschüssiger concentrirter Salpetersäure versetzt in der Kälte mit salpetriger Säure behandelt wird, die aus arseniger Säure und Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.4 entwickelt wird. Das Salz löst sich ziemlich leicht in Wasser, schwer in Alkohol, fast gar nicht in Aether, Benzol und Chloroform. Aus alkoholischer Lösung wird es durch Aether in rhombischen Tafeln gefällt. Durch Stoss oder beim Erhitzen auf 85° verpufft es. Beim Erwärmen mit Alkohol oder Eisessig geht es in das bei 119° schmelzende, symmetrische Tribrombenzol über. Wird das salpetersaure Tribromdiazobenzol mit Benzol erwärmt, so scheidet sich salpetersaures Dibromdiazophenol aus. Die schon durch Zersetzung mit Wasser gewonnene freie Base schmilzt, aus heissem Wasser umkrystallisirt, bei 142°. Bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure liefert sie Dibromchinon, bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure Dibrom-para-amido-phenol. Die Benzolmutterlauge des salpetrigsauren Dibromdiazophenols enthält noch eine geringe Menge der letzteren Base im freien Zustand, Nitrobenzol und das in Aether leicht lösliche, bei 98° schmelzende Tetrabrombenzol. Das schwefelsaure Tribromdiazobenzol lässt sich aus einer wässrigen Lösung des salpetersauren Salzes durch Schwefelsäure, Alkohol und Aether fällen oder aus Tribromanilin unter Zusatz von Schwefelsäure mittelst salpetriger Säure darstellen. Wird das Tribromdiazobenzolnitrat mit concentrirter Salzsäure erwärmt, so scheidet sich Tribromdiazobenzolchlorid-perbromid, $C_6H_2Br_3N_2 \cdot Cl \cdot Br_2$, in Nadeln aus. Eisessig verwandelt das letztere in der Wärme in Tribromchlorbenzol um (Schmp. 80°) Ammoniak in Tribromdiazobenzolimid, $C_6H_2Br_3N_3$, (Schmp. 59°). Bei der Behandlung mit Anilin entsteht Tribromanilin. Bromwasserstoffsäures Tribromdiazobenzol wird aus einer wässrigen Lösung des Nitrats durch Bromwasserstoffsäure schon in der Kälte ausgeschieden. Mit Brom vereinigt es sich zu einem Perbromid. Bromid wie Perbromid gehen beim Erhitzen mit Eisessig in Tetrabrombenzol über. Jodwasserstoffsäure scheidet aus der Lösung des Tribromdiazobenzolnitrats Tribromjodbenzol (Schmp. 103.5°) ab. — Beim Einleiten eines langsamen Stromes von salpetriger Säure in alkoholisches Tribromanilin bildet sich neben der oben beschriebenen salpetrigsauren Diazoverbindung das in Wasser und Alkohol unlösliche Hexabromdiazoa midobenzol. Aus heissem Benzol umkrystallisirt schmilzt es bei 158°. — Versetzt man (zwei Moleküle) in Alkohol gelöstes Anilin mit (ein Molekül) Tribromdiazobenzolnitrat, so scheidet sich Tribromdiazoa midobenzol aus. Aus heissem Alkohol umkrystallisirt schmilzt es bei 104°. Aus Paratoluidin entsteht die homo-

loge Verbindung. Beide geben beim Erwärmen mit Eisessig Tribromanilin. Die entsprechenden Verbindungen aus Dimethylanilin und Methyldiphenylamin, das Dimethyl- und das Methylphenylamidoazotribrombenzol, schmelzen bei 161 bzw. 138°. Schotten.

Ueber einige Azoverbindungen von Ch. Girard und A. Pabst (*Bull. soc. chim.* 68, 119—120). Es werden die Farben der verschiedenen Verbindungen beschrieben, welche entstehen, wenn man Diazobenzolsulfosäure (aus Sulfanilsäure) sowie Diazonaphtalinsulfosäure mit gewissen ein- und mehrbasischen Phenolen sowie secundären und tertiären aromatischen Basen, ferner das Diazodinitrophenol mit ähnlichen Körpern oder mit Cörulein, Eosin, Alizarin-, Rosanilin-, Anthrachinon-natriumsulfit, Phtalsäureanhydrid, Phtalimid, Oximdonaphtol, Pikrin- und Pikraminsäure zusammenbringt. — Die Diazokörper scheinen um so weniger gefärbt zu sein, je symmetrischer ihr Molekül ist, der Eintritt einer Sulfonverbindung scheint die Färbung nach Orange gelb und der Eintritt von Methyl in die Amido- oder Phenolgruppe die Nuance etwas nach Roth zu ziehen. Gabriel.

Ueber phenylirte Kohlensäureäther und deren Ueberführung in Salicylsäure von W. Hentschel (*Journ. pr. Chem.* N. F. 27, 39—45). Verfasser nimmt an, dass bei der gewöhnlichen Darstellung der Salicylsäure nach Kolbe in erster Phase phenylcrotonsäures Natron entsteht, welches sich beim Erhitzen mit Phenolnatrium in Dinatriumsalicylat und Phenol umsetzt; denn das durch Einleiten von Kohlensäure in eine absolut alkoholische Lösung von Phenolnatrium entstehende Gemisch von phenyl- und äthylkohlensaurem Natron liefert in der That beim Erhitzen mit Phenolnatrium salicylsaures Natron und freies Phenol. Durch Einwirkung von Chlorameisensäureäthyläther auf die Kalisalze des Phenols, *p*-Chlorphenols, Tribromphenols, *o*-Nitrophenols und Thymols hat der Verfasser gemischte Aether der Kohlensäure dargestellt. Der Kohlensäurephenyläthyläther liefert beim Erhitzen mit Phenolnatrium salicylsaures Natron und Phenetol, niemals äthylirte Salicylsäure. Der Kohlensäurediphenyläther geht beim Erhitzen mit Natriumäthylat im Wasserstoffstrom glatt in salicylsaures Natron und Phenetol über. — Kolbe bemerkt in einer Anmerkung, dass er der oben gegebenen Erklärung der Salicylsäurebildung nicht beipflichtet. Schotten.

Verhalten von Oxybenzoësäure gegen Aetzbaryt von A. Klepl (*Journ. pr. Chem.* N. F. 27, 159). Werden 2 Moleküle Oxybenzoësäure mit 3 Molekülen Aetzbaryt auf 350° erhitzt, so bleibt die Säure unverändert. Wendet man aber auf 2 Moleküle Säure 7 Moleküle Aetzbaryt an, so bildet sich fast die berechnete Menge Phenol. Schotten.

Die Allyloxybenzoësäure von S. Seichilone (*Gazz. chim.* XII, 449). Durch neunstündiges Erwärmen von Salicylsäuremethyläther mit Jodallyl und Aetzkali in molekularen Mengen auf 120° wird der Allylsalicylsäuremethyläther, $C_6H_4 \begin{matrix} OC_3H_5 \\ \diagdown \\ COOCH_3 \end{matrix}$, erhalten, ein angenehm riechendes, bei 245° siedendes Liquidum. Beim Verseifen desselben mit Kalilauge entsteht die Allylsalicylsäure, $C_6H_4 \begin{matrix} (OC_3H_5) \\ \diagdown \\ COOH \end{matrix}$, welche in langen Nadeln krystallisirt, bei 113° schmilzt, in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform leicht löslich ist.

Der auf gleiche Weise bereitete Allylparaoxybenzoësäureäthyläther bildet farblose Nadeln, schmilzt bei 109°, siedet bei 260°. Die Allylparaoxybenzoësäure stellt durchsichtige, bei 123° schmelzende Blättchen dar, ist etwas löslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Die Allylmetaoxybenzoësäure bildet Blättchen, welche bei 148° schmelzen.

Döbner.

Ueber einige Derivate des Hexahydronaphtalins von A. Agrestini (*Gazz. chim.* XII, 495). Durch Erwärmen von Naphtalin (10 g), amorphem Phosphor (3 g) und Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 127° (9 g) auf 235° in geschlossenen Röhren während 7½ Stunden wurde vorzugsweise ein Hexahydronaphtalin $C_{10}H_{14}$ erhalten. Dasselbe bildet eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch, siedet bei 204—205° (bei 764 mm Druck). Die Ausbeute betrug 48 pCt. vom angewandten Naphtalin. In einem abgekühlten Gemisch von rauchender Schwefelsäure (200 Theile) und Schwefelsäureanhydrid (200 Theile) löst sich das Hexahydronaphtalin auf unter Bildung zweier isomerer Disulfosäuren, deren eine ein in Alkohol lösliches Kaliumsalz $C_{10}H_{12}(SO_3K)_2$, die andere ein in Alkohol unlösliches Kaliumsalz $C_{10}H_{12}(SO_3K)_2 + 1\frac{1}{2} H_2O$ liefert. Brom wirkt energisch auf Hexahydronaphtalin ein; aus dem Reaktionsprodukt wurde durch Kochen mit alkoholischem Kali und Destillation mit Wasserdampf ein Bromdihydronaphtalin $C_{10}H_9 \cdot Br$ (Siedepunkt 269—270°) isolirt.

Döbner.

Ueber die Pikrate des α - und β -Naphtols von C. Marchetti (*Gazz. chim.* XII, 502). α -, sowie β -Naphtol und Pikrinsäure verbinden sich in alkoholischer Lösung zu einem Pikrat $C_6H_2(NO_2)_3OH + C_{10}H_7OH$ (α , β). Das Pikrat des α -Naphtols bildet orangegelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 189—190°, ist sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Das Pikrat des β -Naphtols stellt gelbe, bei 155° schmelzende, in Alkohol, Aether und Chloroform leicht lösliche Nadeln dar. Ammoniak zerlegt beide Pikrate in ihre Componenten.

Döbner.

Beitrag zum Studium der Isomerie in der Pyridinreihe von Oechsner de Coningk (*Compt. rend.* 96, 437). Verfasser hat gefunden, dass beim Kochen der Platinsalze eines Gemisches von iso-

meren Pyridinbasen das Salz der einen Base sich leichter zersetzt, als das der anderen. So hat er die Platinsalze der beiden Lutidine (Sdp. 150—178) 1½ Stunden mit Wasser gekocht. Aus der heiss filtrirten Lösung schied sich sofort ein gelbes Salz ab, welches bei 204—205° schmolz und $(C_7H_9N)_2 \cdot PtCl_4$ zusammengesetzt war, während beim Verdunsten der Lösung schliesslich ein rothes Salz krystallisirte, das bei 179—180° schmolz und $(C_7H_9N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ zusammengesetzt sich zeigte. Letzteres Salz ist das des α -Lutidins.

Pinner.

Ueber Brucin von W. A. Steustone (*Chem. Soc.* 1883, I, 101—105). Brucin, mit concentrirter Salzsäure auf 140° erhitzt, spaltet Chlormethyl ab; es ist also wahrscheinlich ein Dimethoxystrychnin. Strychnin liefert bei der gleichen Behandlung kein Chlormethyl, sondern nur wenig Kohlensäure.

Schotten.

Zur Reingewinnung des Morphiums bei gerichtlichen Untersuchungen von Edmund Scheibe (*Pharm. Ztschr. f. Russland* 1883, 49—51). Verfasser empfiehlt, dem in der üblichen Weise mit säurehaltigem Wasser erhaltenen und mit Alkohol behandelten Auszug der Leichentheile durch Schütteln mit Amylalkohol von Farbstoffen zu befreien, dann das Morphin mit Amylalkohol aufzunehmen, die Lösung zu verdunsten, den Rückstand mit Säure zu extrahiren, das saure Extrakt nochmals mit Amylalkohol reinigen und dann aus der mit Ammoniak versetzten Lösung das Morphin durch eine Mischung von 10 Th. wasserfreiem Aether und 1 Th. Alkohol (95 pCt.) zu isoliren.

Gabriel.

Untersuchung über das Alkaloid Gelsemin und einige krystallisirten Salze desselben von A. W. Gerrard (*Pharm. Journ.* 1883, 641—643). Um das bereits von Sonnenschein (*diese Berichte* IX, 1182) untersuchte Alkaloid in krystallisirtem Zustand zu erhalten, wurden 12 kg der gepulverten Wurzel von *Gelsemium sempervirens* mit Alkohol extrahirt; es hinterblieb nach dem Verdunsten einen Rückstand, der sich in zwei Schichten trennte: die obere Schicht wurde mit verdünnter Salzsäure von Spuren Gelsemins befreit, die alsdann mit der unteren Schicht vereinigt wurden: letztere ward durch Wasserzusatz vom Harz befreit, darnach bei 60° eingedampft, mit Ammoniak behandelt und mit Aether gewaschen. Die ätherische Lösung von Gelsemin versetzte man nach freiwilligem Verdunsten des Ammoniaks mit Salzsäure bis zum Verschwinden der von Gelseminsäure herrührenden Fluorescenz, worauf sich hellgelbes Gelseminchlorhydrat abschied, welches nach wiederholter Reinigung rein weiss erschien und 20.2 g wog. Das Gelsemin selber ist spröde, durchsichtig und schwach in heissem Wasser löslich, aus welchem es sich

beim Erkalten unter Trübung abscheidet. Es krystallisirt schwierig aus Alkohol, erweicht bei 38°, schmilzt bei 45°. Die Lösungen der Salze haben einen ausgesprochenen, nicht stark bitteren Geschmack, und werden durch Kali oder Ammoniak gefällt; Lösungen, welche überschüssiges Ammoniak enthalten, lassen an der Luft körnige Gelseminkrystalle fallen. Die reine Base giebt mit starker Salpetersäure keine Färbung; ebensowenig mit Schwefelsäure; wenn man jedoch etwas Braunstein (oder Kaliumbichromat) hinzufügt, so entsteht ein Carmoisin, welches in Grün oder Blau übergeht [Strychnin giebt Purpur, dann Roth]. Die Reaction tritt noch bei einer Verdünnung von 1:100000 ein; Pikrinsäure giebt eine gelbe krystallinische, Platin- sowie Goldchlorid eine gelbe amorphe, in heissem Wasser lösliche Fällung. Das Chlorhydrat der Base bildet kleine, körnige oder prismatische Krystalle, welche sich mässig in Wasser, wenig in kaltem, besser in heissem Alkohol lösen. Das Bromhydrat krystallisirt besser und zwar ebenfalls in Prismen, Sulfat und Nitrat sind in Alkohol sowie Wasser leicht löslich und krystallisiren beim Verdunsten der Lösung. Die abweichenden Eigenschaften der Base (vergl. l. c.) veranlassten neue Analysen, welche zur Formel $C_{12}H_{14}NO_2$ führen und für die Salze die Zusammensetzung $(C_{12}H_{14}NO_2)_2 HCl$, $(C_{12}H_{14}NO_2)_2 HBr$, $(C_{12}H_{14}NO_2)_4 \cdot H_2PtCl_6$, $(C_{12}H_{14}NO_2)_2 H Au_2Cl_7$ ergeben, während Sonnenschein $C_{11}H_{13}NO_2$ gefunden hat. — Für die forensische Erkennung des Gelsemins dient der Umstand, dass es meist von der in alkalischer Lösung stark blau fluorescirender Gelseminsäure begleitet ist; reines Gelsemin wird in derselben Weise wie Strychnin abzuschneiden sein. — Bezüglich der physiologischen Wirkung des Gelseminbromhydrates theilt G. Rouch noch unter Reserve mit, dass beim rothen Frosch (*Rana temporaria*) die Wirkung der excitomotorischen Centren paralysirt wird. Auf das Auge wirkt Gelsemin nach J. Tweedy dem Atropin ähnlich, aber schwächer.

Gabriel.

Ueber das Andromedotoxin, das giftige Princip der Andromeda Japonica Thumb. von P. C. Plugge durch *Rec. trav. chim.* I, 285—287 (aus *Tijdschr. v. Pharm. in Nederland* van Haaxman en Legebeke, Dec. 1882). Die Substanz findet sich reichlicher in den Blättern als im Holze, geht durch die Membran des Dialysators, ist nicht flüchtig und wird von den Reagentien auf Alkaloide nicht angezeigt. Zu ihrer Gewinnung werden die Blätter zweimal mit Wasser, dann mit schwach alkalischem (natronhaltigem) Wasser ausgezogen, und die Lösung concentrirt, mit neutralem, darauf mit basischem Bleiacetat gefällt. Den Niederschlag entbleit man mit Schwefelwasserstoff, concentrirt die Lösung durch Erwärmen im Vacuum, extrahirt sie (sie muss sauer sein) mit Chloroform, welches

alsdann nach dem Verdunsten das Alkaloïd zurücklässt. Das Andromedotoxin reagirt mit Wasser benetzt schwach sauer, wird aus alkalischer Lösung durch Säuren, aus wässriger nicht durch basisches Bleiacetat niedergeschlagen (vergl. Eykman, *diese Berichte* XVI, 429); es besitzt reducirende Eigenschaften, indem es eine Lösung von Ferricyankalium mit Eisenchlorid, sowie von Ammoniummolybdat mit Salzsäure und Fröhde's Reagens blau, ammoniakalisches Silbernitrat (nicht Bismuthnitrat) schwarz färbt. Dass die Reduktion der Fehling'schen Lösung durch Andromedotoxin nach vorangegangenem Erhitzen mit Schwefelsäure deutlicher eintritt, konnte Verfasser nicht beobachten; also scheint kein Glycosid vorzuliegen (vergl. l. c.). Wird das Alkaloïd mit Salpetersäure befeuchtet auf dem Wasserbade eingetrocknet, so tritt goldgelbe Färbung ein, welche durch Ammoniakdampf in gelbbraun übergeht; 25procentige Phosphorsäure giebt auf dem Wasserbade eine rothviolette, in rothbraun übergehende Färbung. — Im Original finden sich endlich einige Angaben über die Abscheidung des Andromedotoxins, sowie seine toxikologischen und physiologischen Wirkungen: es scheint hauptsächlich auf die Respirationsorgane zu wirken.

Gabriel.

Ueber Angelikaöl von Laurent Naudin (*Bull. soc. chim.* 89, 114—116). Unter Hinweis auf seine früheren Arbeiten (*diese Berichte* XV, 254, 928) hält Verfasser die von Beilstein und Wiegand (*diese Berichte* XV, 1741) aus Angelikaöl isolirten 3 höheren Fraktionen für Gemische von Terebangelen mit seinen Isomeren, während er eine Fraktion von 158° überhaupt nicht auffand. Bezüglich der Bildung von Cymol aus Terpen wird auf Riban's Untersuchung (*diese Berichte* VI, 399) verwiesen.

Gabriel.

Ueber die Hydrogenisirung des Terpentins und des Cymols von P. Orlov (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1883 (1), 44). Zu den Versuchen diente das französische rechtsdrehende Terpentinsöl aus *Pinus maritima*, das nach dem Destilliren über Natrium bei 156—158° siedete. Je 3 g desselben wurden mit 10 g bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure und 0.5 g rothen Phosphors in mit Kohlensäure gefüllten zugeschmolzenen Röhren im Luftbade erst 24 Stunden lang bis zu 150° und dann nach dem Oeffnen ebenso lange bis auf 260—275° erhitzt. Aus 123 g Terpentinsöl wurden auf diese Weise 90 g eines öligen Produktes erhalten, von dem beim Fractioniren der grösste Theil zwischen 155 und 167° überdestillirte und sich als ein Gemisch isomerer Kohlenwasserstoffe von der Zusammensetzung $C_{10}H_{20}$ erwies, was durch Analyse, Dampfdichte und specifisches Gewicht der drei Fraktionen: 155—160°, 160—162° und 162—167° bewiesen wurde. Aus diesen Fraktionen konnten weder Sulfosäuren, noch Nitroprodukte, noch Bromadditionsderivate erhalten werden. Beim Oxydiren ver-

brannten die Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{20}$ fast vollständig zu Kohlensäure und Wasser, nur etwas Essigsäure wurde noch nachgewiesen. Die Hauptmenge des Terpentins hatte also vier Atome Wasserstoff addirt, ein kleiner Theil desselben war aber auch zerfallen unter Bildung von Toluol und Isoxytol. Aus den unbedeutenden Fraktionen $110-137^{\circ}$ und $137-155^{\circ}$ war es nämlich gelungen, durch Nitriren Dinitrotoluol und Trinitroisoxylol darzustellen. Ganz analog dem Terpentinsöl wurde auch das Cymol behandelt. Beim Fraktioniren der aus demselben erhaltenen Produkte ging die Hauptmenge zwischen 105 und 115° über und gab beim Nitriren Dinitrotoluol. Das Cymol zerfällt also unter denselben Bedingungen, unter denen das Terpentinsöl hydrogenisirt wird.

Jaweh.

Untersuchungen über einige Glucoside von H. Schiff (*Gazz. chim.* XII, 460). Methylarbutin wird bereitet durch Erwärmen von Arbutin in methylalkoholischer Lösung mit Jodmethyl und Kalihydrat; sein Schmelzpunkt wurde bei $175-176^{\circ}$ beobachtet; der Schmelzpunkt des reinen Arbutins liegt bei 187° . Das in beschriebener Weise dargestellte Methylarbutin ist identisch mit dem im natürlichen Arbutin bereits enthaltenen, sowie mit dem von Michael aus Methylhydrochinon und Acetoehlorglucose dargestellten. Die Differenzen in den Angaben der Schmelzpunkte führt der Verfasser darauf zurück, dass Gemische von Arbutin und Methylarbutin den anderen Beobachtern vorlagen. — Helicin (5 Theile) und Harnstoff (2 Theile) verbinden sich in alkoholischer Lösung zu einem im reinen Zustand krystallinischen, in Wasser ausserordentlich leicht löslichen Körper $(NH_2CONH)_2CHC_6H_4O \cdot C_6H_{11}O_5$, unter Abspaltung von Wasser. Die wässrige Lösung des Körpers besitzt einen bitteren Geschmack und giebt mit Quecksilbernitrat einen flockigen Niederschlag. Die Substanz wird beim Erwärmen mit Salzsäure leicht in ihre Componenten gespalten.

Mit Sulfoharnstoff verbindet sich Helicin zu einem analogen Körper $(NH_2CSNH)_2CHC_6H_4O \cdot C_6H_{11}O_5$. Auch mit vielen anderen Amidinen und Aminen vereinigt sich Salicin, so giebt es mit Toluylendiamin eine in intensiv gelben Blättchen krystallisirende Doppelverbindung $C_7H_6(NCH \cdot C_6H_4O \cdot C_6H_{11}O_5)_2$. Verfasser giebt dem Helicin, welches in allen seinen Reaktionen sich wie ein Aldehyd verhält, die Formel $C_6H_{11}O_5 \cdot OC_6H_4CH$, dem Salicin, aus welchem es durch Oxydation

(O)

entsteht, die Formel: $C_6H_{11}O_5 \cdot OC_6H_4CH_2OH$.

Dobner.

Untersuchungen über die Lapachosäure von E. Paternò (*Gazz. chim.* XII, 337). Die Lapachosäure (vergl. diese Berichte XII, 2369) ist in einem als Lapacho bezeichneten Farbholz enthalten.

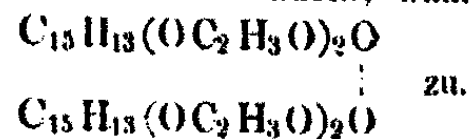
welches von einem in Südamerika heimischen Baume, einer Bigoniacee, stammt. Sie wird dem Farbholz durch Auskochen mit Natriumcarbonat entzogen und aus der Lösung des Natronsalzes durch Salzsäure gefällt. Die rohe Säure wird durch Behandeln mit Aether gereinigt, welcher eine amorphe Beimengung ungelöst zurücklässt, während die Lapachosäure in Lösung geht, welche schliesslich durch Krystallisiren aus Benzol im Zustande der Reinheit erhalten wird. Die Menge der reinen, aus dem Farbholz extrahirten Säure betrug etwa 5 pCt. Die Lapachosäure krystallisirt in monoklinen Prismen oder Blättchen, schmilzt bei 138° , ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in siedendem Alkohol, in heissem Benzol, weniger leicht in Aether. In Alkalien und alkalischen Erden löst sie sich mit rother Farbe. Die ammoniakalische Lösung wird durch die Lösung der meisten Metallsalze gefällt. Concentrirte Schwefelsäure löst die Lapachosäure mit blutrother Farbe. Die Zusammensetzung der Säure ist $C_{15}H_{14}O_3$. Die Säure ist einbasisch und bildet krystallisirende Salze, welche eine rothe Farbe besitzen. Leicht löslich in Wasser sind das Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalz, schwer löslich das Silber-, Calcium-, Baryum-, Strontium- und Bleisalz. Die Säure bildet ein in kleinen gelben Nadeln vom Schmelzpunkt $121-122^{\circ}$ krystallisirendes Anilinsalz $C_{15}H_{14}O_3 \cdot C_6H_7N$; das entsprechende Paratoluidinsalz, welches gelbe Blättchen bildet, schmilzt bei $129.5-130^{\circ}$, das Orthotoluidinsalz bei 135° .

Ein Monobromid der Lapachosäure, $C_{15}H_{13}BrO_3$, wird erhalten, indem man in eine Lösung von Lapachosäure (50 g) in Essigsäure (400 g) rasch eine Lösung von Brom (35 g) in dem gleichen Gewicht Essigsäure eingiesst; das Bromid wird durch Zusatz von viel Wasser aus der Lösung abgeschieden und durch Krystallisiren aus siedendem Alkohol gereinigt. Es bildet orangerothe, bei $139-140^{\circ}$ schmelzende Blättchen. Dies Bromid hat nicht den Charakter einer Säure, es löst sich in der Kälte nicht in Alkalien. Beim Erwärmen mit Salpetersäure liefert es Phtalsäure, während es in der Kälte durch Salpetersäure nicht afficirt wird. In Schwefelsäure, so wie in alkoholischem Kali löst es sich ohne Veränderung mit rothbrauner Farbe.

Ein Monoacetylderivat der Lapachosäure, $C_{15}H_{13}O_3(C_2H_3O)$, wird durch Erhitzen derselben mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid auf 150° im geschlossenen Rohr gewonnen, besser durch kurzes Erhitzen von 2 Theilen Lapachosäure, 2 Theilen Natriumacetat und 5 Theilen Essigsäureanhydrid. Die Monoacetylverbindung krystallisirt aus Alkohol in schwefelgelben, glänzenden Prismen vom Schmelzpunkt $82-83^{\circ}$. Beim Erhitzen derselben in essigsaurer Lösung mit Brom wird die Acetylgruppe eliminirt und durch Brom ersetzt, es entsteht das vorher erwähnte Bromid der Lapachosäure $C_{15}H_{13}BrO_3$. Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.48, welche auf 0° abgekühlt ist, löst die Acetylverbindung auf; aus der rothen Lösung fällt Wasser

ein Mononitroderivat $C_{15}H_{12}O_3(NO_2)(C_2H_5O)$, welches aus Benzol in rothen, bei $166\text{--}168^\circ$ schmelzenden Blättchen krystallisirt.

Wenn die Einwirkung des essigsauren Natrons und Essigsäureanhydrids auf Lapachosäure länger fortgesetzt wird, bis die anfangs rothe Farbe durch Gelb in Grün übergegangen ist, so entsteht eine Diacetylverbindung, welche aus siedendem Alkohol oder aus Essigsäure in farblosen Nadeln (Schmelzpunkt $131\text{--}132^\circ$) krystallisirt. Es gelingt nicht, durch Erwärmen mit Alkalien letztere wieder in Lapachosäure zurückzuverwandeln; wahrscheinlich kommt ihr die complexere Formel



Bei der Oxydation der Lapachosäure in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat entsteht in Folge tieferer Zersetzung Oxalsäure. Dagegen entsteht beim Erhitzen der Lapachosäure mit Salpetersäure von 1.38 spec. Gew., indem die anfangs rothe Farbe verschwindet, in beträchtlicher Menge (75 pCt. der angewandten Lapachosäure) Phthalsäure (Schmp. $195\text{--}200^\circ$).

Bei der Destillation der Lapachosäure (je 20 g) über Zinkstaub (je 200 g) in einer Verbrennungsröhre wurde Naphthalin gewonnen, ferner durch Brom absorbirbare ungesättigte Kohlenwasserstoffe; aus dem Bromprodukt wurde durch Destillation mit Wasserdampf und Fraktioniren ein bei $149\text{--}152^\circ$ siedendes Bromür, $C_4H_8Br_2$, sehr wahrscheinlich Isobutylbromür, $(CH_3)_2CBrCH_2Br$, sowie zweitens ein bei $217\text{--}222^\circ$ siedendes Bromür isolirt, dessen Natur noch nicht mit Bestimmtheit erkannt ist. Ferner treten Kohlenoxyd und Wasserstoff bei dieser Reaction auf.

Behandelt man die rothe Lösung der Lapachosäure in überschüssigem Alkali mit Zinkstaub, so wird sie entfärbt; Aether entzieht der mit Salzsäure angesäuerten Flüssigkeit ein in farblosen Nadeln krystallisirendes, gegen 100° schmelzendes Reduktionsprodukt, welches an der Luft sehr leicht wieder in Lapachosäure übergeht und eine Hydrolapachosäure darstellt.

Beim Erhitzen von Lapachosäure mit dem gleichen Gewicht rothen Phosphors und dem vierfachen Gewicht Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 127° entsteht ein flüssiger, bei $304\text{--}306^\circ$ siedender Kohlenwasserstoff, sehr wahrscheinlich Amylnaphthalin, $C_{10}H_7 \cdot C_5H_{11}$. Das pikrinsaure Salz desselben, $C_{10}H_7C_5H_{11} + C_6H_3N_3O_7$, bildet orangerothe Nadeln vom Schmelzpunkt $140\text{--}141^\circ$.

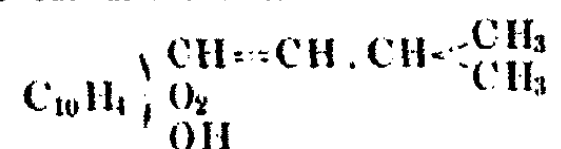
Wenn Lapachosäure (1 Gewichtstheil) allmählig in concentrirte Salpetersäure von 1.49 spec. Gew. (5 Theile) unter Abkühlung mit Eis eingetragen wird, so erhält man eine rothe Lösung, welche in einen grossen Ueberschuss von Wasser gegossen einen orangegelben

Körper abscheidet. Letzterer enthält neben einer in Alkohol und Aether leichter löslichen, in gelben, bei 116—117° schmelzenden Nadeln krystallisirenden Verbindung, die noch nicht näher untersucht ist, als Hauptprodukt das Lapachon $C_{30}H_{28}O_6$. Letzteres wird zweckmässiger erhalten durch Eintragen von 1 Theil Lapachosäure in 4 Theile concentrirter Schwefelsäure unter Abkühlung. Beim Eingiessen des rothbraunen Produkts in überschüssiges Wasser scheidet es sich in orangegelben Flocken aus und wird durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol gereinigt. Es stellt dann orangerothe Nadeln vom Schmelzpunkt 155—156° dar, ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether, leicht löslich in heissem Alkohol und Benzol. In concentrirter Salpetersäure, Schwefelsäure und Salzsäure löst es sich ohne Veränderung auf. Von der Lapachosäure, mit der es die gleiche empirische Zusammensetzung besitzt, unterscheidet sich das Lapachon prägnant durch seine Unfähigkeit, sich mit Alkalien zu verbinden.

Erhitzt man Lapachon mit einem Gemisch von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, so geht es in einen in allen Lösungsmitteln fast unlöslichen Körper über, welcher metallglänzende, bronzefarbene Blättchen bildet und sich spurenweise in Alkohol und Aether mit azurblauer Farbe löst. Derselbe scheint ein Anhydrid des Lapachons von der Formel $C_{30}H_{26}O_5$ zu sein.

Mit der Lapachosäure identisch ist jedenfalls eine von Arnoudon unter dem Namen »Taigusäure« und eine von Stein unter dem Namen »Groenhartin« beschriebene Substanz.

Aus dem gesammten chemischen Verhalten der Lapachosäure, namentlich aus ihrem Uebergang in Phtalsäure und in Amylnaphtalin leitet der Verfasser für dieselbe die Constitution



ab; er betrachtet sie als das Oxychinon eines Naphtylamylens.
 $C_{10}H_7 \cdot C_5H_9$

Döbner.

Physiologische Chemie.

Reifestudien an Kirschen und Johannisbeeren von C. Amthor (*Zeitschr. physiol. Chem.* VII. 197—208). Aus seinen in zahlreichen Thellen niedergelegten Untersuchungen zieht der Verfasser folgende Schlüsse: Der Wassergehalt der Kirschen steigt von Anfang des Versuches bis zur Reife um 398, der der Trockensubstanz um

295 pCt. Die Zunahme ist keine immer in demselben Verhältniss steigende; in einer Periode, 4 Wochen vor der Reife, bleibt die Wasserzufuhr gegen die Aufnahme von Trockensubstanz zurück. Der Aschegehalt einer Kirsche steigt bis zur Reife um 204, der Phosphorsäuregehalt um 195 pCt.; der Aschegehalt eines Kerns um 19.1, der Phosphorsäuregehalt eines Kerns um 20 pCt. Bei den Johannisbeeren nehmen mit zunehmender Reife Wasser und Trockensubstanz in gleichem Verhältniss zu und zwar während der 6 wöchentlichen Versuchszeit um 62 pCt. Der Aschegehalt steigt in dieser Zeit um 50 pCt., der Phosphorsäuregehalt um 47, der Schwefelsäuregehalt um 126 pCt.

Schotten.

Ueber das Vorkommen und Verhalten einiger Fermente von A. Baginsky (*Zeitschr. physiol. Chem.* VII, 209—221). Das Extrakt von *Carica Papaya* enthält ein sehr intensiv wirksames, bei neutraler und saurer Reaction Milch zur Gerinnung bringendes Ferment (Labferment). Extrakte von Artischocken und getrockneten Feigen wirkten nur sehr schwach, solche von *Drosera rotundifolia*, *Dionaea muscipula*, *Cephalotus follicula*, *Sarracena purpurea*, *Nepenthes* und *Leontodon Torraxacum* und von der Wurzel von *Brassica esculenta* waren vollkommen unwirksam. Ein sehr wirksames Labferment wurde in der Schleimhaut des Dünndarms vom Kalb gefunden und zwar war ein salzsaures Extrakt wirksamer als ein Glycerinextrakt und bedeutend wirksamer, als ein alkalisches. Die günstigste Temperatur für die Wirkung des Labfermentes vom Kälbermagen wurde in Uebereinstimmung mit Mayer zwischen 33 und 50° gefunden. Fäulnisfermente beeinträchtigen die Wirksamkeit des Labfermentes in saurer Lösung nicht. Alkalische Reaction schadet schon allein der Wirksamkeit des Labfermentes. Der Einfluss von Fäulnisfermenten (faulem Pankreassaft) allein auf die Gerinnung der Milch ist schwankend. In den meisten Fällen kam keine Gerinnung zu Stande. — Pepsin fand der Verfasser in Uebereinstimmung mit anderen Autoren in der Dünndarmschleimhaut. Pepsin wird durch Fäulnis in relativ kurzer Zeit vernichtet. — Entgegen der Beobachtung von Roberts fand der Verfasser im Trypsin kein milchgerinnendes Ferment und in Uebereinstimmung mit Langley, dass das Labferment durch Trypsin in alkalischer und neutraler Lösung rasch vernichtet wird. Die bekannte Thatsache, dass Trypsin durch Pepsin in saurer Lösung, nicht aber Pepsin durch Trypsin in alkalischer Lösung, vernichtet wird, fand der Verfasser bei seinen Versuchen bestätigt. Nur schien es ihm, dass Pepsin, welches lange der Einwirkung von Trypsin ausgesetzt war, etwas weniger intensiv wirke.

Schotten.

Notiz über das optische Drehungsvermögen des Leucins und Cytins von J. Mauthner (*Zeitschr. physiol. Chem.* VII, 222—226).

Leucin aus Casein zeigt in 10procentiger salzsaurer Lösung ein Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +17.54^\circ$, in alkalischer Lösung $[\alpha]_D = +6.65^\circ$. Die Concentration betrug 6.4 bezw. 5.6 g in 100 ccm. Die Leucine aus Gährungsacpronsäure und aus Isovaleraldehyd sind optisch inactiv. Die drei zur Zeit bekannten Leucine sind also alle unter sich verschieden, ebenso wie die ihnen correspondirenden Oxysäuren (Beilstein's *Handb.* S. 435; *diese Berichte* VII, 1109). Das Drehungsvermögen des Cystins wurde in 11procentiger salzsaurer Lösung bei einer Concentration von 2.1 und 0.84 g in 100 ccm $[\alpha]_D = -205.8^\circ$ gefunden. Kütz. der es zu -142° ermittelte (*diese Berichte* XV, 1401), hat vermuthlich ein anderes Lösungsmittel angewendet.

Schotten.

Zur Frage, ob das Casein ein einheitlicher Stoff sei, von Olaf Hammarsten (*Zeitschr. physiol. Chem.* VII, 227—273). In einer in *diesen Berichten* XIII, 2002 erwähnten Untersuchung kommen Danilewsky und Radenhausen zu dem Schluss, dass das Casein ein Gemenge von Casealbumin sei, seinem Verhalten nach identisch mit Serum- oder Lactalbumin und vier verschiedenen Protalbstoffen (Alkalialbuminaten). Die letzteren werden von Casealbumin durch wiederholtes Auskochen mit 45—50procentigem Weingeist getrennt; sie gehen in Lösung und fallen beim Erkalten wieder aus. Verfasser zeigt nun zunächst, dass das Casein, zumal das mit Essigsäure ausgefällte, kein Serumalbumin enthält, indem eine alkalische Lösung des Caseins durch Chlornatrium und durch Magnesiumsulfat vollständig gefällt wird, sodass im Filtrat kein Eiweisskörper mehr enthalten ist. Dann wird gezeigt, dass Casein durch Kochen mit Weingeist eine Veränderung erfährt. Nicht gekochtes Casein löst sich vollständig in Natriumphosphat, mit Weingeist gekochtes nur theilweise. In der Lösung der gekochten Probe entsteht durch Chlorcalcium ein Niederschlag und die Lösung gerinnt, wenn auch nicht immer, schon ohne Zusatz von Lab beim Erwärmen auf 40° . War das Chlorcalcium sehr allmählich zugesetzt, so lässt sich die Gerinnung ohne Lab vermeiden. Nach Danilewsky und Radenhausen soll Casealbumin mehr Schwefel enthalten als Caseoprotalbin und doch soll ersteres durch Lösen in Kalkwasser und Fällen mit Phosphorsäure aus dem schwefelärmeren Produkt entstehen! Verfasser glaubt, dass beim Fällen des Caseins mit Salzsäure, wie es Danilewsky und Radenhausen thun, etwas Globulin aus der Milch mitfällt; denn Globulin lässt sich aus dem Filtrat einer Essigsäurecaseinfällung durch Magnesiumsulfat in geringer Menge fällen und dieses Globulin ist verhältnissmässig reich an Schwefel. Uebrigens fand Verfasser, dass das mit Salzsäure gefällte Casein durchaus nicht immer mit Alkali und Blei eine stärkere Schwefelreaktion gab als das mit Essigsäure ausgefällte;

doch erscheint die Reaktion bei dem mit Salzsäure ausgefällten Casein meist früher. Während Danilewsky und Radenhansen den Schwefelgehalt des Casealbumins zu 1.23 pCt., den des Protalbumins zu 1.1—1.14 pCt. fanden, ergab dem Verfasser eine grössere Anzahl unter sich stimmender Analysen den Schwefelgehalt zu durchschnittlich 0.716 pCt. Dieser Werth wurde sowohl in dem nach Danilewsky mit Salzsäure gefällten, als in dem 3 bis 10mal mit Essigsäure gefällten Casein erhalten. Die weitere Analyse ergab die Zusammensetzung des Caseins zu

C	=	52.96	pCt.
H	=	7.05	„
N	=	15.65	„
P	=	0.847	„
S	=	0.716	„

Der Phosphorgehalt des Caseins wurde gleich hoch gefunden, wenn die Milch vor der Fällung durch Papier filtrirt war und wenn nicht. Daraus, und weil sich der Phosphorgehalt beim häufigen Lösen und Wiederfällen des Caseins nicht änderte, geht hervor, dass einmal das Nuclein nicht im Milchserum suspendirt ist, und dann, dass das Casein kein Gemenge von Nuclein mit einem Eiweissstoff, sondern ein Nucleoalbumin ist. Verfasser kann daher auch nicht der Annahme von Danilewsky beipflichten, dass sich aus Eiereiweiss durch Einwirkung von Natronlauge wahres Casein darstellen lasse. Denn erstens ist die Gerinnung eines solchen Produktes durch Lab nicht allein beweisend. zweitens aber tritt in den nach Danilewsky dargestellten Präparaten die Gerinnung auch oft schon ohne Lab beim blossen Erwärmen ein.

Schotten.

Zur Kenntniss der gepaarten Schwefelsäuren von A. Kossel (*Zeitschr. physiol. Chem.* VII, 292—296). Wird der Harn von mit Phenetol gefütterten Hunden mit Barytwasser übersättigt, filtrirt, das Filtrat mit Salzsäure neutralisirt und zum Syrup eingedampft, so scheiden sich Krystalle eines ziemlich schwer löslichen Barytsalzes aus, die sich aus heissem Wasser umkrystallisiren lassen. Das Barytsalz ist ein Doppelsalz von phenol- und kresolschwefelsaurem Baryt einerseits und chinäthonsaurem Baryt andererseits (vergl. *diese Berichte* XIII, 1879). Beim Kochen mit Salzsäure scheiden sich aus dem Barytsalz Phenole und Schwefelsäure ab und die Lösung besitzt durch die Zersetzung der Chinäthonsäure die Fähigkeit Kupfer zu reduciren. Wird das Barytsalz mit schwefelsaurem Kali zerlegt und die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte und eingedampfte Lösung mit Alkohol versetzt, so krystallisirt chinäthonsaures Kali aus. Aus dem Filtrat lässt sich durch Behandlung mit kohlensaurem Baryt kresolschwefelsaurer Baryt darstellen. Die Doppelsalze von chinäthonsaurem und

phenolschwefelsaurem und von chinäthonsaurem und kresolschwefelsaurem Baryt lassen sich auch leicht künstlich darstellen. — Die Trennung von ätherschwefelsaurem und schwefelsaurem Baryt in Harn ist, wie Baumann angiebt, in saurer Lösung vorzunehmen, nicht nach Salkowski in alkalischer, da in alkalischer Lösung Doppelsalze von Glycuronsäure und Aetherschwefelsäure ausfallen können. Schotten.

Zur Kenntniss der Fäulnissalkaloide von L. Brieger (*Zeitschr. physiol. Chem.* VII, 274—281). Wird Pepton, welches aus Fibrin mittels Magensaftes gewonnen und frei von Fäulnissprodukten (Indol, Phenole, Oxysäuren) ist, eingedampft, mit Aethylalkohol ausgekocht und der nach Verdunsten des Alkohols bleibende Rückstand mit heissem, reinem Amylalkohol aufgenommen, filtrirt und eingedampft, so bleibt eine amorphe Masse, welche stark giftige Eigenschaften besitzt. Die Substanz ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aether, Benzol und Chloroform. Die wässrige Lösung wird durch Phosphormolybdän- und Phosphorwolframsäure weiss gefällt, durch Kaliumcadmiumjodid und Kaliumquecksilberjodid gelb, durch Cadmiumwismuthjodid roth gefällt. Auch Gold- und Quecksilberchlorid rufen in der Lösung Niederschläge hervor, Platinchlorid dagegen nicht. Jodlösungen geben braune Niederschläge, Tannin färbt die Lösung braun, Ferricyankalium und Eisenchlorid blau. Der durch Millon'sches Reagens gefällte weisse Niederschlag wird beim Kochen intensiv roth. Die tödtliche subcutane Dosis des eingedampften Extractes ist für Frösche 0.05 bis 0.1 g. für Kaninchen 0.5 bis 1 g. Dem Tode geht ein lähmungsartiger und schlafsüchtiger Zustand voraus. Die giftige Substanz wurde auch einmal aus trockenem Witte'schen Pepton dargestellt. In der Folge gelang die Darstellung aus diesem Pepton nicht mehr und es wurde constatirt, dass auch dieses Pepton an sich absolut keine giftigen Eigenschaften besass, dass es aber bei erneuter Einwirkung von künstlichem Magensaft geringe Mengen des Giftes lieferte. Dieselbe toxische Substanz lässt sich aus gefaulten Eiweisskörpern, wie Fibrin, Casein, Gehirn, Leber und Muskelfleisch, darstellen. Die in letzter Zeit (*diese Berichte* XVI, 578) mehrfach im Urin beobachtete giftige Substanz ist möglicher Weise mit der aus dem Pepton gewonnenen identisch. Schotten.

Analytische Chemie.

Ueber die Ersetzung des Schwefelwasserstoffs beim allgemeinen Gange der qualitativen Analyse durch unterschwefligsaures Ammonium von A. Orłowsky (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1883 (1) 32). Aus seinen Untersuchungen über die Einwirkung des unterschwefligsauren Ammoniums und Natriums auf Lösungen von

Salzen der gewöhnlich vorkommenden Metalle zieht Verfasser folgende Resultate: 1) Alle Metalle, die durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung fällbar sind, werden auch durch unterschwefligsaures Ammonium oder Natrium aus kochender mit Salzsäure angestuerter Lösung gefällt. Eine Ausnahme bildet nur das Blei, das unter diesen Bedingungen in Lösung bleibt und theilweise auch das Cadmium, wenn die Flüssigkeit sehr sauer ist. 2) Die auf diese Weise gefällten Metalle lassen sich mittelst Schwefelalkalien in zwei Gruppen theilen. 3) Die durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung nicht fällbaren Metalle werden auch durch das unterschwefligsaure Salz nicht gefällt. 4) Die Salze der alkalischen Erden dagegen zeigen zum unterschwefligsauren Salze ein ganz anderes Verhalten, als zu Schwefelwasserstoff und zu Schwefelammonium. In neutralen oder alkalischen Lösungen entstehen unterschwefligsaure alkalische Erden, die aus saurer Lösung durch Ammoniak gefällt werden. Bei längerem Kochen zersetzen sich die unterschwefligsauren alkalischen Erden in schwefelsaure und schwefligsaure Salze. Die Lösungen von unterschwefligsaurem Ammonium oder Natrium können also sowohl zur Entdeckung, als auch zur Trennung der Metalle von einander benutzt werden. Als sehr empfindliche Reaktionen können z. B. die Bildungen der Sulfide des Antimons, Arsens, Quecksilbers (als Oxydulsalz) und Baryums gelten. Bei Anwendung des unterschwefligsauren Ammoniums oder Natriums zum systematischen Gange der qualitativen Analyse verfährt Orłowsky folgendermassen: Aus der zu untersuchenden Lösung werden zuerst mittelst Ammoniumsulfat Blei, Baryum, Strontium und theilweise auch Calcium ausgefällt und im Niederschlage auf gewöhnliche Weise entdeckt. Das Filtrat, das keine Salpetersäure enthalten darf, wird mit Salzsäure angesäuert, bis zum Sieden erhitzt und dann allmählich mit unterschwefligsaurem Ammonium oder Natrium versetzt, und zwar so, dass nach jedesmaligem Zufügen desselben geschüttelt und wieder erwärmt wird. Ein Ueberschuss des Reagens ist zu vermeiden. Die Flüssigkeit muss bis zu Ende der Fällung, während welcher beständig schweflige Säure entweicht, sauer bleiben. Filtrirt wird nach dem Erkalten. Der Niederschlag kann die Sulfide des Sb, As, Sn, Au, Pt, Hg, Ag, Cu, Bi und Co enthalten. Dieselben können nun weiter mit Schwefelammonium behandelt werden. Das Filtrat wird mit Ammoniak neutralisirt und wie gewöhnlich mit Schwefelammonium gefällt, wobei man aber im Niederschlage noch Cadmium erhalten kann, das beim weiteren Gange der Analyse beim Zink und Mangan aufgefunden wird. In dem zuletzt zu erhaltenden Filtrate muss endlich ausser nach den Alkalien, Calcium und Magnesium auch noch nach Antimon und Zinn gesucht werden; da diese beiden Metalle, ebenso wie das Cadmium, aus zu saurer Lösung vom unterschwefligsauren Ammonium nicht vollständig gefällt werden.

Jawcin.

Oxalsäureanhydrid als Mittel zur Urprüfung alkalimetrischer Flüssigkeiten und des Chamäleons von W. Hampe (*Chemiker-Zeitung* 1883, 73 und Berichtigung 106). — Für die Herstellung genauer Normallösungen bietet die Anwendung krystallisirter, wenn auch mit aller Sorgfalt gereinigter Oxalsäure keine hinreichende Gewähr. Verfasser empfiehlt daher die leicht in völliger Reinheit zu gewinnende entwässerte Säure. Die bei 100° unter häufigem Aufrühren getrocknete Säure wird in kleinen Portionen in einer Platinschale auf dem Sandbade erwärmt. An einer Klammer befestigt taucht in die Platinschale bis dicht über die Oxalsäure ein abgesprengtes Becherglas, dessen obere Oeffnung ein mit kleinen Löchern versehenes Fliesspapier verschliesst. Das Sublimat, lange seidenglänzende Krystalle von $H_2C_2O_4$, werden von Zeit zu Zeit mit einer Federfahne aus dem Becherglase entfernt und in einem Exsiccator über Schwefelsäure aufbewahrt. Für den Gebrauch wird etwa 1g der Krystalle in einem Heidelberger Röhrchen mit eingeriebenem Stöpsel auf 100° erwärmt, um etwa wieder angezogene Feuchtigkeit zu entfernen. Verflüchtigung tritt bei dieser Temperatur noch nicht ein. Auch zur Urprüfung der Chamäleonlösung verdient die entwässerte Oxalsäure den Vorzug vor dem Eisendoppelsalz und vor metallischem Eisen, dessen Reinheit eine sehr wechselnde ist.

Schertel.

Ueber die Bestimmung des Stickstoffes in Gemengen, welche stickstoffhaltige organische Substanz, Ammoniaksalze und Nitrate enthalten von H. B. Shepherd (*Chem. News* 47, 75—78). Verfasser giebt die Resultate, welche er nach verschiedenen Bestimmungsmethoden erhalten hat und beschreibt einen Apparat, welcher von Lunge's Nitrometer nur unwesentlich abweicht.

Schertel.

Modification eines Verfahrens zur Bestimmung des wirksamen Chlors im Bleichkalk von J. W. Chalmers Harvey (*Chem. News* 47, 51). Statt eine gewogene Quantität Eisendraht in Salzsäure zu lösen und zu ermitteln, welches Volum der Bleichkalklösung erforderlich ist, um alles Eisenchlorür in Chlorid überzuführen, dünkt es dem Verfasser vortheilhaft, die Eisenchlorürlösung dadurch herzustellen, dass man zu einer überschüssigen Lösung von Eisenchlorid eine abgemessene Menge verdünnten Zinnchlorürs von vorher bestimmter Wirksamkeit zufügt, und dazu aus einer Bürette so lange von der Chlorkalklösung zufließen lässt, bis die Tapfprobe keine Reaktion mit Ferricyankalium ergibt.

Schertel.

Ueber die Nachweisung des Strontiums von F. Ransom (*Pharmac. Journ.* 1883, 626). Für die qualitative Trennung von

Baryum und Strontium ist bemerkenswerth, dass verdünnte neutrale Lösungen eines Strontiumsalzes mit gelbem Kaliumchromat Trübungen hervorrufen, welche beim Erwärmen zu dicken Niederschlägen werden. Enthält die Lösung nur 0.5 pCt. Strontiumnitrat oder weniger, so erscheint der Niederschlag erst beim Kochen und lagert sich in scheibenförmigen Aggregaten an der Gefässwand ab. Freie Essigsäure verhindert die Fällung in der Kälte; beim Erwärmen scheiden Lösungen die mehr als 2 pCt. Strontiumnitrat enthalten, noch Niederschläge aus. Auch Ammoniumacetat verhindert die Fällung des Strontiumchromates. (Vergl. H. Kämmerer, *Zeitschr. anal. Chem.* 12, 375.) Schertel.

Gegenwart von Tellur im Kupfer von T. Egleston (*Chem. News* 47, 51). Schwarzkupfer aus Coloradoerzen entwickelte beim Erhitzen im Flammofen bei Luftzutritt dichte weisse Dämpfe von telluriger Säure. Daraus gewonnenes Kupferraffinat hatte das Ansehen gewöhnlichen Barrenkupfers, enthielt aber noch 0.083 pCt. Tellur. Beim Walzen entstanden darin sogleich feine Risse, welche bei einer Stärke von 0.03 m durch das ganze Blech gingen; bei 0.008 m Stärke zerfiel dasselbe in Stücke. In der Kälte ist solches Metall dicht und hämmerbar. Schertel.

Borsaures Manganoxydul von N. Wiley Thomas (*Americ. Chem. Journ.* 4, 358). Der Niederschlag von Manganborat, welcher bei der von E. F. Smith beschriebenen Borsäurebestimmung (*diese Berichte* XVI, 88) entsteht, wurde vom Verfasser analysirt und wie bereits von Smith angegeben, der Formel MnB_4O_7 entsprechend zusammengesetzt gefunden. Schertel.

Ueber die Bestimmung des Eisens in salzsaurer Lösung mittelst Kaliumpermanganat von N. Wiley Thomas (*Americ. Chem. Journ.* 4, 359). Die störende Wirkung der Salzsäure wird durch Bleichlorid ebenso wie durch das von Cl. Zimmermann (*diese Berichte* XIV, 779) empfohlene Mangansulfat aufgehoben. Schertel.

Ueber die Trennung des Nickels vom Kobalt von G. Vortmann (*Monatsh. für Chem.* 4, 1—9). Zur Erkennung geringer Mengen Nickel neben viel Kobalt, ebenso wie von Spuren von Kobalt neben viel Nickel schlägt Verfasser vor, die mit Salmiak versetzte ammoniakalische Lösung der beiden Metalle mit unterchlorigsaurem Natron zu oxydiren, wodurch bei Gegenwart von Kobalt die Lösung sich tief roth färbt. Das Kobalt ist als Luteosalz in der Lösung vorhanden. Verdünnt man mit Wasser und setzt etwas Kalilauge zu, so bleibt das Kobalt in Lösung, während das Nickel als Oxydulhydrat gefällt wird. Aus dem Filtrat kann man darauf das Kobalt mit Schwefelammonium niederschlagen. Pinner.

Ueber die chemische Zusammensetzung der Lava vom Ausbruch des Aetna im Jahre 1669 von L. Ricciardi (*Gazz. chim.* XII, 454). Die Analyse ergab als Bestandtheile: Kieselsäure (49 pCt.), kleine Mengen Phosphorsäure, Titansäure, Schwefelsäure, ferner Thonerde, Eisen, Mangan, Kalk, Magnesia, Kali, Natron.

Döhner.

Mineralien von Fritz Island, Pennsylvanien, von Benjamin Sadtler jun. (*Americ. Chem., Journ.* 4, 357). Enthält die Analysen eines Chabazites, Mesolites und Apophyllites vom genannten Fundorte.

Schertel.

Chemische Analyse der Kronenquelle zu Salzbrunn in Schlesien von Th. Poleck (*Journ. pr. Chem., N. F.* 27, 45—48). Die Quelle gehört zu den alkalisch-salinischen Sauerlingen; ihr Gehalt an doppeltkohlensaurem Lithion (0.0114 per Mille) neben Natron stellt sie in die Reihe der stärkeren Natron-Lithiumquellen.

Schotten.

Analysen Lothringer Weine von C. Weigelt (*Ztschrft. für Wein-, Obst- und Gartenbau in Elsass-Lothringen* 1883, No. 3). Verfasser hat aus einer Reihe von Traubenproben 1881^{er} Gewächses (vorzugsweise »blaue Burgunder«) Weine dargestellt und diese untersucht.

Ich gebe hier einen Auszug der erhaltenen Resultate in umstehender Tabelle (S. 812).

Die angegebenen Daten wurden nach den Methoden gewonnen, über welche die Theilnehmer der Conferenzen rheinischer Oenochemiker zu Neustadt/Mainz im Frühjahr 1882 sich geeinigt hatten, und deren Publikationen in der Zeitschrift f. analyt. Chemie demnächst bevorsteht.

Proskauer.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
	Mörching	Marsal	Vic a. d. Seille	Novéant	Corny	Ars a. d. Mosel	Wallières	St. Julien h. Metz	Hayingen	Barzellona
Alkohol, Gewichts-Proc.	6.21	10.46	9.64	6.57	7.00	7.47	7.93	7.27	6.28	12.00
Extrakt	2.118	2.261	2.651	2.000	2.078	2.264	2.787	1.981	2.067	2.528
Fixe Säure	0.420	0.907	0.960	0.495	0.528	0.480	0.480	0.495	0.420	0.412
Flüchtige Säure	0.195	0.135	0.110	0.117	0.157	0.155	0.202	0.170	0.117	0.187
Freie Weinsäure	0.026	0.041	—	0.028	0.028	0.029	0.033	0.034	0.015	0.059
Glycerin	0.638	—	0.593	0.408	0.244	0.439	0.380	0.529	0.508	0.773
Mineralstoffe	0.168	0.155	0.169	0.156	0.190	0.206	0.255	0.176	0.169	0.205
Schwefelsäure	0.006	0.004	0.004	0.004	0.004	0.009	0.007	0.006	0.008	0.126
Phosphorsäure	0.024	0.036	0.034	0.026	0.028	0.047	0.033	0.030	0.035	0.031
Polarisation (200mm Halb- schatten)	±0	+0.2	-0.1	±0	±0	-0.2	-0.1	+0.1	-0.1	-0.2
										rothe und weisse Trauben

Bericht über Patente

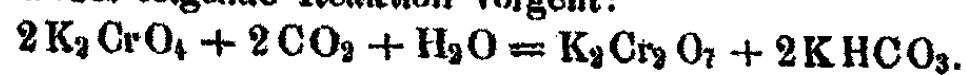
von Rud. Biedermann.

Löwig in Breslau. Verfahren zur Darstellung von Aetznatron und Aetzkali durch Glühen von Natriumcarbonat oder Kaliumcarbonat mit Eisenoxyd. (D. P. 21593 vom 31. August 1882.) Wird Natriumcarbonat mit Eisenoxyd stark geglüht, so bildet sich unter Entweichen der Kohlensäure eine von Löwig Natriumferrid genannte Verbindung von Natron mit Eisenoxyd. Dieselbe zerfällt mit Wasser in ihre Bestandtheile. Das Eisenoxyd muss möglichst rein, besonders kieseläurefrei sein und soll nicht fein gemahlen, sondern als sandig körniges Pulver angewendet werden. Das nach dem Auslaugen der Schmelze zurückbleibende Eisenoxyd kann gleich wieder verwendet werden. Die Mischung soll auf 1 Molekül Natriumcarbonat 2 Moleküle Eisenoxyd enthalten. Das Glühen wird in eisernen Retorten vorgenommen.

H. Schüchtermann in Dortmund und E. Kocke in Rothenfelde. Neuerung im Ammoniaksodaverfahren. (D. P. 21590 vom 14. Juli 1882.) Wenn zur Gewinnung des Natriumbicarbonats im Ammoniaksodaverfahren eine Zeit lang Kohlensäure in die ammoniakalische Kochsalzlösung geleitet und ein bestimmtes Quantum Bicarbonat gefällt ist, so tritt ein Moment ein, in dem kein Niederschlag mehr erfolgt, obgleich noch unzersetztes Kochsalz vorhanden ist. Die von dem Bicarbonat getrennte Lauge wird nun vor ihrer Verarbeitung auf kohlensaures Ammoniak bezw. Ammoniak mit Aetznatron oder mit Ammoniak versetzt. Durch diesen Zusatz wird das in der Lauge neben Kochsalz und Salmiak enthaltene doppeltkohlensaure Ammoniak in einfach kohlensaures Ammoniak umgewandelt. Wird jetzt von neuem Kohlensäure zugeleitet, so beginnt der Fällungsprocess auf's neue. Wird jetzt wiederum Aetznatron oder nach vorheriger Abscheidung des Bicarbonats Ammoniak zugesetzt und Kohlensäure durchgeleitet, so wird wieder ein Theil des Kochsalzes in Bicarbonat übergeführt und kann durch Wiederholung des Verfahrens die Umsetzung des Kochsalzes in Bicarbonat beliebig weit getrieben werden.

Jacob Pontius in Elberfeld. Darstellung saurer chromsaurer Salze mittelst Kohlensäure. (D. P. 21589 vom 30. Juni 1882.) Die aus Chromeisenstein mit Kalk und Potasche erhaltene Schmelze wird mit der unten erwähnten Mutterlauge ausgelaugt. Das in der Schmelze befindliche neutrale Calciumchromat wird durch das in der Mutterlauge enthaltene Kaliumbicarbonat in Kaliumsalz umge-

wandelt. Die erhaltene Lösung von neutralem Kaliumchromat wird mit Kohlensäure unter einem Druck von mehreren Atmosphären behandelt, wobei folgende Reaktion vorgeht:



Die von dem Kaliumbichromat getrennte Mutterlauge dient zum Auslaugen der Schmelze. — Nach einer Modifikation des Verfahrens wird die Schmelze mit Wasser unter Einpressen von Kohlensäure und in der Hitze ausgelaugt. Das neutrale Kaliumchromat, sowie das neutrale Calciumchromat der Schmelze werden in die sauren Salze verwandelt und das dabei sich ergebende Kaliumcarbonat setzt sich mit dem sauren Calciumchromat zu Kaliumbichromat und Calciumcarbonat um. Die Lösung enthält also nur Kaliumbichromat und wird zur Krystallisation gebracht. In ähnlicher Weise werden das Natriumbichromat und das saure chromsaure Calcium gewonnen. Aus letzterem lassen sich durch Umsetzung mit den entsprechenden Sulfaten Kalium- oder Natriumbichromat darstellen, durch Zusatz von Magnesia oder Magnesiumcarbonat und Behandeln des Gemisches mit Kohlensäure auch Magnesiumbichromat.

Francis J. Bolton in London. Umwandlung von Strontiumsulfat in Strontiumcarbonat. (D. P. 21588 vom 20. Juni 1882.) Gemahlener Cölestin wird mit einer Mischung von Kohlensäure und Ammoniak behandelt, indem Hohofengase und dergleichen bei gewöhnlicher Temperatur durch das angefeuchtete Pulver geleitet werden. Das Ammoniumsulfat wird ausgelaugt.

George T. Lewis in Philadelphia. Verfahren zur Verarbeitung von Bleirauch auf Bleiglätte und Mennige. (D. P. 21296 vom 18. Juli 1882.) Der aus Bleiglanzen entwickelte Bleirauch enthält Bleisulfat, Bleisulfit, Bleioxyd, Arsenik und Antimon, auch Bleisulfid und bei Gegenwart von Zinkerzen auch Zinkoxyd. Der Bleirauch wird mit Soda oder Aetznatron gemischt und dann geröstet. Durch Auswaschen des Röstproduktes werden Natriumsulfat und -sulfit, sowie die arsen- und antimonhaltigen Natriumverbindungen abgeschieden. Die Bleiverbindungen sind in Bleioxyd übergeführt. Der Bleirauch kann auch mit Soda- oder Aetznatronlösung gekocht werden, wobei sich Bleicarbonat und -hydroxyd bilden, während Arsen und Antimon sich auflösen. Der ausgewaschene Niederschlag wird geröstet. Bei Gegenwart von Zinkverbindungen werden diese zunächst durch Kochen mit Schwefelsäure entfernt. Ist Bleisulfid vorhanden, so geht ein Kochen mit Chlorkalklösung voraus. Aus den Lösungen wird nach Abscheidung des Arsens und Antimons Natriumsulfat gewonnen.

Georges Rocoeur in Lüttich. Neuerungen in der Verarbeitung phosphorhaltiger Metallschlacken. (D. P. 21240 vom 28. Januar 1882.) Die phosphorhaltigen Metallschlacken werden

in einem Schachtofen durch reducirendes Schmelzen in einen Lech umgewandelt, der fast das gesammte Eisen und Mangan und den gesammten Phosphor enthält. Der Lech wird beim Abstechen granulirt und alsdann in grossen Behältern mit heisser Schwefelsäure oder Salzsäure behandelt. Die Zersetzung des Leches durch die Säuren findet unter Entweichen von Wasserstoff und Phosphorwasserstoff statt. Diese Gase werden durch ein Rohr nach einer Anzahl Brenner geleitet, durch welche ein kleiner Flammofen erwärmt wird. Der beim Verbrennen der Gase erzeugte Wasserdampf und die Phosphorsäure werden nach einer besonderen Condensationskolonne geleitet. Die Phosphorsäure wird hierbei als wässrige Lösung gewonnen und ist Handelsartikel. Bei der Zersetzung des Lechs bildet sich eine Lösung von Eisen- und Manganchlorür oder Eisen- und Mangansulfat, die Phosphor als saures Phosphat enthält. Aus der salzsauren Lösung kann man Eisen und Mangan durch Kalk oder durch kohlensauren Kalk nach bekanntem Verfahren fällen.

Statt des Kalkes kann man mit Vortheil auch zerkleinerte Schlacken des basischen Frischprocesses benutzen, die einen Ueberschuss an Kalk enthalten. In diesem Falle treten die Eisen- und Manganoxyde und die Phosphorsäure dieser Schlacken zu dem Oxyd und phosphorsauren Eisenniederschlag hinzu und vermindern so die Kosten der Concentration eines entsprechenden Lechs. Die Phosphorsäure schlägt sich als basisch-phosphorsaures Eisen neben Eisenoxyd nieder. Um beide Produkte zu trennen und die Phosphorsäure in für die Phosphatfabrikanten brauchbarer Form zu erhalten, mischt man den phosphorsauren Eisenniederschlag mit schwefelsaurem Kali und calcinirt das Gemenge im Flammofen. Die Masse wird dann mit Wasser ausgelaugt und das gelöste phosphorsaure Kali zur Krystallisation gebracht.

Adolph Frank in Charlottenburg. Verfahren zur Herstellung fester poröser Steinmassen aus künstlich dargestellter oder natürlich vorkommender, feinzerteilter Kieselerde und organischen Alkali- bezüglich Erdalkaliverbindungen. (D. P. 21074 vom 6. December 1881.) Dies Verfahren beruht auf gleichzeitiger Anwendung verbrennlicher, organischer Stoffe mit Alkalien oder alkalischen Erden als Bindemittel für Kieselerde (oder Kieselguhr). So werden als Bindemittel verwendet: weinsaures Kali, weinsaures Kalinatron, Rückstände der Zuckergewinnung aus den Rübensyrupen durch Elution, Zuckerkalklösung, Auflösungen von ätzenden, kohlensauren oder organischsauren Alkalien in Blut u. s. w.

Diese Mischung wird feucht angemacht, geformt, getrocknet und gebrannt. Hierbei verhindert die Verkohlung der zwischenlagernden organischen Stoffe ein Zusammensintern und Dichtwerden der einzelnen Kieselerdepartikelchen, während die Alkalien oder alkalischen

Erden doch eine genügende chemische Bindung und Versinterung bewirken, um feste poröse Massen zu erzielen. Je nachdem der Verglühprocess in offenen oder geschlossenen Gefässen stattfindet, verbrennt die organische Substanz vollkommen oder lässt sehr fein vertheilten Kohlenstoff, zwischen der Kieselerde lagernd, zurück. Wenn das poröse Material zur Absorption von Carbonsäure oder Brom dienen soll, welche Stoffe damit in fester Form dispensirt und dosirt werden können, so setzt man die fertig gebrannten Stücke noch glühenden Alkalidämpfen aus oder glasirt sie auf andere bekannte Weisen äusserlich. Man gewinnt so nach aussen völlig dichte, flaschenartige Körper, die, nachdem an passender Stelle kleine Oeffnungen in den Glasurüberzug gemacht sind, die Flüssigkeiten begierig aufsaugen und danach durch ein geeignetes Material bis zum Gebrauch verschlossen werden können.

Julius Kathe in Deutz. Feuerfeste Asbestfarbe zum Schutz von Holzgebäuden. (D. P. 20937 vom 7. Februar 1882.) Asbeststaub (30 pCt.) wird mit Thon (20 pCt.) innig gemischt und mit Wasser (30 pCt.), Borax (10 pCt.) und Wasserglas (10 pCt.) einige Zeit erwärmt und gemahlen, wobei eine Farbe zugesetzt werden kann.

J. Duke in Glastonbury. Reinigung von Gas und Bereitung eines Düngmittels. (Engl. P. 2981 vom 23. Juni 1882.) Phosphorsaurer Kalk wird mit Salzsäure behandelt. Dann wird der Kalk durch Schwefelsäure gefällt. Das saure Calciumphosphat und der Gips werden mit Torfkohle und einem anderen porösen Material gemischt, und die Mischung kommt in feuchtem Zustande in die Gasreiniger. Auch soll eventuell noch Kainit hinzugesetzt werden.

Peter Spence in Manchester. Verarbeitung von Gasen, die sich bei der Fabrikation von Ammoniaksalzen aus Gaswasser entwickeln. (Engl. P. 1494 vom 28. März 1882.) Die Gase, die nach der Absorption des aus Gaswasser gewonnenen Ammoniaks durch Schwefelsäure übrig bleiben, Wasserdampf, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff, werden zunächst durch eiserne Kühlröhren geleitet, wo der Dampf condensirt wird. Der Schwefelwasserstoff wird dann verbrannt, indem die Gase in die Oefen geleitet werden, wo die geschwefelte Gasreinigungsmasse verbrannt wird, um zur Fabrikation von Schwefelsäure zu dienen.

Wilhelm Städel in Darmstadt. Darstellung der mono- und dialkylirten Abkömmlinge des Anilins und des Tolidins. (D. P. 21241 vom 3. Februar 1882.) Erhitzt man je ein Molekül der Bromhydrate des Anilins, seiner Homologen oder der Substitutionsprodukte dieser Körper mit je einem Molekül nebst circa 10 pCt. Ueberschuss Aethylalkohol während 8 bis 10 Stunden in Autoklaven auf 145 bis 150° C., so entstehen glatt, und meistens fast ganz

ohne Nebenprodukte, tertiäre Basen, wie beispielsweise Diäthylanilin. Wendet man die bezeichneten Bromhydrate und Alkohole in molekularen Verhältnissen an, so erhält man bei derselben Temperatur Gemische primärer, sekundärer und tertiärer Basen, in welchen die sekundäre Base der Menge nach vorwaltet.

Die Ausbeuten an tertiären Basen bei ersterem Verhältniss schwanken je nach der Natur der Base und des Alkohols, von denen man ausging, zwischen 80 und 99 pCt., die der sekundären Basen beim zweiten Verhältniss zwischen 35 und 55 pCt. der theoretischen Ausbeute. Noch leichter, nämlich bei 125 bis 130° C., gehen die beschriebenen Reaktionen unter Anwendung der Jodhydrate der bezeichneten Basen an Stelle der Bromhydrate vor sich.

Die durch Alkalien oder Kalk aus den Reaktionsprodukten des ersten Mischungsverhältnisses abgeschiedenen tertiären Basen werden durch Destillation rein gewonnen.

Farbwerke, vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a/M. Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen durch Erhitzen von acetylierten Basen mit wasserentziehenden Mitteln. (D. P. 21682 vom 6. April 1882; Zusatz zu D. P. 19766 vom 10. December 1881; vgl. diese Berichte XV, 2644.) Bei dem früher beschriebenen Verfahren zur Darstellung des Flavanylins können die Basen durch ihre Carboxylsubstitutionsprodukte ersetzt werden. So liefern die drei Acetylamidobenzoësäuren denselben Farbstoff wie das Acetanilid beim Erhitzen mit Chlorzink. Die Amidobenzoësäuren zerfallen bekanntlich leicht in Anilin und Kohlensäure. An Stelle der Acetylamidobenzoësäure kann man Amidobenzoësäure und Eisessig oder essigsaures Zinkoxyd und salzsaure Amidobenzoësäure verwenden.

Farbwerke, vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a/M. Verfahren zur Herstellung von Orthonitrometamethylbenzaldehyd aus dem Metamethylbenzaldehyd. (D. P. 21683 vom 2. Juli 1882.) Der Toluylaldehyd, aus dem Metaxylol dargestellt, verhält sich beim Nitriren wie die Metabrombenzoësäure, d. h. die Nitrogruppe nimmt immer die Orthostellung zur Aldehydgruppe ein. Der Nitroaldehyd, eine ölige, in Wasser schwer, in Alkohol und Benzol leicht lösliche, mit Wasserdämpfen flüchtige Flüssigkeit, kann nach dem D. P. 19768 der Badischen Anilin- und Sodafabrik¹⁾ leicht in Metamethylindigo übergeführt werden. Dieser homologe Indigo gleicht in seinen physikalischen Eigenschaften dem natürlichen sehr, zeigt indessen eine bemerkenswerthe Löslichkeit in Alkohol; Salpetersäure löst denselben unter Zerstörung mit gelber Farbe.

¹⁾ Diese Berichte XV, 2649.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen. Verfahren zur Darstellung von künstlichem Indigo aus den Orthoamidderivaten des Acetophenons und des Phenylacetylen. (D. P. 21592 vom 12. August 1882.) Zu einer concentrirten Lösung von Acetylorthoamidoacetophenon oder von Acetylorthoamidophenylacetylen in Schwefelkohlenstoff wird die gleiche Gewichtsmenge Brom zugesetzt. Die sich ausscheidende krystallinische Bromverbindung wird in die 10 bis 12fache Gewichtsmenge concentrirter Schwefelsäure unter Abkühlung eingetragen. Wenn die Entwicklung von Bromwasserstoff aufgehört hat, so wird die Lösung mit Wasser gefällt. Das in farblosen Flocken abgeschiedene Produkt wird mit verdünnter Natronlauge bei 50—60° digerirt, bis Lösung eingetreten ist. Aus der tiefgelben Lösung scheidet sich durch Oxydation an der Luft Indigo ab. — Die Amidverbindungen oder deren Acetylderivate können auch ohne weiteres in Schwefelsäure gelöst und dann mit Brom behandelt werden.

E. Reidemeister in Magdeburg. Verfahren zur Desinfection und Klärung von Wasser. (D. P. 21210 vom 2. Juli 1882.) Dem Wasser werden Kaliumpermanganat und Wasserstoffsperoxyd zugesetzt. Der unter Sauerstoffentwicklung (was für Trinkwasser nützlich ist) sich bildende voluminöse Niederschlag von Manganhydroxyd reisst die suspendirten Stoffe und angeblich auch die im Wasser enthaltenen Mikroorganismen mit sich nieder. Es sollen nur ausserordentlich geringe Mengen der Reagentien erforderlich sein.

Farnham Maxwell Lyte in London. Neuerungen in dem Verfahren der Reinigung von Roh-Alkoholen, insbesondere der Zuckerrüben-Alkohole. (D. P. 20797 vom 9. Juni 1882.) Um dem Rohspiritus den schlechten Geschmack zu nehmen, verwendet der Erfinder die Superoxyde des Wasserstoffs, Bariums, Strontiums, Calciums, Bleis, hauptsächlich das letztere, welches leicht oxydirend auf die Amine und Aldehyde wirkt, ohne den Aethylalkohol wesentlich anzugreifen. Das Bleisuperoxyd wird in feuchtem Zustande angewendet. Der Spiritus wird entweder kalt damit digerirt oder über dem Superoxyd abdestillirt.

Otto Licht in Magdeburg. Verfahren zur Aufbesserung von Rübensäften. (D. P. 20868 vom 18. Mai 1882; Zusatz-Patent zu 18392.) Das nach dem Hauptpatent anzuwendende Chlorbarium zur Zerstörung der Melassebilder unter theilweiser Abscheidung der organischen Säuren lässt sich durch Chlorammonium ersetzen. Die organischsauren Alkalien und das Chlorammonium setzen sich in Chloralkalien um, wobei ein nicht unbedeutender Theil der organischen Säuren abgeschieden wird.

Zeitzer Eisengiesserei und Maschinenbau-Actiengesellschaft in Zeitz. Continuirlich wirkender Auswasch- und Abscheide-Apparat. (D. P. 20873 vom 26. Juli 1882.) Der Apparat soll besonders zum Auswaschen von Strontiumsaccharat dienen. Kreisförmig angeordnete Siebkästen, welche das auszulaugende Material enthalten, bewegen sich auf und ab und tauchen dabei in kreisförmig gruppirte Auswaschgefässe. Zugleich werden die Siebkästen gegen die Auswaschgefässe oder umgekehrt die letzteren gegen die ersteren verdreht, so dass die auszuwaschenden Körper systematisch mit mehr oder weniger concentrirter Auswaschflüssigkeit in Berührung kommen. Auch die Auslaugflüssigkeit bewegt sich durch die Gefässbatterien den Siebkästen entgegen.

Gottschalk & Co. in Cassel. Asbest-Metallgewebe als Filterpresstuch. (D. P. 21517 vom 7. März 1882.) Das zu Filterpresstüchern zu verwendende Gewebe ist in der Kette aus Metall- und im Schuss aus Asbestfäden gefertigt.

Berichtigungen:

- Jahrgang XV, No. 15, S. 2513, Z. 1 v. o. lies: »Rosolsäure« statt »Kieselsäure«.
 » XVI, » 3, » 275, » 1 v. u. lies: »Diäthylacetessigäther« statt »Diacetessigester«.
 » » » 3, » 277, » 7 v. o. lies: »so gut wie« statt »wirklich«.
 » » » 3, » 277, » 8 v. u. lies: »Jodwasserstoffsäure« statt »Salzsäure«.
 » » » 3, » 278, » 10 v. u. lies: »a« statt »β«.
 » » » 3, » 278, » 5 v. u. lies: »Erwärmen« statt »Erhitzen«.
 » » » 3, » 278, » 4 v. u. ist nach dem Wort »mit« einzuschalten: »Essigsäure und«.
 » » » 3, » 281, » 9 v. o. lies: »selbstredend« statt »unstreitig«.
 » » » 3, » 281, » 17 v. o. lies: »Carbonylgruppe« statt »Carboxylgruppe«.
 » » » 3, » 281, » 16 v. u. lies: »derjenigen ähnlich, in welcher« statt »derart dass«.
 » » » 3, » 281, » 10 u. 3 v. u. lies: »Diphenylmethan« statt »Diphenylmethan«.
 » » » 3, » 282, » 15 v. o. lies: »Phenanthroxyleneacetessigäther« statt »des Phenanthrenchinons«.
 » » » 3, » 282, » 17 v. o. ist nach dem Wort »Diketonformel« einzuschalten: »des Phenanthrenchinons«.

- Jahrgang XVI, No. 3, S. 283, Z. 5 v. u. lies: »bei freiwilliger Verdunstung«
statt »unter freiwilliger Er-
wärmung aus«.
- » » » 3, » 284, » 12 v. o. lies: »obigon« statt »ehodem«.
- » » » 3, » 284, » 11 u. 10 v. u. lies: »diese« statt »dies in«.
- » » » 3, » 284, » 15 u. 1 v. u. lies: »Condensationsvorgänge«
statt »Verbindungen«.
- » » » 3, » 285, » 12 v. o. lies: »Condensationen« statt »Verbin-
dungen«.
- » » » 3, » 304, 305 u. 307 lies: »o-Betaoxynaphtoyltolaylsäure«
statt »o-Betanaphtyltolayl-
säure«.
- » » » 3, » 317, Z. 6 v. o. lies: »28.38pCt. Chlorwasserstoff« statt
»28.38 pCt. Kohlenstoff«.
- » » » 3, » 321, » 15 v. o. lies: »wird, ist die Verdrängung eine
tolale« statt »wird, eine totale
Verdrängung«.
- » » » 3, » 322, » 18 v. u. lies: »Nitrat des Ammoniaks« statt
»Acetat des Ammoniaks«.
- » » » 3, » 322, » 14 v. u. lies: »Ammoniumnitrat« statt »Am-
moniumacetat«.
- » » » 3, » 322, » 10 v. u. lies: »Baryumnitrat« statt »Baryum-
acetat«.
- » » » 3, » 322, » 6 v. u. lies: »Baryumnitrat« statt »Baryum-
acetat.«
- » » » 3, » 335, » 7 v. o. lies: »7.09« statt »7.99«.
- » » » 3, » 429, » 7 v. o. lies: »des Legumins N = 17.50« statt
»N = 27.50«.
- » » » 4, » 458, » 5 v. u. lies: »Dr. Arthur Rindler«, Mu-
stjala (Finnland)« statt »Dr.
Arthur Rindell, Hjelt«.
- » » » 4, » 562, » 11 v. o. lies: »9.88 g C₄H₉J« statt »0.88 g«.

Nächste Sitzung: Montag, 9. April 1883 im Saale der
Bauakademie am Schinkelplatz.

Sitzung vom 9. April 1883.

Vorsitzender: Hr. C. Liebermann, Vice-Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende begrüsst die anwesenden auswärtigen Mitglieder Herrn Professor Tollens aus Göttingen und Herrn Dr. Behrend aus Kiel.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Franz Dafert, Wien;	
Friedrich Lampert,	
Wilhelm Koenig,	} Dresden;
Georg Neumann,	
Michael Buchstab,	
Hans Kohlstock,	
August Hesse,	
Dr. J. K. Crow,	} London;
William Newton.	
Charles Zürcher, Cernay, Elsass;	
Axel Vennersten,	} Müllhausen i./E.
Alexander Pik,	
Georges Serracin,	
Adolf Wöschler,	
Arnold Back,	

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

H. Meyer, Apotheker, Gravenhage;
Dr. Faustin Kasiński, St. Petersburg;
J. J. van Volkenburg, Amsterdam;
Dr. Paul Krusemarck, Griesheim a./M.

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

130. Report of the Department of Agriculture for the year 1881 and 1882. Washington 1882.
894. Schmelk, Ludvig. I. On the solid matter in sea-water. II. On oceanic deposits. Christiania 1882. (Englisch und norwegisch.)
1420. Andrews, Launcelot W. I. Zur Kenntniss einiger isomeren Bromnitrobenzolsulfonsäuren und ihrer Reductionsproducte. II. Ueber Triphenylborat nebst einem Anhang über ein neues Luftthermometer. Bonn 1882.
1421. German, Ludwig. Ueber Salze und Abkömmlinge der Hydroxy-alpha-isobutylessigsäure. Inaug.-Diss. (Erlangen) München 1883.
1422. Poehl, Alexander. Ueber das Vorkommen und die Bildung des Peptons ausserhalb des Verdauungsapparates und über die Rückverwandlung des Peptons in Eiweiss. St. Petersburg 1882.
1423. Hoffmann, Leo. Ueber das Tetrahydrochinolin. Inaug.-Diss. München 1883.
1424. Spring, W. La couleur des eaux. Bruxelles 1883. Sep.-Abdr.
1425. Waller, Elwyn. Report on the sanitary examination of potable waters. Albany 1883. Sep.-Abdr.

Der Vorsitzende:
C. Liebermann.

Der Schriftführer:
A. Pinner.

Mittheilungen.

160. Victor Meyer: Zur Kenntniss der Hydroxylaminreaktionen. (Eingegangen am 29. März.)

Die interessanten Mittheilungen, welche Herr Gabriel im letzten Hefte dieser Berichte (Seite 517) veröffentlicht, veranlassen mich zu der folgenden Notiz:

Das Studium der Einwirkung von Hydroxylamin auf Phenylglyoxylsäure hat auch Herr stud. Ad. Müller in Angriff genommen, und zwar im Anschluss an Versuche über die Reaktion der Base auf andere Ketonsäuren. Lävulinsäure giebt leicht eine schön krystallisirende Isonitrosovaleriansäure, die isomer ist mit einer von Herrn stud. Fürth aus Propylacetessigester und salpetriger Säure erhaltenen Säure. Auch Mesoxalsäure, Benzoylcyanid, Glyoxalsäure reagiren leicht, und geben gut charakterisirte Produkte. Versuche über die Einwirkung von Hydroxylamin auf Epichlorhydrin, auf die Verbindungen der Furfurolgruppe, die gebromten und hydroxylirten Acetone, die benzilartigen Körper sind in Angriff genommen worden. Herr Dr. Goldschmidt hat Versuche angestellt,

um zu prüfen, ob und welche substituierenden Gruppen die Fähigkeit der Carbonylverbindungen, sich mit Hydroxylamin zu verbinden, aufheben. Die angedeuteten Reaktionen führen meist zu gut krystallisirten Produkten und leicht zu deutenden Ergebnissen, deren Untersuchung zum Theil schon weit vorgeschritten ist.

Im Laufe dieser Arbeiten sind einige für die Ausführung der Hydroxylaminreaktion wichtige Beobachtungen gemacht worden.

Nach den Versuchen von Janny verbindet sich Aceton in der Kälte momentan mit Hydroxylamin, während Benzophenon eine 8 tägige Einwirkung erforderte. Herr Dr. Goldschmidt hat beobachtet, dass sich dieser Zeitverlust durch Anwendung von Wärme ersparen lässt. Benzophenon, in wässriger-holzgeistiger Lösung mit Hydroxylamin 3 Stunden am Rückflusskühler gekocht, geht glatt in Diphenylacetoxim über; ja diese Umsetzung geht mit der gleichen Leichtigkeit vor sich, wenn man, statt des freien Hydroxylamins, dessen salzsaures Salz anwendet. Kocht man eine Auflösung von Benzophenon und salzsaurem Hydroxylamin in wässrigem Holzgeist unter Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure einige Stunden, so ist auch hier, unter Freiwerden von Salzsäure, die Umwandlung in die Verbindung $(C_6H_5)_2C=NOH$ vollendet. Auffallender Weise ist das Hydroxylamin zuweilen in saurer Lösung sogar reaktionsfähiger, als in alkalischer, und wir beschäftigen uns gegenwärtig mit der Aufgabe, Körper, welche mehrere Atome Sauerstoff enthalten und die durch freies Hydroxylamin in einfache Isonitrosoverbindungen verwandelt werden, durch salzsaures Hydroxylamin noch weiter zu nitrosiren. Gelingt es z. B. so, in das Benzil noch einen zweiten Hydroxylaminrest einzuführen, so wird dies vielleicht den Widerspruch beseitigen, der zwischen der üblichen Constitutionsformel dieses Körpers und unseren¹⁾ bisherigen Beobachtungen über sein Isonitrosoderivat noch besteht.

Zürich, März 1883.

161. J. Petracsek: Ueber die Aldoxime.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 29. März.)

In einer früheren Mittheilung²⁾ habe ich mehrere, als Aldoxime bezeichnete Körper beschrieben, welche durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Aldehyde erhalten wurden; — Bald darauf erschien eine Abhandlung von S. Gabriel³⁾ der die von ihm entdeckten Nitro-

¹⁾ Wittenberg und V. Meyer, diese Berichte XVI, 503.

²⁾ Diese Berichte XV, 2783.

³⁾ Diese Berichte XV, 3057.

somethylnitrobenzole als die Aldoxime der Nitrobenzaldehyde erkannte, und eine Anzahl von Umsetzungen und Derivaten dieser Körper beschrieb.

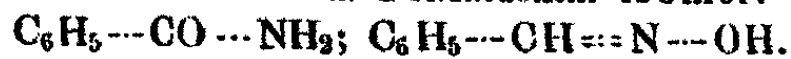
Ich habe die Untersuchung der Aldoxime, vornehmlich des leicht in grösserer Menge zu erhaltenden Benzaldoxims, weiter fortgesetzt und erlaube mir im folgenden über die gewonnenen Resultate zu berichten.

Benzaldoxim.

Das Benzaldoxim, C_7H_7NO , beschrieb ich als ein farbloses Oel, das unter theilweiser Zersetzung oberhalb $220^{\circ}C$. siedet. Ich theilte mit, dass bei der Destillation Ammoniak und ein krystallinischer Körper auftreten, der bei der Analyse den Stickstoffgehalt des Benzaldoxims zeigte, und ich liess daher die Frage offen, ob das Benzaldoxim auch im reinen Zustand flüssig, oder aber mit jener krystallinischen Substanz identisch sei.

Die weitere Untersuchung ergab, dass jene Flüssigkeit das reine Benzaldoxim ist, während die bei der Destillation sich bildenden Krystalle ein Zersetzungsprodukt derselben darstellen. Man erhält nämlich diese Krystalle von sehr verschiedenen Eigenschaften je nach den Bedingungen, unter denen man die Erhitzung des Oels vornimmt. Bei allmähligem, aber lange andauerndem Erhitzen am aufsteigenden Kühler entstand einmal fast reine Benzoëssäure, häufig aber erhält man diese gemischt mit ihrem Ammoniaksalz, welches letztere natürlich durch weiteres Erhitzen in Benzamid verwandelt werden kann. Daher wechseln die Schmelzpunkte der so entstehenden Krystalle bei verschiedenen Versuchen innerhalb sehr weiter Grenzen.

Das Benzamid aber ist dem Benzaldoxim isomer:



Während nun das Oel reines Benzaldoxim ist, waren die analysirten Krystalle, wie ich glaube, im wesentlichen Benzamid, indess ich später, unter etwas anderen Bedingungen, bei Wiederholung des Versuches die genannten, dem Benzamid nahestehenden Produkte erhielt. Noch sei erwähnt, dass bei dem Erhitzen des Benzaldoxims häufig ein höher schmelzender Körper entsteht, dessen Bildung ich übrigens auch beim Destilliren von benzoësaurem Ammoniak, das aus reiner Benzoëssäure dargestellt war, beobachtet habe und welches noch näher untersucht werden soll.

Einwirkung von Salzsäure auf Benzaldoxim.

Wie zu erwarten, spaltet sich das Benzaldoxim beim Kochen mit Salzsäure in Hydroxylamin und Benzaldehyd.

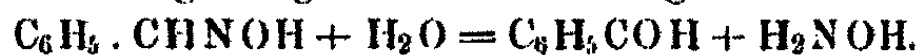
Das Hydroxylamin wurde durch die übliche Reaktion sicher identificirt.

Das Bittermandelöl wurde in die Bisulfitverbindung übergeführt; welche bei der Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
Na	10.95	11.13 pCt.

Mit Bezug auf die Angaben, dass diese Verbindung Krystallwasser enthalte, bemerke ich, dass ich dies, wenn es überhaupt vorhanden war, durch Liegenlassen der Krystalle im Exsiccator über Schwefelsäure entfernte.

Die Zersetzung erfolgt nach der Gleichung:



Ueber die entsprechende Zersetzung der nitrirten Benzaldoxime hat Gabriel¹⁾ Mittheilungen gemacht, auf die ich hier verweise.

Natriumsalz des Benzaldoxims



2.5 g Benzaldoxim wurden mit einer concentrirten Lösung von 0.5 g Natrium in absolutem Alkohol versetzt, wobei das Ganze zu einer schwach gelbgefärbten Masse erstarrte. Diese wurde mit Aether gewaschen, um überschüssiges Benzaldoxim zu entfernen, und dann im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und analysirt.

Das Salz verliert bei ca. 90° C. 1 Mol. Krystallwasser; es hat die Formel:



	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
H ₂ O	11.18	11.48	11.60 pCt.
Na	14.28	14.37	14.63 "

Das Natriumsalz bildet weisse glänzende Blättchen, ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus gut. Durch verdünnte Säuren wird es unter Rückbildung von Benzaldoxim zersetzt, welches von überschüssiger Säure dann gelöst wird.

Das Salz giebt mit den Lösungen der schweren Metalle charakteristische Niederschläge; und zwar:

mit Silbernitrat: weiss, käsig;

mit Kupfersulfat: olivengrün;

mit Bleizucker: weisser, käsiger, unter Wasser klebrig werdender

Niederschlag;

mit Eisenchlorid: hellbraun und flockig;

mit Quecksilberchlorid: gelb, dann roth werdend;

mit Quecksilberoxydulnitrat: grau;

mit Zinkchlorid: weiss, voluminös;

mit Cobaltnitrat: himmelblau.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 420.

Salzsaures Benzaldoxim.

Benzaldoxim wurde in wasserfreiem Aether gelöst und trocknes Salzsäuregas eingeleitet. Die ausgeschiedenen Krystallblättchen wurden auf ein Filter gebracht und wiederholt mit Aether ausgewaschen. Die Analyse der so erhaltenen Substanz ergab:

Ber. f. C_7H_7NO, HCl	Gefunden
Chlor 22.53	22.73 pCt.

Es bildet weisse, fettglänzende Schüppchen, wird von Wasser wenig benetzt, und rotirt wie Kampher lebhaft auf demselben. In kaltem Wasser löst es sich nur langsam, in kochendem dagegen leicht, aber unter Entwicklung von schwachem Benzaldoximgeruch.

Methyläther des Benzaldoxims,



8 g Benzaldoxim wurden mit einer Lösung von 1.5 g Natrium in Alkohol und 10 g Jodmethyl mehrere Stunden lang auf dem Wasserbade am aufsteigendem Kühler erhitzt. Hierauf wurde der Alkohol abdestillirt, durch Zusatz von Wasser der Methyläther des Benzaldoxims abgeschieden und nach Entfernung desselben die wässrige Lösung noch mit Aether ausgeschüttelt; die ätherische Lösung ward mit starker Lauge gewaschen, wobei Entfärbung und zugleich Entfernung des überschüssigen Benzaldoxims erreicht wurde. Der Aether, auf dem Wasserbade vertrieben, hinterliess ein Oel, das, mit der zuerst abgeschiedenen Substanz vereinigt, der Destillation unterworfen wurde. Nach mehrmaligem Fraktioniren ward eine Flüssigkeit von constantem Siedepunkt erhalten. Die Analyse ergab, dass sie der gesuchte Methyläther des Benzaldoxims war.

Ber. f. C_8H_9NO	Gefunden
C 71.11	71.02 pCt.
H 6.66	6.56 >
N 10.37	10.41 >

Das Methylbenzaldoxim bildet ein farbloses Oel, das auf Wasser schwimmt und in demselben sehr wenig löslich ist. Es besitzt einen äusserst angenehmen, fruchtähnlichen Geruch und siedet constant bei 190—192° C. (uncorr.). Näher untersucht wurde die

Spaltung des Methylbenzaldoxims durch Säuren.

Ich habe zuvor angegeben, dass die Aldoxime beim Kochen mit Säuren in Aldehyd und Hydroxylamin zerfallen, und es war zu erwarten, dass der neue Körper in analoger Weise in Benzaldehyd und ein Methylhydroxylamin gespalten würde; diese Vermuthung hat sich in der That bestätigt und zwar gelang die Spaltung am besten, wenn man den Körper mit mässig concentrirter Salzsäure mehrere Tage

stehen liess. Nach dieser Zeit zeigte sich die Salzsäure tief gefärbt, während ein dunkles Oel auf derselben schwamm; das Oel wurde abgehoben und zur Entfernung nicht flüchtiger Schmierer mit Wasserdämpfen destillirt, auf diese Weise wurde eine vollständig farblose Substanz erhalten, die bei 170—200° destillirte. Die Fraktion 170 bis 185° wurde, um in ihr den Benzaldehyd nachzuweisen, mit Natriumbisulfit behandelt; sofort erstarrte sie zu einer weissen, krystallinischen Masse, die mit Alkohol gewaschen, abgepresst, getrocknet, und analysirt, als die Bisulfitverbindung des Benzaldehyds erkannt wurde.

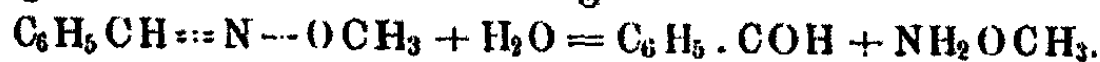
Ber. f. $C_7H_7SO_4Na$	Gefunden
Na 10.95	11.18 pCt.

Somit war die Abspaltung von Benzaldehyd nachgewiesen.

Um das zweite Spaltungsprodukt, das

Salzsaure Methylhydroxylamin,
 $CH_3NH_2O, HCl,$

nachzuweisen, wurde die salzsaure Lösung mit Aether ausgeschüttelt, um gelöstes Oel zu entfernen, und sodann zur Trockne eingedampft; die trockne Masse wurde in kaltem Alkohol gelöst. Auf Zusatz von Aether fiel eine schneeweisse, krystallinische Substanz heraus, die durch die Analyse als salzsaures Methylhydroxylamin, CH_3NH_2OHCl , erkannt wurde. Die Spaltung des Methylbenzaloxims durch Salzsäure erfolgt somit im Sinne der Gleichung:



Die Analyse des Salzes ergab:

Ber. f. $NH_2OCH_3 \cdot HCl$	Gefunden
Cl 42.52	42.91 pCt.
N 16.77	16.79 >

Der Schmelzpunkt des Salzes lag bei 148° C. (uncorr.). Das salzsaure Methylhydroxylamin krystallisirt in perlmutterglänzenden Schuppen, die luftbeständig sind. Das Salz reducirt im Gegensatz zum Hydroxylamin alkalische Kupferlösung nicht. Wahrscheinlich ist der Körper identisch mit einem schon von Lossen dargestellten salzsauren Methylhydroxylamin, welches nach gütiger Privatmittheilung des Herrn Prof. Lossen bei 149° C. schmilzt. Eine Probe von Krystallen dieses Salzes, die Herr Prof. Lossen die Güte hatte, zu übersenden, liess keine nennenswerthen Unterschiede erkennen.

Aethyläther des Benzaloxims,
 $C_6H_5-CH=N-O-C_2H_5.$

Der Aethyläther wurde in ähnlicher Weise wie der Methyläther dargestellt und zwar durch mehrstündiges Erhitzen von 8 g Benzaloxim, 11.5 g Jodäthyl und einer Lösung von 15 g Natrium in 18 Theilen

Alkohol. Nach mehrmaligem Fraktioniren resultirte ein ätherisch riechendes, mit Wasser nicht mischbares Oel vom Siedepunkt 207.5 bis 209° C. (uncorr.). Stickstoffbestimmung und Verbrennung stimmten auf die erwartete Formel



	Berechnet	Gefunden
C	72.48	72.09 pCt.
H	7.38	7.53 »
N	9.40	9.67 »

Der Aethyläther des Benzaldoxims zerfällt ebenfalls durch Behandeln mit Salzsäure in Benzaldehyd und ein äthylirtes Hydroxylamin. Die Zersetzung verläuft jedoch weniger glatt wie beim Methyläther, da neben dem substituirten Hydroxylamin reichlich Salmiak entsteht; das organische Salz ist, im Gegensatz zum Methylhydroxylaminsalz, sehr hygroskopisch, löst sich leicht in Alkohol. Von Salmiak, von welchem Antheile stets mit in die alkoholische Lösung gehen, ist es nur schwer ganz zu befreien.

Propyläther des Benzaldoxims,



wurde durch Kochen von 8 g Benzaldoxim mit 1.5 g Natrium in alkoholischer Lösung und 13.0 g Propyljodid erhalten. Der Siedepunkt liegt bei 225—226° C. (uncorr.). Die Eigenschaften sind denen der vorigen Verbindung ähnlich.

	Ber. f. $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}$	Gefunden
N	8.59	8.96 pCt.

Isobutyläther des Benzaldoxims,



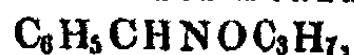
Derselbe wurde in gleicher Weise wie der vorige erhalten, der Körper siedet bei 237—239° C. (uncorr.) unter geringer Zersetzung. Sein Geruch ist weniger angenehm als der der niederen Homologen.

Eine Stickstoffbestimmung bestätigte die Formel

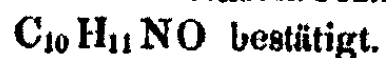


	Berechnet	Gefunden
N	7.91	8.30 pCt.

Der Allyläther des Benzaldoxims,



lässt sich wie die beschriebenen Verbindungen bereiten und bildet ein farbloses Oel. Er destillirt unzersetzt, hat einen höchst unangenehmen, an Allylalkohol erinnernden Geruch, beim Aufbewahren färbt er sich allmählig gelb. Durch eine Stickstoffbestimmung wurde die Formel



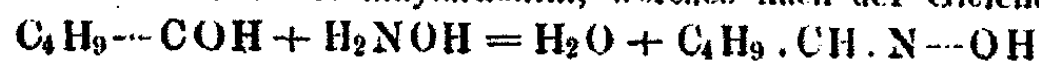
	Berechnet	Gefunden
N	8.70	8.71 pCt.

Ausser den in meiner ersten Mittheilung beschriebenen Aldoximen habe ich noch das

Isoamylaloxim, $C_5H_{11}NO$,

dargestellt. Dasselbe wurde durch die Einwirkung einer, mit der äquivalenten Menge Soda versetzten Lösung von salzsaurem Hydroxylamin auf mit Alkohol verdünnten Isoamylaldehyd erhalten. Die Reaction verlief rasch; durch Schütteln mit Aether wurde der Flüssigkeit der Alkohol und das entstandene Oel entzogen, der Aether auf dem Wasserbade verjagt und das Gemenge von Alkohol, Amylaloxim und etwas Wasser in einem Hempel'schen Fraktionirungsapparat destillirt. Nach dem Abtreiben von Alkohol und Wasser destillirte zwischen $158-163^{\circ} C.$ die ganze Flüssigkeit; durch nochmalige Destillation wurde sie vollkommen rein und von constantem Siedepunkt erhalten.

Das so erhaltene Isoamylaloxim, welches nach der Gleichung



entsteht, gab bei der Analyse:

	Ber. f. $C_5H_{11}NO$	Gefunden
C	59.41	59.36 pCt.
H	10.89	11.10 „
N	13.86	13.67 „

Das Isoamylaloxim bildet ein farbloses, auf Wasser schwimmendes Oel, welches constant bei $160-162^{\circ} C.$ siedet und einen scharfen, nicht unangenehmen Geruch besitzt. Wie alle Aldoxime, löst es sich in Säuren, wird durch wenig Alkali wieder ausgefällt, doch vom Ueberschuss leicht gelöst.

Ich habe auch

Paraldehyd und Metaldehyd

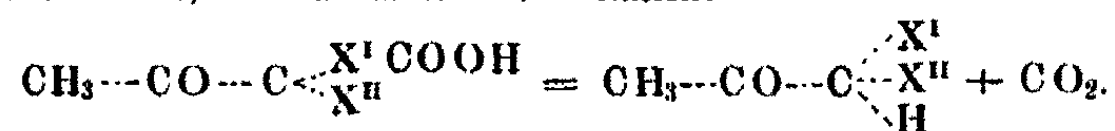
der Einwirkung von Hydroxylamin unterworfen, obgleich das Eintreten einer Reaction kaum zu erwarten war; in der That gelang es, nachdem Paraldehyd mehrere Tage der Einwirkung von Hydroxylamin ausgesetzt war, aus dem Reaktionsgemisch eine stickstofffreie Flüssigkeit vom Siedepunkt $123-125^{\circ} C.$, also unveränderten Paraldehyd, wieder abzuscheiden. Auch Metaldehyd wurde bei tagelangem Behandeln mit Hydroxylamin nicht angegriffen.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

162. M. Cérésolle: Ueber Diäthylacetessigsäure.

(Eingegangen am 29. März.)

Vor Kurzem¹⁾ habe ich in diesen Berichten Darstellung und Eigenschaften der freien Acetessigsäure, sowie der Monomethyl-, Dimethyl- und Benzylacetessigsäure beschrieben, und besonders die Leichtigkeit hervorgehoben, mit welcher diese Verbindungen in Kohlensäure resp. Carbonat, und in ein Aceton zerfallen:



Seither bin ich durch eine Untersuchung über die Constitution der Isonitrosoacetone veranlasst worden, die noch unbekannte Diäthylacetessigsäure sowie Salze derselben darzustellen. Hierbei zeigte sich, dass diese Substanzen eine grössere Beständigkeit besitzen, als ihre niederen Homologen, und gab zumal der Umstand, dass ich im diäthylacetessigsäuren Baryum zum ersten Male einem ausgezeichnet krystallisirenden, luftbeständigen und absolut rein zu erhaltenden acetessigsäuren Salze begegnete, Anlass zu einer etwas eingehenderen Untersuchung.

Die Bereitung der Diäthylacetessigsäure wurde ohne wesentliche Abänderung auf dem schon²⁾ zur Darstellung der Acetessigsäure und ihrer niederen Homologen eingeschlagenen Wege vorgenommen. Ich liess 20 g Diäthylacetessigester, mit dem Doppelten der theoretischen Menge an 10procentiger Kalilauge versetzt, während längerer Zeit (mehrere Wochen) unter ofttem Umschütteln stehen. Hierauf wurde derjenige Theil des Esters, welcher sich nach dieser Zeit noch nicht gelöst hatte, durch Ausschütteln mit Aether entfernt, der ätherische Auszug mit Chlorcalcium getrocknet und alsdann der Aether abgedampft. Es wurden auf diese Weise 13 g reinen Diäthylacetessigesters wiedergewonnen, der an seinem Siedepunkt sich leicht erkennen liess. Es hatte sich also die Verseifung bloss auf 7 g des Esters, d. h. auf 35 pCt. der angewandten Menge erstreckt. Es verhält sich in dieser Beziehung der Diäthylacetessigester wesentlich verschieden vom Dimethylacetessigester, welcher letzterer nach höchstens zwei Tagen völlig gelöst ist, und kann von den Homologen des Acetessigesters, die ich bisher untersucht habe, dem Diäthylacetessigester hinsichtlich der Widerstandsfähigkeit nur der Benzylacetessigester zur Seite gestellt werden. Die nunmehr von unverändertem Ester befreite wässrige Lösung von diäthylacetessigsäurem Kalium wird angesäuert, mit Aether ausgezogen, der Aether zum Theil abdestillirt, der Rest desselben frei-

¹⁾ Diese Berichte XV, 1871.²⁾ Diese Berichte XV, 1871.

willig verdunsten gelassen, sodann die zurückbleibende Flüssigkeit mit Baryumcarbonat und Wasser vertrieben und filtrirt. Man erhält so eine farblose Lösung von diäthylacetessigsaurem Baryum, die zur Entfernung allfällig noch vorhandener Spuren von Diäthylacetessigester mit Aether ausgeschüttelt wird, und aus welcher durch Versetzen mit Salzsäure, Ausschütteln mit Aether, Trocknen und Verdunstenlassen desselben über Schwefelsäure die freie Diäthylacetessigsäure erhalten wird.

Diäthylacetessigsäure

bildet eine farblose, dickliche, stark sauer reagirende und schmeckende Flüssigkeit von eigenthümlich säuerlichem Geruch. Sie ist in Wasser nur wenig löslich, so dass beim Versetzen nicht zu verdünnter Lösungen ihrer Salze mit einer Säure die Flüssigkeit durch die sich ausscheidenden öligen Tröpfchen milchig getrübt wird. In dieser Beziehung unterscheidet sich also die Diäthylacetessigsäure von der so ausserordentlich hygroskopischen Dimethylacetessigsäure ganz wesentlich. In der Kälte zersetzt sie sich nur sehr langsam, erwärmt man sie aber bis 60° im Capillarrohr, so findet Zersetzung unter lebhafter Kohlensäureentwicklung statt.

Erwärmt man etwas grössere Mengen der Säure, bis die ersten Kohlensäurebläschen in der Flüssigkeit aufsteigen, d. h. bis zu eintretender Zersetzung und entfernt alsdann die Flamme, so geht die Zersetzung ungestört weiter vor sich, ohne aber eine völlige zu werden, denn die nach beendeter Reaktion im Gefäss zurückbleibende Flüssigkeit reagirt noch deutlich sauer. Beim Destilliren der Säure für sich erhält man glatt eine bei 135—137° (uncorr.) siedende Flüssigkeit, die leichter ist als Wasser und den specifischen Geruch der Acetone besitzt, somit in ihren Eigenschaften mit dem von Frankland und

Duppa¹⁾ beschriebenen Diäthylacetone $\text{CH}_3\text{---CO---CH}$ übereinstimmt.

$$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{CH} \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$$

Mit salpetriger Säure liefert die Diäthylacetessigsäure, wie zu erwarten war und analog der Dimethylacetessigsäure, kein stickstoffhaltiges Produkt. Desgleichen ihre Salze.

Diäthylacetessigsäures Baryum.

Diäthylacetessigsäures Baryum, durch Eindunstenlassen seiner wässerigen Lösung über Schwefelsäure erhalten, bildet durchsichtige, nicht hygroskopische, wohlausgebildete Prismen von ausgezeichneter

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 138, 212.

Spaltbarkeit, welche die Eigenschaft besitzen, auf reines Wasser geworfen, an dessen Oberfläche mit der grössten Lebhaftigkeit zu rotiren, wobei sie sich allmählich auflösen. In Alkohol ist es nur wenig löslich und merklich beständiger als die Baryumsalze der anderen bis jetzt untersuchten Acetessigsäuren. Wässerige Lösungen desselben zum Sieden erhitzt, zersetzen sich erst nach einigen Sekunden, beim Eindunsten bei gewöhnlicher Temperatur findet hingegen gar keine Abscheidung von Baryumcarbonat statt, so dass es leicht gelingt durch Umkrystallisiren das Salz in grossen Krystallen zu erhalten. Diese lösen sich leicht und vollkommen wieder in Wasser und enthalten somit kein Baryumcarbonat. Lässt man sie aber einige Wochen an der Luft stehen, so erleiden sie eine partielle Zersetzung, die leicht daran zu erkennen ist, dass sie sich nicht mehr klar lösen.

Die Baryumbestimmung der lufttrocknen frischen Krystalle ergab:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
Ba	28.05	27.91	28.13 pCt.

Eine direkte Bestimmung des Krystallwassergehaltes gelingt nicht wegen eintretender Zersetzung des Salzes in der Wärme.

In wässriger Lösung giebt das Salz mit Eisenchlorid eine braune Trübung, welche durch Alkohol ohne Veränderung der Färbung aufgelöst wird. Mit Quecksilberchlorid, Bleizucker und Cobaltnitrat werden keine Fällungen erhalten, Silbernitrat erzeugt einen am Licht nur wenig veränderlichen Niederschlag, der aber nicht analysenrein erhalten werden kann, indem er beim Reinwaschen völlig in Lösung geht. Wird die Lösung der Silbersalze erwärmt, so scheidet sich Silber in Flocken aus.

Die trockene Destillation des Baryumsalzes liefert glatt Baryumcarbonat und das Keton $\text{CH}_3\text{---CO---CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

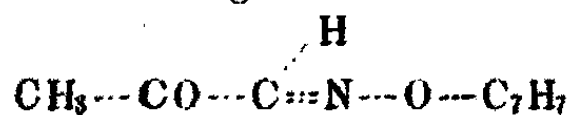
Versetzt man die Lösung des Baryumsalzes mit der Lösung einer äquivalenten Menge Natriumsulfat, filtrirt und lässt die Flüssigkeit über Schwefelsäure verdunsten, so erhält man das diäthylacetessigsäure Natrium in Gestalt einer weissen, mikrokrySTALLINISCHEN, in Wasser leicht löslichen Masse, die nur schwer eintrocknet und in Folge rasch vorsiehender Zersetzung nach wenigen Tagen fast gänzlich in Carbonat umgewandelt ist. Gleich wie das Baryum Salz dreht auch das Natrium Salz sich sehr lebhaft in Berührung mit reinem Wasser.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

163. M. Ceresole: Ueber Aether der Isonitrosoacetone.

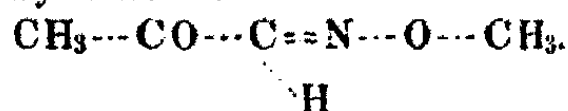
(Eingegangen am 29. März.)

Nachdem vor kurzer Zeit¹⁾ Hr. Prof. Victor Meyer und ich durch Einwirkung von Benzylchlorid auf die Natriumverbindung des Isonitrosoacetons die Verbindung



dargestellt, erschien es von Interesse, einige Repräsentanten dieser Klasse von Aethern kennen zu lernen. In Folgendem soll das Resultat der diesbezüglichen Versuche mitgetheilt werden.

Methyläther des Isonitrosoacetons,



Zur Darstellung dieses Körpers wird 1 Molekül Isonitrosoaceton in eine Auflösung von 1 Atom Natrium im 10fachen Gewicht absoluten Alkohols gebracht und mit überschüssigem Jodmethyl am Rückflusskühler gekocht. Sobald die Reaktion neutral geworden, was nach 4—5 Minuten der Fall ist (längeres Erhitzen ist schädlich), destillirt man aus dem dunkelbraun gefärbten Reaktionsprodukt etwas mehr als die Hälfte des Alkohols ab, treibt sodann den entstandenen Aether des Isonitrosoacetons sammt dem noch nicht abdestillirten Alkohol mittels Wasserdampf über, schüttelt das wässrige Destillat mit Aether aus, trocknet den Auszug mit geglühtem Natriumsulfat und fraktionirt.

Man erhält auf diese Weise eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von äusserst süssem Geschmack und eigenthümlich süsslichem Geruch, welche beim Abkühlen auf -15° nicht erstarrt und unter minimaler Zersetzung bei $115-116^\circ$ (uncorr.) siedet. Das specifische Gewicht des neuen Körpers nähert sich so sehr demjenigen des Wassers, dass derselbe je nach der herrschenden Zimmertemperatur bald auf dem Wasser schwimmt, bald darin untersinkt. Er mischt sich mit Alkohol in allen Verhältnissen, auch in concentrirter Schwefelsäure löst er sich farblos. In anderen Säuren sowie in Alkalien unlöslich, löst er sich in Wasser in geringer Menge und wird auf Zusatz eines Alkalis aus dieser Lösung als Emulsion ausgeschieden.

In wässriger Lösung mit sehr wenig Eisenchlorid versetzt, giebt er in der Kälte keine Reaktion, beim Aufkochen aber erscheint eine intensiv braunrothe Färbung, die auf Zusatz von Reduktionsmitteln verschwindet, durch Salpetersäure aber wieder hervorgerufen werden

¹⁾ Diese Berichte XV, 3071.

dem Abdunsten des Aethers hinterbleibt der Benzyläther des Benzylisonitrosoacetons, $\text{CH}_3\text{---CO---C}\equiv\text{NOC}_7\text{H}_7$.

C_7H_7

Diese Verbindung bildet ein hellgelb gefärbtes, dickes Oel von schwachem, angenehmem Geruch, welches bei -15° sehr zähflüssig wird ohne jedoch zu erstarren und nur unter völliger Zersetzung siedet ¹⁾).

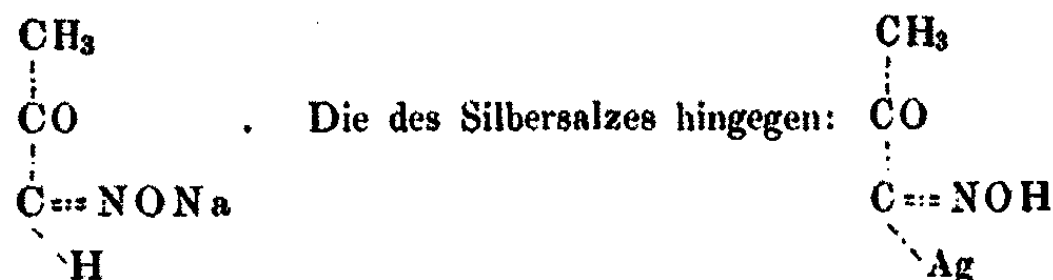
Obwohl die Verbindung sonach nicht gereinigt werden kann, erwies sich doch das über Schwefelsäure getrocknete Produkt bei der Analyse sogleich als genügend rein:

	Berechnet für	Gefunden
$\text{CH}_3\text{---CO---C}(\text{C}_7\text{H}_7)\equiv\text{N---O---C}_7\text{H}_7$		
N	5.24	5.20 pCt.

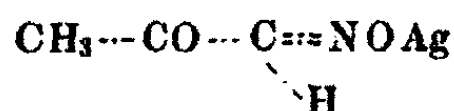
Bei diesem Anlasse seien mir noch einige Bemerkungen über die Salzbildung der Isonitrosoacetone

gestattet:

Isonitrosoacetone lösen sich bekanntlich in Alkalien, indem das Alkalimetall die Stelle des Hydroxylwasserstoffs in der $\equiv\text{N---OH}$ -Gruppe einnimmt. Hingegen hat C. Schramm vor kurzem betreffs des von Treadwell und Steiger dargestellten und analysirten Nitrosoacetonsilbers, $\text{CH}_3\text{---CO---CNOHAg}$, die Ansicht ausgesprochen, dass in demselben das Silberatom, gleich wie in den Silbersalzen, welche von den Malonylharnstoffen abstammen, an Kohlenstoff gebunden sei. Nach dieser Anschauung wäre die Constitution eines Alkalisalzes des Isonitrosoacetons folgende:



Diese Ansicht stützt sich darauf, dass es bis jetzt nicht gelungen war, Silbersalze der homologen Isonitrosoacetone zu erhalten. Es ist nämlich klar, dass wenn Isonitrosoacetonsilber die Formel

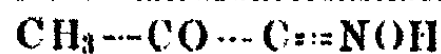


besitzen würde, kein Grund vorhanden wäre, warum die homologen Isonitrosoacetone ihrerseits nicht analoge Silbersalze liefern sollten,

¹⁾ Der Benzyläther des Isonitrosoacetons siedet, wie ich nachträglich mittheilen möchte, bei 244° (uncorr.).

welchen dann die Constitution $\text{CH}_3\text{---CO---C}\equiv\text{NOAg}$ zukäme.

Nimmt man hingegen für Isonitrosoacetonsilber die Formel



Ag

an, so erscheint die Nichtexistenz von analogen Silbersalzen der homologen Isonitrosoacetone nicht nur erklärlich, sondern nothwendig. — Ich habe nun gefunden, dass sich Silbersalze der homologen Ketone, die allerdings einen verschiedenen Charakter gegenüber dem ersten Gliede zeigen, folgendermaassen erhalten lassen:

Man löst unter schwachem Erwärmen einen Ueberschuss des betreffenden Isonitrosoacetons in nicht zu concentrirter Kalilauge, lässt erkalten und filtrirt dann von wieder ausgeschiedenem, überschüssig zugesetztem Isonitrosoacetone. Im Filtrat befindet sich nunmehr der Rest derselben theils frei, theils als Kaliumsalz, und auf Zusatz von Silbernitrat wird das Silbersalz als gelber, flockiger Niederschlag gefällt, der sich in Alkohol ziemlich reichlich löst, wobei nach wenigen Augenblicken eine Zersetzung stattfindet. Ebenso ist der Niederschlag in Ammoniak löslich, auch in reinem Wasser löst er sich, wenn auch schwieriger, auf. Diese Silbersalze, von denen ich diejenigen des Methyl-, Isopropyl- und des Benzylisonitrosoacetons dargestellt habe, sind unbeständiger Natur und konnten nicht analysirt werden. Sie kennzeichnen sich aber als Silbersalze der Isonitrosoacetone dadurch, dass sie beim Verreiben mit Jodmethyl den charakteristischen Geruch der Methyläther der Isonitrosoacetone lieferten.

Der Umstand, dass das erste Nitrosoketon ein so beständiges, äusserst leicht rein zu erhaltendes Silbersalz giebt, die Homologen aber nur schwierig Silbersalze liefern, die unbeständig und nicht analysirbar sind, stimmt wohl mit der Annahme einer verschiedenen Constitution derselben überein, welche in folgenden Formeln ihren Ausdruck findet.



Dass beide Kategorien von Salzen mit Jodmethyl die gleichen Aether liefern, ist freilich zu erwarten, und findet sein Analogon in der Peligot'schen Bildungsweise der Metabrombenzoësäure aus Brom und benzoësaurem Silber.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

164. A. Emmerling und G. Loges: Ueber die Bildung von Acetol aus Zucker.

(Eingegangen am 2. April.)

Vor mehreren Jahren haben wir in einer vorläufigen Mittheilung¹⁾ die Entstehung einer flüchtigen, Fehling'sche Lösung in der Kälte reducirenden Substanz bei der Einwirkung von Kali auf Traubenzucker beschrieben, welche wir nach ihren Eigenschaften geneigt waren, für identisch mit Acetol zu halten. Die damals nur flüchtig vorgenommenen Oxydationsversuche hatten jedoch Zweifel an der Identität mit Acetol aufkommen lassen, indem wir doppelt soviel Essigsäure erhielten, als das Acetol theoretisch liefern konnte. Da jedoch Acetol nicht das einzige Produkt der Reaktion ist, so konnte diese Differenz auch auf der Gegenwart gewisser Verunreinigungen beruhen, und es war daher wünschenswerth, die Versuche mit einem reinen Präparat der flüchtigen Substanz zu wiederholen.

Versuche mit Traubenzucker.

Entwässerter, reiner Traubenzucker wird in einer Retorte geschmolzen und festes Kalihydrat in kleinen Antheilen eingetragen. Unter heftiger Reaktion und Entwicklung empyreumatisch riechender Dämpfe destillirt eine Flüssigkeit über, welche Fehling'sche Lösung in der Kälte reducirt. Auf 100 Theile Traubenzucker dürfen nicht mehr als 50 Theile Kalihydrat eingetragen werden.

Aus dem Destillat lässt sich durch Fraktioniren eine brennbare, bei ca. 80° siedende Flüssigkeit scheiden, über welche wir uns nähere Mittheilungen vorbehalten.

Aus dem wässerigen Rückstand, welcher die reducirende Substanz und eine Säure enthält, lässt sich durch Fraktioniren die erstere nicht trennen. Da unsere Versuche, den Körper zu isoliren, auf ebenso grosse Schwierigkeiten trafen, wie beim Acetol (vgl. die Mittheilung von Rich. Wagner und des Einen von uns, Ann. Chem. Pharm., Bd. 204, p. 27), und die Entwässerung daher noch nicht geglückt ist, so suchten wir auf einem indirekten Wege zu prüfen, ob der Körper Acetol sei, indem wir das Verhalten einer reinen, wässerigen Lösung mit der des Acetols verglichen.

Die wässerigen Lösungen reagiren fast immer sauer, und besonders enthalten die Destillationsrückstände stets viel Säure, von welcher ein Theil schon bei der ursprünglichen Reaktion, ein Theil wahrscheinlich durch Umwandlung der flüchtigen, reducirenden Substanz gebildet wird.

¹⁾ Pflüger's Archiv XXIV, 184; vgl. auch diese Berichte XIV, 1005.

Als wir die Flüssigkeit mit Baryt neutralisirten und im Vacuum bei ca. 50° destillirten, erhielten wir ein Destillat, welches nur noch sehr schwach sauer reagirte. Abgewogene Mengen dieser Flüssigkeit wurden der Oxydation mit einem Chromsäuregemenge unterworfen und die Oxydationsprodukte, Kohlensäure und Essigsäure, nach der beim Acetol befolgten Methode (vgl. Ann. Chem. Pharm., Bd. 204, 45) ermittelt.

a) 20.667 g Lösung lieferten 0.04229 g Kohlenstoff als Kohlensäure und 0.09206 g Kohlenstoff als Essigsäure (gewogen als Baryumsalz); Verhältniss = 1 : 2.17.

b) 23.682 g Flüssigkeit lieferten 0.04780 g Kohlenstoff als Kohlensäure und 0.1051 g Kohlenstoff als Essigsäure; Verhältniss = 1 : 2.19.

Mittel beider Versuche . . . 1 : 2.18.

Für Acetol aus Aceton:

Gefunden (l. c.) 1 : 2.

Acetol verlangt theoretisch . 1 : 2.

Dass die bei der Oxydation gebildete Säure Essigsäure war, ergibt folgende Baryumbestimmung in den gewonnenen Barytsalzen:

	Gefunden	Berechnet für essigsäures Baryum
Ba	53.01	53.71 pCt.

Wurde es hierdurch wahrscheinlich, dass die flüchtige Verbindung mit Acetol identisch sei, so gestattete die Ermittlung des Reduktionsvermögens gegen Fehling'sche Lösung eine weitere Prüfung dieser Annahme.

Aus dem bei den obigen Versuchen in den Oxydationsprodukten wieder erhaltenen Kohlenstoff liess sich berechnen, dass 100 g der Flüssigkeit 1.333 g Acetol enthielten.

Andererseits ergaben zwei Reduktionsversuche, dass 100 g derselben Flüssigkeit reducirten:

a) 2.94, b) 3.062, im Mittel 3.00 Kupferoxyd.

Daraus berechnet sich das Reduktionsvermögen für

1 g Acetol 2.25 g Kupferoxyd.

Für 1 g Acetol aus Aceton:

Gefunden (l. c.) 2.02 >

1 g Acetol erfordert theoretisch¹⁾ 2.14 >

Wenn man noch hinzu nimmt, dass ausser diesen quantitativen Verhältnissen auch Geruch und Geschmack, Leichtzerstörbarkeit durch Entwässerungsmittel und Alkalien mit dem Acetol aus Aceton übereinstimmen, so kann man an der Identität beider Verbindungen kaum noch zweifeln.

¹⁾ Nach der Gleichung von Breuer und Zincke, diese Berichte XIII, 640.

Versuche mit Rohrzucker.

Mit Leichtigkeit erhält man ein stark reducirendes Destillat auch aus Rohrzucker, wenn man denselben in einer Retorte schmilzt und vorsichtig Kalihydrat einträgt. Die Reaction ist eine viel heftigere als beim Traubenzucker; die Masse geräth unter tiefgehender Zersetzung in starkes Schäumen und Aufwallen. Auf 75 g Zucker verwendet man zweckmässig nicht mehr als 15 g Kalihydrat.

Die niedrig siedenden Antheile wurden durch Fraktioniren getrennt, die Hauptmasse des wässerigen Destillats zur Entfernung einer ölartigen Beimengung mit Aether ausgeschüttelt, mit Baryt neutralisirt und im Vacuum bei 50° destillirt. Die zu den folgenden Bestimmungen dienende Flüssigkeit wurde kurz vor den Versuchen nochmals nach Zusatz von wenig Baryt im Vacuum überdestillirt.

Oxydation mit Chromsäuremischung.

a) 12.670 g Lösung lieferten 0.05409 g Kohlenstoff als Kohlensäure und 0.1003 g Kohlenstoff als Essigsäure (gewogen als Baryumsalz); Verhältniss = 1 : 1.86.

b) 11.461 g Lösung lieferten 0.04896 g Kohlenstoff als Kohlensäure und 0.09346 g Kohlenstoff als Essigsäure; Verhältniss = 1 : 1.91.

Mittel beider Versuche . . . 1 : 1.89.

Für Acetol aus Aceton:

Gefunden (l. c.) 1 : 2.

Acetol verlangt theoretisch . 1 : 2.

Dass die als Baryumsalz gewogene Säure Essigsäure war, lehrt folgende Baryumbestimmung:

	Gefunden	Berechnet für essigsaaures Baryum
Ba	a) 53.30	53.71 pCt.
	b) 53.32	—

Aus der Menge der bei beiden Versuchen gefundenen Oxydationsprodukte wurde berechnet, dass 100 Theile der ursprünglichen Lösung 2.53 g Acetol enthielten. Andererseits reducirten 100 Theile derselben Flüssigkeit:

a) 5.38, b) 5.46, im Mittel 5.42 Kupferoxyd.

Daraus berechnet sich das Reduktionsvermögen für

1 g Acetol aus Rohrzucker . . . 2.14 g Kupferoxyd.

1 g » aus Aceton reducirt . . 2.02 g »

1 g » reducirt theoretisch . . 2.14 g »

Hierdurch wird es in hohem Grade wahrscheinlich; dass die aus dem Rohrzucker entstehende Verbindung mit jener aus dem Traubenzucker, und beide identisch sind mit dem Alkohol des Acetons,

$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, oder Acetol. Es hat sich somit eine schon in der ersten vorläufigen Mittheilung über Acetol (diese Berichte VI, 23) ausgesprochene Vermuthung, dass die Alkohole des Acetons in einer Beziehung zu den Kohlehydraten stehen möchten, bestätigt.

Wenn es auch noch nicht gelang, reines Acetol in Substanz darzustellen, so haben etwaige Zweifel, dass der aus Bromaceton und Silberoxyd gewonnenen Verbindung die angenommene Struktur eines Acetonalkohols zukomme, sehr an Bedeutung verloren, seitdem dieselbe Verbindung auch durch Wechselwirkung zwischen Bromaceton und kohlensaurem Kalium erhalten wurde (Rich. Wagner und Emmerling, Ann. Chem. Pharm., 204, 40).

Inzwischen haben wir die Versuche, wasserfreies Acetol ohne Anwendung der gewöhnlichen Entwässerungsmittel zu erhalten, fortgesetzt, und erhielten im günstigsten Falle eine kleine Menge Flüssigkeit, welche ca. 60 pCt. Acetol enthielt, während wir früher nur bis zu einer 11 procentigen Lösung gelangt waren. Hierüber, sowie über die neben Acetol aus Zucker entstehende Säure und niedrig siedende, brennbare Flüssigkeit, hoffen wir bald Weiteres berichten zu können.

Kiel, agriculturchem. Laborat., den 27. März 1883.

185. G. Lunge und P. Naef: Ueber Chlorkalk und demselben analoge Körper.

(Eingegangen am 28. März.)

Durch die Arbeiten von Lunge und Schaepi¹⁾ scheint es festgestellt zu sein, dass die zuerst von Odling vorgeschlagene Formel für den Chlorkalk: $\text{Cl} \cdots \text{Ca} \cdots \text{OCl}$ weitaus die wahrscheinlichste und mithin die für diesen Körper festzuhaltende sei. Im käuflichen festen Chlorkalk ist jene Verbindung als ein Hydrat enthalten und stets mit einem gewissen Ueberschusse von Aetzkalk gemengt, von dem Lunge und Schaepi nachwiesen, dass er für die Constitution des Chlorkalks nicht wesentlich sei und nicht in dessen Formel hineinbezogen werden dürfe, da es beim Arbeiten in kleinem Maassstabe durch die dann mögliche Sorgfalt gelingt, den freien Kalk bis auf ein Achtel des Ganzen zu vermindern; dieser letzte Rest entgeht der Chlorirung in Folge mechanischer Umhüllung durch die eigentliche bleichende Verbindung, und es ist nicht möglich durch längere Einwirkung von Chlor auch seine Umwandlung in Chlorkalk zu erzwingen, weil alsdann, wie

¹⁾ Dingler's Journal 1880, Bd. 237, S. 63; Chemische Industrie 1881, S. 289; Schaepi's Inauguraldissertation, Zürich 1881.

längst bekannt, die bleichende Verbindung in Chlorcalcium und Calciumchlorat übergeht.

Das Wesentliche der Chlorkalkformel: $\text{Cl} \cdots \text{Ca} \cdots \text{OCl}$, ist, abgesehen von der eben berührten Frage des freien Kalks, augenscheinlich die Auffassung des Chlorkalks als eines eigentlichen Doppelsalzes, in welchem das zweiwerthige Calcium mit den Resten der Salzsäure und unterchlorigen Säure verbunden ist, in dem aber kein freies Chlorcalcium und unterchlorigsaures Calcium, sei es in mechanischem Gemische oder in so loser Verbindung, dass sie alle Reaktionen jener beiden Salze neben einander giebt, angenommen werden kann. Auch jede andere Chlorkalkformel wird hierdurch ausgeschlossen, welche die Anwesenheit von Chlorcalcium als wesentlich hinstellt.

Kraut (Liebig's Annalen 1882, Bd. 214, U. 354) bestreitet die von Lunge und Schaeppi aufgestellten Schlüsse, wenn auch ohne Nennung von deren Namen, und sucht sie zum Theil durch Versuche seiner Schüler zu widerlegen. Was die Gegenwart des überschüssigen Kalks und des Wassers betrifft, so führt Kraut weder Versuche noch auch Beweisgründe gegen die von Lunge und Schaeppi auf Grund ihrer Versuche aufgestellten Ansichten an, und ist es daher ebenso unmöglich wie überflüssig, trotz seines Widerspruches auf diesen Gegenstand noch einmal einzugehen. Anders steht es mit der Frage der Anwesenheit von freiem Chlorcalcium. Das Hauptargument von Lunge und Schaeppi für eine Formel, welche freies Chlorcalcium ausschliesst, war dies gewesen, dass es mit Leichtigkeit gelingt, durch Kohlensäure fast sämtliches Chlor des Chlorkalks auszutreiben. Dieses Argument sucht Kraut als ungiltig hinzustellen, indem man das Chlor des Chlorcalciums durch ein Gemenge von Kohlensäure und unterchloriger Säure, wie es bei der Reaktion von Kohlensäure auf Chlorkalk entstehen müsse, austreiben könne:

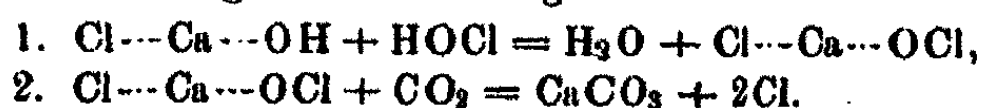


Ferner sucht er zu beweisen, dass die Annahme eines Doppelsalzes, bei welchem das Calcium die Rolle der Bindung zweier Säurereste übernimmt, in diesem Falle unstatthaft sei, weil man mit dem einwerthigem Lithium einen dem Chlorkalk völlig analogen Körper erhalten könne.

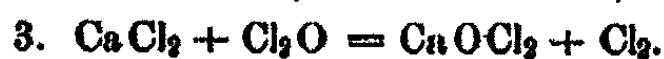
Da Schaeppi in Folge seines jetzigen Berufes an der weiteren Verfolgung dieser Frage verhindert ist, so haben wir beide es unternommen zu untersuchen, wie weit Kraut's Einwürfe berechtigt sind. Unsere Arbeit hat uns überzeugt, dass eine solche Berechtigung nicht besteht, dass vielmehr die Ansicht vom Wesen des Chlorkalks, welche der Eine von uns im Verein mit Schaeppi aufgestellt hat, durchaus die grösste Wahrscheinlichkeit für sich hat. Diese Arbeit umfasst eine grosse Anzahl von einzelnen Versuchen, welche sämtlich mit

möglichster Auseinanderhaltung der Bedingungen angestellt und in allen Stadien durch vollständige Analysen der festen und gasigen Produkte verfolgt worden sind. Eine genauere Beschreibung derselben wird an einem anderen Orte (Liebig's Annalen) gegeben werden, und erlauben wir uns nur, der Gesellschaft eine kurze Zusammenstellung der von uns gefundenen Resultate vorzulegen.

Kraut's Versuchen über die Austreibung des Chlors aus Chlorcalcium muss man von vornherein die Beweiskraft absprechen, denn er hat ausschliesslich mit basischem Chlorcalcium gearbeitet, über das er erst freie unterchlorige Säure, dann ein Gemenge von dieser mit Kohlensäure, dann Kohlensäure allein leitete, wodurch ein grosser Theil des Chlors entfernt wurde. Aber dies lässt sich auch ohne die von ihm aufgestellte, oben erwähnte Reaktionsgleichung durchaus nach unserer Anschauung erklären wie folgt:



Danach würde also zuerst Chlorkalk nach unserer Formel gebildet, und darauf nach unserer Reaktionsgleichung durch CO_2 zersetzt werden. Eine längere Reihe von Versuchen zeigte uns zunächst, dass die Kohlensäure stets nur diejenige Menge von Chlor austreibt, welche nach unserer Theorie zu erwarten wäre; dann aber, dass das basische Chlorcalcium bei der Behandlung mit unterchloriger Säure allein weit mehr bleichendes Chlor aufnimmt, als es obige Gleichung No. 1 zulässt. Darauf fanden wir, dass auch reines Chlorcalcium durch Ueberleiten von unterchloriger Säure eine grosse Menge davon aufnimmt und in einen Chlorkalk verwandelt wird, der selbstverständlich kein überschüssiges Kalkhydrat, wie der gewöhnliche, sondern viel überschüssiges Chlorcalcium enthält. Es war hiermit nachgewiesen, dass Chlorcalcium bei gewöhnlicher Temperatur von unterchloriger Säure in ganz erheblichem Maasse (über ein Viertel des Ganzen) zersetzt wird, nach dem Schema:



Dies ist gewiss merkwürdig, da doch unterchlorige Säure eine der schwächsten Säuren ist, und macht nicht nur Kraut's Annahme einer gemeinschaftlichen Reaktion von $\text{Cl}_2\text{O} + \text{CO}_2$ ganz überflüssig, sondern zeigt auch (wie die genauere Beschreibung der Versuche nachweisen wird), dass die letztere nur eine Vermengung zweier nach einander sich abspielenden Vorgänge ist.

Die Analyse der Gase zeigte ganz deutlich, wie das Cl_2O des eintretenden Gases beim Austritte grossentheils in freies Chlor verwandelt war, und bestätigt die von uns gefundene Reaktion. In dem von Kohlensäure aus dem fertigen Produkt ausgetriebenen Gase war sehr wenig, und bei Behandlung von gewöhnlichem Chlorkalk mit

Kohlensäure sogar nur eine Spur von unterchloriger Säure neben freiem Chlor nachzuweisen. Dies widerlegt die Annahme, welche man machen könnte, wonach im Chlorkalk ein Gemenge von unterchlorigsaurem Kalk mit Chlorcalcium wäre, aus dem durch CO_2 zuerst Cl_2O frei wird, welche dann das CaCl_2 im Sinne der Reaktion No. 3 zersetzt. In diesem Falle wäre es nämlich nicht denkbar, dass der Kohlensäurestrom nicht grössere Mengen von Cl_2O auf mechanischem Wege wegführen sollte, ehe diese auf das nur mechanisch beigemengte Chlorcalcium wirken konnte. Dass im Gegentheil nur ganz unbedeutende Mengen von Cl_2O weggeführt werden, welche man durch die Gegenwart von Feuchtigkeit und die dadurch verursachte Spaltung einer geringen Menge von CaOCl_2 in CaCl_2 und CaO_2Cl_2 erklären kann, widerlegt den Einwurf von Kraut gegen Odling's Formel und macht letztere nach wie vor zu der weitaus wahrscheinlichsten für den Chlorkalk.

Das zweite Argument von Kraut bezieht sich auf die Darstellung eines angeblich dem Chlorkalk völlig analogen Chlorlithions, also eines Körpers, den man nur als $\text{LiCl} + \text{LiOCl}$ auffassen kann. Nach Kraut solle man in maximo die Hälfte des Lithions in Chlorlithion umwandeln können, analog dem Umstande, dass man beim Kalk nur zwei Drittel in Chlorkalk umsetzen könne. Nicht nur hat aber Kraut die früher von Lunge und Schaeppi vielfach angestellten Versuche übersehen, wodurch bewiesen wurde, dass man leicht sieben Achtel des Kalks chloriren kann, sondern auch bei Lithion treffen die (übrigens sehr wenig zahlreichen) Versuche seiner Schüler nicht zu. Wir haben gefunden, dass man bis 88 pCt. des LiOH in Chlorlithion umsetzen kann, wovon freilich ein Theil unter Sauerstoffverlust in LiCl übergeht. Dieser Sauerstoffverlust ist bei der von Kraut stets angewendeten Berechnung der Aufnahme von Chlor durch Gewichtszunahme völlig übersehen und macht deshalb alle auf die letztere gegründeten Schlüsse hinfällig. Das Chlorlithion ist aber überhaupt nichts weniger als ein Analogon des Chlorkalks; während man diesen durch Kohlensäure in wenigen Stunden mit grösster Leichtigkeit zersetzen kann, hat die Kohlensäure auf Chlorlithion selbst bei tagelangem Durchleiten bei gewöhnlicher Temperatur so gut wie gar keine Einwirkung und macht selbst bei langandauernder Temperaturerhöhung nur sehr wenig Chlor frei, wobei es im Uebrigen theils unter Bildung von chloresaurem Salz, theils unter Freiwerden von Sauerstoff zerfällt. Auch ist ein ganz bedeutender Bruchtheil des durch Kohlensäure ausgetriebenen Gases nicht freies Chlor, sondern unterchlorige Säure. Gerade das Verhalten des aus dem einwerthigen Lithium entstehenden Bleichsalzes, welches mit dem des Chlorkalks so entschieden contrastirt, ist mithin alles eher als eine Bestätigung der von Kraut gegen unsere Formel gemachten Einwürfe. Ueberhaupt stehen unsere sehr zahlreichen und

durch Analysen genau verfolgten Versuche in allen wesentlichen Stücken im Widerspruch mit den wenigen von den Schülern Kraut's angestellten Versuchen, wie die genaue Beschreibung derselben zeigen wird.

Positiver gestützt wird unsere Formel durch Versuche mit Strontian, aus dem wir einen dem Chlorkalk in seinem Verhalten gegen Kohlensäure völlig analogen Chlorstrontian darstellen konnten; auch hier hat man es eben mit einem zweiwerthigen Metall zu thun. Chlorbaryt darzustellen gelang uns nur in sehr unvollkommener Weise; immerhin verhielt sich auch dieser ähnlich den aus Kalk und Strontian erhaltenen Produkten.

Der Entschluss ist der: Die aus den zweiwerthigen Metallen Ca, Sr und vermuthlich auch Ba sich ableitenden Bleichsalze besitzen aller Wahrscheinlichkeit nach die Natur von Doppelsalzen der Formel $\text{Cl} \cdots \text{R} \cdots \text{OCl}$, deren sämtliches Chlor durch Kohlensäure direkt ersetzt werden kann. Die zuerst von Odling aufgestellte, übrigens nicht näher motivirte Formel des Chlorkalks = $\text{Cl} \cdots \text{Ca} \cdots \text{OCl}$, welche durch die ausführliche Arbeit von Lunge und Schaeppi als die unsere Kenntnisse am richtigsten ausdrückende nachgewiesen worden ist, muss noch immer beibehalten werden, nachdem die Einwürfe von Kraut dagegen in allen Stücken widerlegt worden sind.

Zürich, Technisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

166. Albert Fitz: Ueber Spaltpilzgährungen.

[Achte Mittheilung.]

(Eingegangen am 30. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Den Ausgangspunkt zu den im Folgenden beschriebenen Versuchen bildete ein Gährversuch mit glycerinsaurem Kalk, bei welchem als Roh-Aussaat ein wenig Kuh-Exkremente genommen worden war.

Der Spaltpilz wurde in der in der VII. Mittheilung¹⁾ beschriebenen Weise rein kultivirt.

Durch den Spaltpilz vergährbar sind Zucker, Milchzucker, Mannit, Dulcit, glycerinsaurer Kalk.

Nichtvergährbar sind Glycerin, Erythrit, Quercit, milchsaurer Kalk, äpfelsaurer Kalk, weinsaurer Kalk, citronensaurer Kalk. In Lösungen dieser Substanzen lebt und vermehrt sich der Spaltpilz nur als Aërobium.

Die Gährungsprodukte von glycerinsaurem Kalk und von Mannit wurden genauer untersucht; sie sollen zunächst beschrieben werden, um den Spaltpilz dadurch zu charakterisiren.

¹⁾ Diese Berichte XV, 368.

Es wurden 100 g glycerinsaurer Kalk verwandt (Salmiak als stickstoffhaltiger Nährstoff). Nach 9 Wochen wurde die Flüssigkeit untersucht.

Die Alkoholmenge betrug 0.23 g.

Flüchtige Säure: Die zuerst übergehende gab ein Silbersalz mit 64.5 pCt. Silber. (Essigsaures Silber verlangt 64.7.) Die ganz zuletzt übergehende gab ebenfalls krytallisiertes essigsaures Silber; in beiden Fällen wurde ein kleiner Theil des Silbersulzes beim Umkrystallisiren aus kochendem Wasser zerstört. Die flüchtige Säure besteht also aus Essigsäure mit einer kleinen Beimengung von Ameisensäure. Die Gesamtmenge der flüchtigen Säure, als Essigsäure berechnet, betrug 12.7 g.

Der Rückstand enthielt eine beträchtliche Menge Bernsteinsäure¹⁾; ein Theil derselben krystallisirte aus der abgedampften Chlorcalciumlösung nach dem Erkalten direkt aus; das Uebrige wurde durch Ausschütteln mit Aether gewonnen. Die Gesamtmenge betrug 3.66 g. Sie zeigte den richtigen Schmelzpunkt.

Von den sonderbaren Umsetzungen und Synthesen, die bei Spaltpilzgährungen vorkommen, ist der Uebergang der Glycerinsäure in Bernsteinsäure eine der interessantesten.

Von dem angewandten glycerinsauren Kalk war nur etwa 40 pCt. vergohren (berechnet nach der Menge der Gährungsprodukte und der wahrscheinlichen Gährungsgleichung: $C_3H_5O_4 = C_2H_4O_2 + CO_2 + H_2$, resp. $2C_3H_5O_4 = C_4H_6O_4 + 2CO_2 + 3H_2$).

Zu der Mannitgährung wurden 200 g Mannit angewandt. Nach 6 Wochen wurde die Flüssigkeit untersucht. Es wurden erhalten 22.2 g wasserfreier Alkohol; derselbe siedete constant bis zum letzten Tropfen bei 78.6°, es ist also ganz reiner Aethylalkohol.

Flüchtige Säure: Die zuerst übergehende gab ein Silbersalz mit 64.4 pCt. Silber, die zuletzt übergehende ein Silbersalz, das beim Kochen vollständig zerstört wurde; die flüchtige Säure bestand somit aus Essigsäure und Ameisensäure; die Gesamtmenge, als Essigsäure berechnet, betrug 13.5 g.

Der Rückstand enthielt eine beträchtliche Menge von unvergohren gebliebenem Mannit, eine kleine Menge Bernsteinsäure und eine kleine Menge einer flüssigen nichtflüchtigen Säure.

¹⁾ Ich habe mich davon überzeugt, dass der angewandte glycerinsaure Kalk keinen bernsteinsauren Kalk enthält: 5.7 g glycerinsaurer Kalk wurden mit ein wenig mehr als der berechneten Menge Salzsäure versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterblieb nichts. (Glycerinsäure ist unlöslich in Aether.) Bei einem früheren Gährversuch mit glycerinsaurem Kalk wurde ebenfalls Bernsteinsäure erhalten, jedoch nur 0.11 g bei Anwendung von 50 g glycerinsaurem Kalk. Bei drei anderen älteren Gährversuchen wurde keine Bernsteinsäure gebildet.

Mit Zucker wurde kein grösserer Gährversuch angestellt. Die Gährungsprodukte sind mit grosser Wahrscheinlichkeit die nämlichen wie bei Mannit, nur in anderem Verhältniss, nämlich flüchtige Säure vorherrschend und Alkoholmenge minimal.

Der Spaltpilz ist 0.9—1 Mikromm. breit; die Länge ist im Durchschnitt 2—2.5 Mikromm; ausnahmsweise geht die Länge bis zu 3 Mikromm; und andererseits geht sie zuweilen herunter bis zu 1 Mikromm. An den längsten Zellen lässt sich auch nach Zusatz von Jodlösung und bei Anwendung der besten optischen Hilfsmittel (Zeiss hom. Imm. $\frac{1}{12}$ und $\frac{1}{18}$) keine Scheidewand sehen; die kürzesten Zellen haben in der Regel Andeutungen von vier abgerundeten Ecken; doch könnte man zuweilen diese Form anstandslos Micrococcusform nennen. Die Bacteriumform der langen Zellen und die Micrococcusform der kürzesten Zellen gehören hier zweifellos zusammen. Der Spaltpilz zeigt Eigenbewegung; er bildet keine Haut auf der Oberfläche; er geht nicht in Dauersporen über.

Das Temperaturoptimum scheint bei 37—40° zu liegen.

Die Grenze der Vermehrungsfähigkeit liegt zwischen 45.0 und 45.5°. ¹⁾ Zwischen 45.5 und 55.5° befindet sich der Spaltpilz in einer Art Wärmestarre. Die Tödtungstemperatur liegt zwischen 55.5 und 56.1°.

Bei diesen Versuchen wurden die sterilisirten Kölbchen längere Zeit (circa 6 Stunden) in die betreffenden Thermostate eingesetzt, dann zur Beschickung mit Pilzmaterial einen Moment herausgenommen und sogleich wieder eingesetzt. Von den zahlreichen Versuchen (mehrere Dutzende) führe ich nur einige der wichtigeren an.

Bei 56.1° ist der Pilz nach $\frac{1}{4}$ Stunde todt. Die Tödtung wird daran erkannt, dass das Kölbchen, in ein Thermostat von 38° gebracht, im Laufe der nächsten drei Wochen keine Trübung und Pilzentwicklung zeigt.

Bei 55.5° ist der Pilz nach $\frac{1}{4}$ Stunde noch lebend, nach $\frac{1}{2}$ Stunde todt.

Bei 54.8° desgleichen.

Bei 54.4° ist der Pilz nach 1 Stunde noch lebend, nach 2 Stunden todt.

Bei 54.0° ist er nach 1 Stunde noch lebend, nach 3 Stunden todt.

Der Spaltpilz vergährt Milchzucker; er scheint also ein Enzym auszuscheiden, das den Milchzucker hydratisirt; dagegen scheidet er

¹⁾ Die Thermostate zeigen bei monatelangem Betrieb eine Temperaturschwankung von 0.1°. Ich benutze Reichert'sche Regulatoren mit enorm grossem Quecksilbergfäss und bei äusserst kleinen Unterhaltungsflämmchen Brenner ohne Luftzutritt.

kein eiweissverdauendes Enzym aus, kein Harnstoff-Enzym, kein Stärke-Enzym, kein Cellulose-Enzym.¹⁾

Die Fähigkeit, Gährung zu erregen, wird bei dem Spaltpilz ganz ebenso wie bei dem *Bacillus butylicus* in der auffallendsten Weise abgeschwächt durch Kultur bei sehr reichlichem Sauerstoffzutritt, sowie durch hohe Temperatur.

Der erste Versuch mit der Roh-Aussaart war eine stürmische Gährung; hiervon wurde verdünntes Pilzmaterial²⁾ in eine Serie von sterilisirten Kölbchen ausgesät; zufälligerweise war die Verdünnung nicht stark genug, so dass sämtliche Kölbchen Pilzentwicklung zeigten; es waren also in jedes Kölbchen mehrere Zellen ausgesät worden; in den Kölbchen trat schöne Gährung ein; sie war indess viel weniger intensiv als die ursprüngliche Rohgährung. Es wurde nun verdünntes Pilzmaterial, herrührend von einem Kölbchen der ersten Serie, in eine zweite Serie von Kölbchen ausgesät. Diesmal zeigte nur der dritte Theil der Kölbchen Pilzentwicklung; es war also mit grösster Wahrscheinlichkeit in jedes dieser letzteren nur Eine Pilzzelle ausgesät worden. In den Kölbchen trat Gährung ein, sie war jedoch ausserordentlich schwach und hörte schon nach wenigen Tagen auf.

Wir haben hier also eine stufenweise Abschwächung der Gährfähigkeit.

Der im Anfang dieser Mittheilung beschriebene Gährversuch mit 100 g glycerinsaurem Kalk war nur unvollständig verlaufen; es war dabei der reine Spaltpilz verwendet worden, der in Folge der Methode der Reinkultur von seiner Gährfähigkeit eingebüsst hatte. Die in einer früheren Mittheilung beschriebenen Gährversuche mit glycerinsaurem Kalk, bei denen das Pilzmaterial zwar nicht völlig rein war, aber seine volle Gährkraft besass, waren viel vollständiger und rascher verlaufen.

Die Gährfähigkeit wird auch abgeschwächt, wenn man das Pilzmaterial mehrere Tage lang der Temperatur von 45°, oder kurze Zeit der Temperatur von 55° aussetzt.

Die Abschwächung der Gährfähigkeit durch die bezeichneten Einflüsse findet sich wie es scheint ganz allgemein bei den gährungserregenden Spaltpilzen.

¹⁾ Bei dem *Bacillus butylicus* habe ich nachträglich constatirt, dass er kein Cellulose-Enzym ausscheidet. Zu dem Versuche wurde schwedisches Filtrirpapier genommen.

²⁾ Als Verdünnungsflüssigkeit nimmt man anstatt destillirten Wassers besser Gährflüssigkeit.

Eine Anzahl von verschiedenartigen Versuchen, die Gährfähigkeit des abgeschwächten Spaltpilzes wieder zu erhöhen, ergab bis jetzt keine recht befriedigende Resultate.

Es wäre möglich, dass der Spaltpilz von einem gewissen Grad der Abschwächung gewisse Substanzen nicht zu vergähren vermag, die der Spaltpilz im Vollbesitz seiner Gährfähigkeit bezwingen kann, ganz ebenso wie der Milzbrandbacillus von einem gewissen Grad der Abschwächung eine gewisse Thierspecies tödtet, eine andere dagegen nicht, die dem ungeschwächten Milzbrandbacillus unterliegt. Es wäre nicht unmöglich, dass von den oben aufgezählten Substanzen, die durch den reinen, aber geschwächten Spaltpilz nicht vergährbar sind, die eine oder andere von dem ungeschwächten Spaltpilz bezwungen würde.

Strassburg. Privatlaboratorium.

**167. Paul Friedlaender und J. Mähly: Ueber Dinitro-
zimmtsäure.**

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Kgl. B. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 30. März; vorlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer früheren Mittheilung¹⁾ wurde auf die Bildung einer Verbindung aufmerksam gemacht, welche sich beim Nitriren von Paranitrozimmtsäureäther mittelst Salpeterschwefelsäure bildet und die Zusammensetzung eines Dinitrozimmtsäureäthers, $C_{11}H_{10}N_2O_6$, besitzt. Aus der glatten Bildung von Paranitrobenzaldehyd resp. Paranitrobenzoesäure bei der Oxydation durfte man schliessen, dass beim Nitriren die Stickstoffgruppe NO_2 in die Seitenkette des Paranitrozimmtsäureäthers getreten sei, und es gult nun zunächst die Frage zu beantworten, in welcher Weise diese Substitution vor sich gehe. War die Substanz als wahres Dinitroderivat der Zimmtsäure zu betrachten, so konnte man bei der Reduktion die Entstehung einer Diamidoverbindung erwarten, war sie dagegen als Salpetrigsäureäther (---O---NO) aufzufassen, so musste ein Stickstoffatom bei der Reduktion als Ammoniak austreten.

Es gelang uns nun bei sehr vorsichtiger Reduktion die Bildung einer Diamidohydrozimmtsäure nachzuweisen, welche sich als identisch mit dem von Erlenmeyer und Lipp²⁾ dargestellten Paramidophenylalanin erwies, und wie dieses bei der Einwirkung von salpetriger Säure in Tyrosin übergeführt wurde. Da letzteres nach

¹⁾ P. Friedlaender. Diese Berichte XIV, 2575.

²⁾ Diese Berichte XV, 1544.

Dinitrozimmtsäureäther, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}::\text{C}(\text{NO}_2)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{NO}_2 \end{matrix}$

Die Bildung dieser Verbindung durch Eintragen von Paranitrozimmtsäureäther in ein Gemenge von Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure bei 20—30° wurde bereits angeführt. Der Aethyläther krystallisirt am besten aus einer Mischung von Benzol und Ligroin in gelblichweissen, glänzenden Blättchen, die bei 109—110° schmelzen. Der Methyläther, in analoger Weise dargestellt, schmilzt bei 127°.

Ber. f. $C_8H_4(\text{NO}_2)\text{CHC}(\text{NO}_2)\text{CO}_2\text{CH}_3$		Gefunden.	
C	47.62	48.08	pCt.
H	3.17	3.39	>

Eine Verseifung des Aethers durch Einwirkung von Säuren oder Alkalien gelingt nicht. Erstere spalten ihn in der angegebenen Weise glatt in Paranitrobenzaldehyd und Hydroxylamin; bei Einwirkung von Alkalien, selbst von Ammoniak, treten unter Braunfärbung verschiedene complicirte Zersetzungen ein. Kocht man die Verbindung mit verdünnter Sodalösung, so löst sie sich unter starker Braunfärbung und nach kurzer Zeit scheiden sich voluminöse feine flimmernde Blättchen eines schwerlöslichen Condensationsproduktes aus, das bei 188° schmilzt und bei der Analyse folgende Zahlen lieferte.

Ber. f. $C_{14}H_{10}N_2O_3$		Gefunden			
C	66.14	65.75	65.80	—	— pCt.
H	3.93	4.35	4.23	—	— >
N	11.02	—	—	10.91	10.80 >

Daneben bilden sich Paranitrobenzoësäure, Paranitrobenzaldehyd, salpetrigsaures Natron und braune, amorphe Produkte.

Der Aether vereinigt sich leicht mit Bromwasserstoff und liefert damit ein bei gewöhnlicher Temperatur öliges Additionsprodukt, wird dagegen von Brom weder in trockenem Zustande noch in Lösungsmitteln angegriffen.

Dinitrozimmtsäure, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}::\text{C}(\text{NO}_2)\text{COOH} \\ \text{NO}_2 \end{matrix}$

Trägt man eine Lösung von Paranitrozimmtsäure in concentrirte Schwefelsäure in stark abgekühlte Salpeterschwefelsäure ein und sorgt dafür, dass die Temperatur —10° nicht übersteigt, so erstarrt die Flüssigkeit nach kurzer Zeit zu einem Brei weisser glänzender Blättchen von Dinitrozimmtsäure. Dieselben lösen sich beim Eintragen in Eiswasser zum Theil auf, die farblose Lösung trübt sich indessen schon bei 0° ziemlich schnell unter Kohlensäureentwicklung und scheidet feine flimmernde Kryställchen von Dinitrostyrol aus. Dieselbe Zersetzung tritt ein, wenn sich die schwefelsaure Lösung auf 0—5° erwärmt, wobei starkes Aufschäumen stattfindet.

In Folge dieser leichten Zersetzbarkeit, welche an die der Phenyl-oxacrylsäure erinnert, ist es uns nicht gelungen, Dinitrozimmtsäure oder Salze derselben zu isoliren. Die Säure scheint sich leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, ziemlich leicht in Wasser zu lösen. Das durch Kohlensäureabspaltung aus ihr entstehende



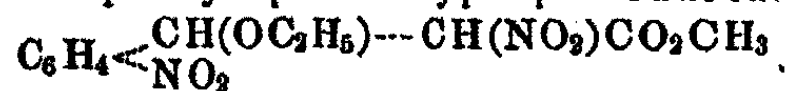
erhält man am einfachsten durch Eintragen von Paranitrozimmtsäure in Salpeterschwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur und Eingiessen der Lösung nach beendeter Reaktion in Wasser. Die Verbindung ist in Wasser unlöslich, schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln, am leichtesten noch in Eisessig und Aceton, aus dem sie in hellgelben Blättchen vom Schmp. 199° krystallisirt. Die Analyse ergab:

	Ber. f. $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_4$	Gefunden	
C	49.48	49.42	49.56 pCt.
H	3.09	3.14	3.23 »
N	14.43	—	14.18 »

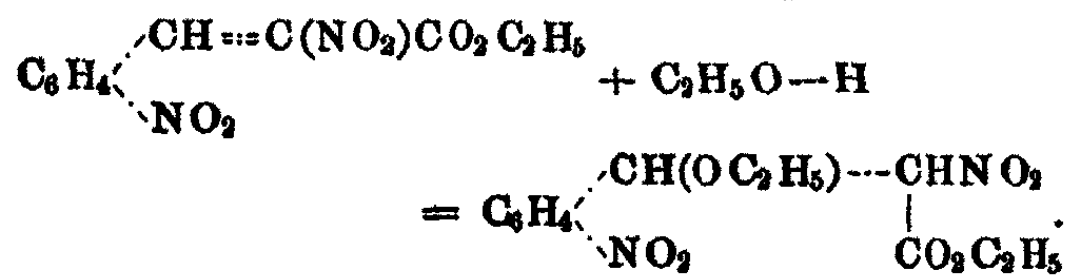
Das Dinitrostyrol entspricht den secundären Nitroverbindungen der Fettreihe und enthält ein durch Metalle ersetzbares Wasserstoffatom. Es löst sich bei vorsichtigem Operiren in kaustischen Alkalien, jedoch färbt sich die Lösung schnell unter Zersetzung dunkel. Bromwasser fällt aus ihr ein gut krystallisirendes Bromsubstitutionsprodukt, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{CH}::\text{C} \cdot \text{Br}(\text{NO}_2) \\ \text{NO}_2 \end{array}$, das sich nicht mehr in Alkalien löst.

Auf die Zersetzung mit concentrirter Schwefelsäure wurde bereits hingewiesen. Bromwasserstoff in Eisessig liefert ein öliges Additionsprodukt.

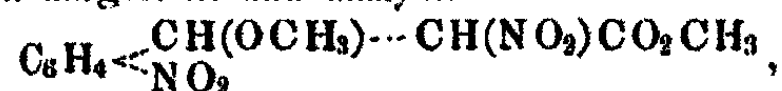
Dinitrophenyl- β -äthoxypropionsäureäther,



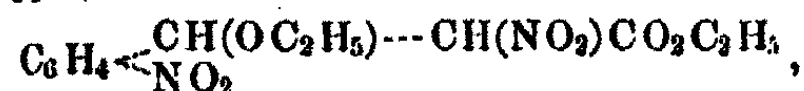
Beim Umkrystallisiren aus Alkohol erleidet der Dinitrozimtsäureäther eine bemerkenswerthe Veränderung. Ein Molekül Alkohol wird fixirt und kann durch Erhitzen auf höhere Temperatur nicht mehr entfernt werden. Hieraus sowie aus dem Vorhandensein eines durch Metalle ersetzbaren Wasserstoffatoms und aus der Unfähigkeit Bromwasserstoff zu addiren, scheint der Schluss gerechtfertigt, dass die Verbindung ein Molekül Alkohol chemisch gebunden enthalte:



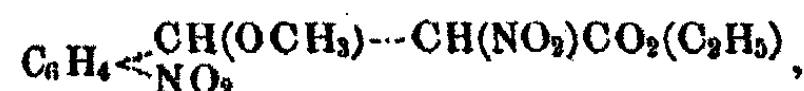
und als äthylirter Milchsäureäther zu betrachten sei. Um diese unseres Wissens bis jetzt noch nicht beobachtete Anlagerung von Alkohol an eine ungesättigte Verbindung an verschiedenen Beispielen sicher zu constatiren, wurden dargestellt und analysirt:



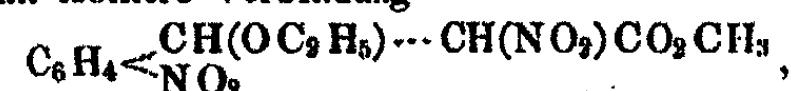
aus Dinitrozimmtsäuremethylether und Methylalkohol, Schmelzpunkt 117–118°.



aus Dinitrozimmtsäureäthylether und Aethylalkohol, Schmelzpunkt 52°.



aus Dinitrozimmtsäureäthylether und Methylalkohol, Schmp. 77° und die damit isomere Verbindung



aus Dinitrozimmtsäuremethylether und Aethylalkohol, Schmelzpunkt 110°. Letztere beispielsweise krystallisirt aus Alkohol in fast weissen, kompakten Nadeln und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

Ber. f. $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_7$		Gefunden			
C	48.32	47.89	47.90	—	— pCt.
H	4.70	4.94	4.80	—	— »
N	9.38	—	—	9.55	9.15 »

Sämmtliche Verbindungen charakterisiren sich durch ihre Löslichkeit in kaustischen Alkalien als secundäre Nitroverbindungen, welche die salzbildende Gruppe $\text{CH}(\text{NO}_2)$ enthalten. Dargestellt und analysirt wurden das Ammoniumsalz, die Silber- und die Barytverbindung. Bromwasser fällt aus der Lösung der Natriumsalze die entsprechenden Bromsubstitutionsprodukte ($\text{---CBr} \cdot \text{NO}_2\text{---}$). Rauchende Salzsäure zerlegt die Substanzen bei 100° in Chloräthyl (resp. Chlor-methyl) und Chlornitropropionsäureäther. Alkalien gegenüber besitzen sie dagegen eine verhältnissmässig grosse Beständigkeit und lassen sich ohne erhebliche Zersetzung kurze Zeit mit Sodalösung kochen.



Die Reduktion des Dinitrozimmtsäureäthers erfordert wegen der leichten Zersetzlichkeit der Verbindung besondere Vorsicht. Alkalische Reduktionsmittel sind ausgeschlossen, und bei Anwendung saurer wird ein Theil des Stickstoffs leicht als Ammoniak unter Bildung leicht löslicher Oxysäuren abgespalten. Wir verfahren endlich, um jede heftige Reaktion zu vermeiden, in folgender Weise.

Dinitrozimmtsäureäther (in kleinen Portionen von 10—20 g) wird in Aether gelöst, mit concentrirter Salzsäure und überschüssigem granulirtem Zinn versetzt und in der Kälte 12 Stunden sich selbst überlassen. Nach vollendeter Reduktion wird die hellgelbe Lösung mit Wasser verdünnt, vom Aether und Zinn (durch H_2S) befreit und nach vorherigem Abstumpfen der Salzsäure mit Soda durch Eindampfen concentrirt. Bei beginnender Ausscheidung von Kochsalz wird die Flüssigkeit durch Natronlauge schwach alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt, welcher der Lösung eine Base von der Zusammensetzung $C_8H_8N_2$ entzieht. Die Flüssigkeit wird hierauf mit Salzsäure wieder schwach angesäuert, auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und der viel Kochsalz enthaltende Rückstand mit absolutem Alkohol ausgekocht. Aus dem alkoholischen Extrakt scheiden sich dann nach Zusatz von alkoholischem Ammoniak beim Stehen an der Luft nach einiger Zeit feine voluminöse Nadeln von Diamidohydrozimmtsäure aus, welche nach zweimaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol völlig rein sind.

	Ber. f. $C_9H_{12}N_2O_2 + H_2O$	Gefunden
C	54.55	54.69 pCt.
H	7.07	7.53 »
N	14.14	13.98 »

Das Krystallwasser entweicht beim Trocknen bei 120—130°.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	9.09	9.20 pCt.

Wie wir uns durch direkten Vergleich mit einer freundlichst übermittelten Probe überzeugen konnten, ist die Verbindung identisch mit dem von Erlenmeyer und Lipp (l. c.) dargestellten Paraamidoalanin, weshalb eine eingehendere Untersuchung dieses interessanten Körpers unterblieb. Derselbe ähnelt in seinen Eigenschaften bereits sehr dem Tyrosin, löst sich schwer in Alkohol, fast gar nicht in Aether, ist dagegen in Wasser, aus dem er in feinen, seideglänzenden Nadeln krystallisirt, sehr viel leichter löslich als Tyrosin. Gold- und Silbersalze werden beim Erwärmen zersetzt, das Kupfersalz, durch Behandeln der Säure mit frisch gefälltem Kupferoxyd dargestellt, krystallisirt in violettblauen Kryställchen, die sich einmal ausgeschieden in Wasser schwer lösen.

Die salzsaure Platinchloridverbindung löst sich leicht in Wasser und Alkohol und scheidet sich daraus in strahlig krystallinischen Massen aus.

Das schwefelsaure Salz krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kleinen Nadelchen und besitzt nach der Analyse die Zusammensetzung $C_9H_{12}N_2O_2 \cdot H_2SO_4$.



Um jeden Zweifel an der Constitution der Diamidohydrozimmtsäure zu beseitigen, wurde die Paramidogruppe durch Kochen der Säure mit der berechneten Menge salpetrigsauren Natrons in sehr verdünnter wässriger angesäuertter Lösung durch die Hydroxylgruppe ersetzt. Das hierbei entstehende Tyrosin liess sich leicht durch Umkrystallisiren aus ammoniakalischem Alkohol von gleichzeitig gebildeten braunen Zersetzungsprodukten trennen, zeigte alle für natürliches Tyrosin charakteristischen Eigenschaften und ergab bei der Analyse die erwartete Zusammensetzung:

	Ber. f. $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_3$	Gefunden
C	59.67	60.16 pCt.
H	6.08	6.50 „

168. Carl Forrer: Ueber α -Monochlorzimmtsäure.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. in München.]
(Eingegangen am 30. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Perkin¹⁾ hat die Beobachtung gemacht, dass Aepfelsäure mit Acetylchlorid behandelt eine Verbindung liefert, welche bei der Destillation in Maleinsäureanhydrid und Essigsäure zerfällt. In analoger Weise giebt Phenylchlormilchsäure beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid eine Monochlorzimmtsäure unter Abspaltung von einem Molekül Wasser.

Wird ein Gemisch von gleichen Theilen Phenylchlormilchsäure und wasserfreiem essigsaurem Natron mit dem doppelten Gewicht Essigsäureanhydrid während 7 Stunden am Rückflusskühler in gelindem Kochen erhalten, so wird eine schwach bräunliche, beim Erkalten erstarrende Schmelze gewonnen, welche sich in wenig heissem Wasser unter Ausscheidung von etwas Harz löst. Säuren fällen aus dieser Lösung schwach gefärbte Flocken, welche durch Umkrystallisiren aus viel heissem Wasser oder durch Lösen in essigsaurem Natron und Ausfällen mit einer Säure gereinigt wurden.

Diese Substanz ist Monochlorzimmtsäure, wie aus der Analyse hervorgeht:

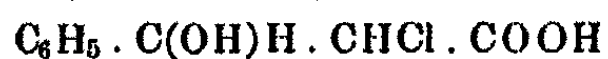
	Ber. für $\text{C}_9\text{H}_7\text{ClO}_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	59.18	59.55	— pCt.
H	3.84	3.94	— „
Cl	19.45	—	19.0 „

¹⁾ Diese Berichte XIV, 2547.

Die Säure krystallisirt aus Wasser in farblosen, im reflektirten Licht schwach bläulichen Nadeln vom Schmelzpunkt 138—139°. Mehrmaliges Umkrystallisiren aus verschiedenen Lösungsmitteln erhöhte den letzteren nicht. Sie ist in kaltem Wasser fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in Ligroin. Die Alkalisalze sind leicht löslich, das Ammoniumsalz wurde in Form gekrümmter Nadeln, die Baryum- und Calciumsalze als schwerlösliche perlmutterglänzende Blättchen, das Cadmium- und Zinksalz in ziemlich leicht löslichen flachen Nadeln erhalten. Das Bleisalz krystallisirt aus viel heissem Wasser in Prismen, Methyl- und Aethyläther sind bei gewöhnlicher Temperatur obstartig riechende Oele. Brom liefert ein farbloses Bromadditionsprodukt, welches aus Wasser in farblosen Tafeln vom Schmelzpunkt 136° krystallisirt und schon durch Soda-lösung bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung eines wahrscheinlich aus gebromten Styrolen bestehenden Oeles zersetzt wird.

Diese Beobachtungen waren schon seit einiger Zeit gemacht worden, als Jutz¹⁾ ankündigte, dass er durch Behandlung des Dichlorides der Zimmtsäure mit alkoholischem Kali zwei den Glaser'schen Bromzimmtsäuren entsprechende Monochlorzimmtsäuren erhalten habe, deren Studium er weiter fortsetzen wolle. Ich habe mich deshalb mit diesem Gegenstand nicht weiter beschäftigt und möchte durch diese Publikation mir einen weitem Beweis für die Richtigkeit der Erlenmeyer'schen Ansicht²⁾ beibringen, dass die höher schmelzenden Halogenzimmtsäuren das Halogen in der α -Stellung enthalten.

Zunächst ist es wohl sicher, dass meine Chlorzimmtsäure mit der von Jutz dargestellten bei 142° schmelzenden identisch ist, wenn dieser Forscher auch den Schmelzpunkt um 3° höher gefunden hat. Da ferner die Phenylchlormilchsäure nach Erlenmeyer's Untersuchungen unzweifelhaft die Formel



besitzt, so folgt daraus, dass die höher schmelzende Chlorzimmtsäure



d. h. α -Chlorzimmtsäure ist, wenn man nicht eine Umlagerung annehmen will. Hiermit steht die Beobachtung von Plöchl³⁾ in bestem Einklang, dass dieselbe bei 142° schmelzende Säure bei Einwirkung von monochloressigsaurem Natron auf Bittermandelöl entsteht.

Eine solche Bestätigung für die Folgerung, welche Plöchl aus seinem Versuche abgeleitet hat, scheint mir übrigens ganz wünschenswerth zu sein, da ich der Ansicht desselben, dass eine Umlagerung bei der Einwirkung von chloressigsaurem Natron auf Bittermandelöl

¹⁾ Diese Berichte XV, 788.

²⁾ Diese Berichte XV, 2160.

³⁾ Diese Berichte XV, 1945.

bei 100—110° absolut ausgeschlossen sei, nicht beipflichten kann. Da nämlich die β -Bromzimmtsäure, welche für sich erhitzt erst bei 180° in die α -Modifikation übergeht, durch Aetherificirung schon bei gewöhnlicher Temperatur in die letztere umgewandelt wird, so wäre es ebenso gut denkbar, dass die nach Plöchl's Versuchen fast unzersetztes destillirbare β -Chlorzimmtsäure doch im status nascendi in die isomere Modifikation übergehen könnte.

169. R. Bensemann: Ein Beitrag zur quantitativen Analyse der Chokolade.

(Eingegangen am 30. März; vorlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinnor.)

Zur Ermittlung des Kakao-Gehalts einer Chokolade ist häufig die Bestimmung des Gehalts an Fett und an Theobromin in Vorschlag gebracht worden. Beide Wege müssen, auch wenn man sie nicht praktisch ausgeführt hat, als unsicher erscheinen; die Fett-Bestimmung deshalb, weil einerseits die Möglichkeit der Verwendung von theilweise entfettetem Kakao vorliegt, andererseits die Möglichkeit eines Zusatzes von fremdartigem Fett; die Theobromin-Bestimmung deshalb, weil die Methoden, welche für dieselbe bekannt sind, keineswegs den Eindruck machen, als ob sie in allen Fällen einen ausreichenden Grad der Genauigkeit zuließen, namentlich da, wo es sich um die Bestimmung des Theobromins in complicirt zusammengesetzten Chokoladen handelt, in Chokoladen, welche Mehl und schlechten, unreinen Zucker, daneben auch wohl noch andere Zusätze enthalten.

Mir scheint folgendes Verfahren geeignet zu sein, sowohl den Gehalt einer Chokolade an Kakao, als den an Mehl, unter gewissen Umständen sogar mit grosser Genauigkeit ermitteln zu können.

Man bestimmt den Procent-Gehalt der Chokolade an

1) wasserunlöslichen organischen Körpern, 2) Fett, 3) Stärke.

Setzt man den Procent-Gehalt der Chokolade

an wasserunlöslichen organischen Körpern	= U
an Fett	= F'
an Stärke	= S ,

so kann man aus S und dem Coëfficienten

$$\frac{S}{U - F'}$$

welchen ich der Kürze halber den »Stärke-Coëfficienten« nennen

will, Schlüsse auf den Gehalt der Chokolade an Kakao und an Mehl ziehen; man kann den Gehalt an Kakao und Mehl genau berechnen, wenn sowohl für den zu der Chokolade verwendeten Kakao, als für das verwendete Mehl der Stärke-Gehalt und der Stärke-Coëfficient genau bekannt sind.

Der Stärke-Coëfficient des Kakaos sei $= a_c$; der Stärke-Coëfficient des Mehls $= a_m$.

Setzt man die noch unbekanntentheile von U , von F und von S , welche dem Kakao-Gehalt der Chokolade entstammen $= u_c$ resp. $= f_c$ und $= s_c$; und die ebenfalls noch unbekanntentheile, welche dem Mehl-Gehalt der Chokolade entstammen $= u_m$ resp. $= f_m$ und $= s_m$; so hat man:

$$\begin{aligned} (u_c - f_c) + (u_m - f_m) &= U - F \\ s_c + s_m &= S \end{aligned}$$

$$u_c - f_c = \frac{s_c}{a_c} = a_c; \quad u_m - f_m = \frac{s_m}{a_m} = a_m$$

und man findet nach einer einfachen Elimination für den Antheil des Procent-Gehalts der Chokolade an Stärke (S), welcher dem Kakao-Gehalt entstammt:

$$s_c = \frac{a_c a_m (U - F) - a_c S}{a_m - a_c} = S - s_m,$$

welcher dem Mehl-Gehalt entstammt:

$$s_m = \frac{a_m a_c (U - F) - a_m S}{a_c - a_m} = S - s_c.$$

Sei nun der Procent-Gehalt des zu der Chokolade verwendeten Kakaos an Stärke $= p_c$; und der Procent-Gehalt des verwendeten Mehls an Stärke $= p_m$. Sei ferner die auf 100 Gewichtstheile Chokolade verwendete Anzahl von Gewichtstheilen an Kakao $= C$; und die auf dieselben 100 Gewichtstheile Chokolade verwendete Anzahl von Gewichtstheilen an Mehl $= M$; so hat man für die auf 100 Gewichtstheile Chokolade verwendeten Gewichtstheile an Kakao:

$$C = s_c \frac{100}{p_c}$$

für die verwendeten Gewichtstheile an Mehl:

$$M = s_m \frac{100}{p_m}$$

Sind a_c und p_c , a_m und p_m nicht genau bekannt, so muss man unter Annahme von Durchschnittswerten für dieselben von einer genauen Bestimmung von s_c und C ; von s_m und M Abstand nehmen und

sich auf Schätzungen beschränken. Als Durchschnittswerthe würden etwa angenommen werden können:

$$\begin{array}{ll} a. = 0.33 & a_m = 0.80 \\ p. = 10.00 & p_m = 50.00. \end{array}$$

Der Stärke-Coëfficient einer reinen, nur aus Zucker und Kakao bestehenden Chokolade wird sich also nicht viel von 0.33 unterscheiden; je mehr Mehl der Chokolade zugesetzt ist, desto mehr wird ihr Stärke-Coëfficient sich der Zahl 0.80 nähern.

Ist nun auch der Procent-Gehalt des verwendeten Kakaos und des verwendeten Mehls an Fett näherungsweise oder genau bekannt, so kann man durch eine sehr einfache Rechnung weitere Schlüsse ziehen auf das Vorhandensein eines der Chokolade etwa noch hinzugesetzten Fettes; man wird die relative Menge desselben, je nach den Umständen, annähernd schätzen oder genau berechnen können. Der durchschnittliche Procent-Gehalt des Kakaos an Fett würde etwa = 50 angenommen werden können; der Fett-Gehalt des Mehls würde, so lange es sich nur um Schätzungen handelt, ganz vernachlässigt werden können.

In einem Falle wird das Verfahren unbrauchbar, nämlich dann, wenn $a. = a_m$ wird; wenn es also dem Fabrikanten gelingt, ein Mehl ausfindig zu machen, dessen Stärke-Coëfficient gleich ist dem des Kakaos. Die Gleichungen für $s.$ und s_m führen dann auf den unbestimmten Werth $\frac{0}{0}$.

Nachstehend die Resultate einiger kürzlich von mir ausgeführten Chokolade-Analysen, so weit sie für das Vorgegangene von Interesse sind. Es ist:

I. Sogenannter »löslicher« holländischer Kakao	$\frac{1}{2}$ kg 3.60 Mark.
II. Tafel-Chokolade aus Kakao und Zucker, ohne Mehl	$\frac{1}{2}$ » 1.00 »
III. Krümel-Chokolade, mit Mehl	$\frac{1}{2}$ » 1.00 »
IV. und V. Tafel-Chokolade, mit Mehl.	$\frac{1}{2}$ » 1.00 »
VI. Chokoladenmehl und Suppenpulver	$\frac{1}{2}$ » 0.60 »

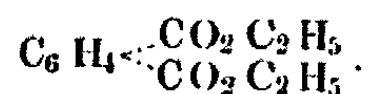
		No. der untersuchten Chokolade nach dem vorstehenden Verzeichniss.					
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Procentgehalt an wasserunlöslichen organischen Körpern, getrocknet bei 100—110° C. = U.		69.0	35.5	36.0	37.0	37.0	30.0
Procentgehalt an Fett, mit Aether extrahirt und getrocknet bei 100—110° C. = F.		28.0	22.5	21.0	17.5	19.0	6.5
Procentgehalt an Stärke, in Stärkezucker übergeführt und aus dem reducirten Kupferoxyd berechnet = S.		13.0	4.5	8.5	12.0	11.5	17.0
Stärke-Coefficient = $\frac{S}{U-F}$.		0.317	0.346	0.567	0.615	0.639	0.723
Procentgehalt an Kakao, berechnet $C = s_c \cdot \frac{100}{p_c}$.				24.5	25.0	20.3	12.6
Procentgehalt an Mehl, berechnet $M = s_m \cdot \frac{100}{p_m}$.				12.3	19.0	19.0	31.5
Procentgehalt an Fett, welches neben Kakao und Mehl zugesetzt worden, berechnet unter Annahme des Fettgehalts für Kakao = 50pCt.				8.8	5.0	8.8	Unwahrscheinlich
Stettin, im Februar 1883.							

170. C. Graebe: Ueber die Aether der Phtalsäure.

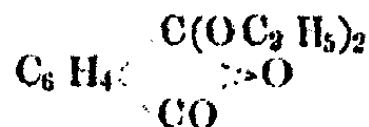
(Eingegangen am 31. März.)

Alle genauer untersuchten Reactionen des Phtalylchlorids sprechen bekanntlich zu Gunsten der unsymmetrischen Formel, $C_6 H_4 \begin{matrix} CCl_2 \\ CO \end{matrix} \gg O$. Als nicht mit derselben im Einklang stehend, konnte nur die Bildung von Phtalsäureäther aus demselben angesehen werden. Unterwirft man aber das, was über die Aether der Phtalsäure und der substituirten Phtalsäuren veröffentlicht ist, einer genaueren Kritik, so findet man, dass die bekannten Thatsachen weder für noch gegen obige Formel sprechen.

Die Phtalsäure selbst ist bisher nur in zwei Aether übergeführt worden. Den Aethyläther haben Born und ich durch Sättigen einer alkoholischen Lösung von Phtalsäure mit gasförmiger Salzsäure dargestellt. Der Phenyläther wurde von Schreder durch Einwirkung von Phtalylchlorid auf Phenol erhalten. Es liegt aber kein Beweis vor, dass diese beiden Aether eine analoge Constitution haben. Denn es ist nicht unwahrscheinlich, dass es zwei Reihen von Aether der Phtalsäure geben müsse und zwar erstens diejenigen, welche den Salzen entsprechen und die man wohl als normale Aether bezeichnen darf, z. B. der Aethyläther von folgender Zusammensetzung:



Vom Phtalylchlorid würden sich Aether herleiten, bei denen die beiden mit den Alkoholradicalen verbundenen Sauerstoffe mit ein und demselben Kohlenstoff vereinigt sind. Dieselben würden, wie aus der Formel



des Aethyläthers hervorgeht, noch als anhydridartige Verbindungen anzusehen seien.

Im Anschluss an unsere Arbeit über Diphtalyl haben Herr Schmalzigang und ich es unternommen, die Phtalsäureäther einer vergleichenden Untersuchung zu unterwerfen.

Wir haben zuerst die Aethyl- und Methyl-Aether nach folgenden drei Methoden dargestellt.

- 1) Einwirkung von Jodäthyl und Jodmethyl auf phtalsaures Silber.
- 2) Aus Phtalylchlorid und Natriumalkoholat oder Natriummethylat.
- 3) Direct aus Phtalsäure und Phtalsäureanhydrid beim Behandeln mit Alkohol und Salzsäuregas.

Es entstanden in allen Fällen flüssige Aether.

wenig untersuchte Säure wird von Herrn Holzer in meinem Laboratorium zum Gegenstand einer Untersuchung gemacht. Das Chlorid der Säure hat Herr Holzer genau nach demselben Verfahren erhalten, welches zur Darstellung des Phthalylchlorids dient.

Genf, Universitätslaboratorium.

171. C. Graebe: Ueber eine mit dem Euxanthon isomere Verbindung.

(Eingegangen am 31. März.)

Die Veröffentlichungen von Hrn. G. Goldschmidt¹⁾ und Hrn. W. Perkin²⁾ über Diphenylenketonoxyd (Carbonyldiphenyloxyd, $\text{CO} \left\langle \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \right\rangle \text{O}$), veranlassen mich über einige Versuche kurz zu berichten, die ich in der Hoffnung angestellt hatte, Euxanthon synthetisch zu erhalten.

Ebrard und ich hatten, wie im vergangenen Jahre in diesen Berichten mitgeteilt wurde, versucht das Diphenylenketonoxyd³⁾ mit Hilfe der Sulfosäuren in Euxanthon oder eine demselben ähnliche Substanz überzuführen. Da diese Versuche nicht das gewünschte Resultat gaben, habe ich später die Nitro- und Amidoderivate als Ausgangsmaterial gewählt.

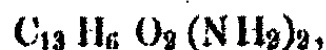
Wichelhaus und Salzmann hatten aus dem aus Euxanthon dargestellten Carbodiphenylenoxyd, $\text{CO} \left\langle \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \right\rangle \text{O}$, eine bei 260° schmelzende Binitroverbindung erhalten. Dieselbe entsteht auch aus dem aus

¹⁾ Monatshefte IV, 121.

²⁾ Diese Berichte XVI, 339.

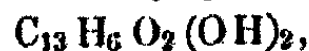
³⁾ Das Diphenylenketonoxyd hatten Ebrard und ich nach der Methode von Merz und Weith, Behandeln von Phenol mit Chloraluminium und Oxydation des hierbei als Nebenprodukt entstehenden Methylendiphenyloxyds, dargestellt; ferner hatten wir geringe Mengen auch direkt aus Phenol beim Erhitzen mit Bleioxyd gewonnen. Um vielleicht zu einer besseren Darstellungsweise zu gelangen, hatte ich, ehe die schöne Methode von Goldschmidt und Perkin bekannt war, Hrn. Zinggeler veranlasst, das Verhalten der Gemische von Phenol und Cresol gegen Bleioxyd und Chloraluminium zu studiren. Die beste Ausbeute von Methylendiphenyloxyd wurde bei einem Gemenge von 2 Th. Phenol und 1 Th. Orthocresol erhalten. Reines aus Salicylsäure dargestelltes Phenol gab aber gleichfalls, wenn auch weniger, von der 13 Atome Kohlenstoff enthaltenden Verbindung.

Phenol oder aus Salicylsäure dargestellten Diphenylenketonoxyd. Mit Zinn und Salzsäure reducirt, wurde eine Diamidoverbindung,



gebildet, welche in gelben Nadeln krystallisirt und sublimirt, und mit Säuren krystallisirende Salze liefert.

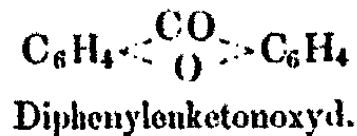
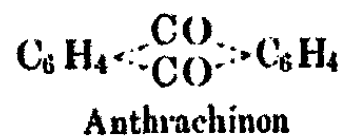
Ich habe vergeblich versucht, diese Base durch salpetrige Säure in eine Bioxyverbindung überzuführen. Es entstand ein gelbroth gefärbter, stickstoffreicher Körper, der in Alkalien unlöslich ist. Beim Erhitzen der Base mit verdünnter Salzsäure auf 220—260° gelang aber die Umwandlung in ein Bioxydiphenylenketonoxyd,



welches grosse Aehnlichkeit mit Euxanthon zeigt, aber nicht mit demselben identisch ist. Es krystallisirt aus Alkohol und Aether, worin es leicht löslich ist, in gelben Nadeln und liefert sublimirt Krystalle von derselben Form und von gelber Farbe. Diese Krystalle sind aber kleiner und weniger intensiv gefärbt als die des Euxanthon. Der Schmelzpunkt derselben liegt höher wie 330°, während Euxanthon bei 232° schmilzt. In Alkalien löst sich der neue Körper mit derselben gelben Farbe wie Euxanthon. Ich beabsichtige ihn des Vergleichs mit Euxanthon wegen genauer zu untersuchen. Gleichzeitig werde ich die synthetischen Versuche über Euxanthon in Gemeinschaft mit Hrn. Breithaupt, der mich bei diesen Versuchen unterstützt hat, fortsetzen.

Vielleicht gelingt es das Euxanthon aus der Monoxyverbindung ähnlich der Alizarindarstellung aus Oxyanthrachinon darzustellen. Ich habe constatirt, dass Diphenylenketonoxyd bei mässiger Einwirkung von Salpetersäure ein Mononitroderivat liefert, welches sich in ein Amido-diphenylenketonoxyd überführen lässt, das auch eine gelbe Farbe besitzt.

Dass die Amido- und Oxyderivate des Diphenylenketonoxyds gefärbt sind, lässt es von Interesse erscheinen, die Derivate desselben mit denen des Anthrachinons zu vergleichen. Es liegen hier zwei Muttersubstanzen gefärbter Körper vor, welche, wie ein Vergleich der Formeln zeigt, eine gewisse Analogie in ihrer Constitution besitzen:



Die bisher dargestellten Derivate letzteren Körpers sind weniger intensiv gefärbt als die entsprechenden Anthrachinonderivate. Die Zahl der möglichen Isomeriefälle ist bei dem Diphenylenketonoxyd noch erheblicher. Es können 3 Monoderivate und 16 Biderivate existiren. Ob das Euxanthon, entsprechend der von den HHrn. Wichelhaus und Salzmann aufgestellten Formel, wirklich eine dieser Bioxyverbindungen ist, bleibt noch endgültig zu entscheiden.

Die angefangene Untersuchung über Euxanthon selbst habe ich mit Hrn. Breithaupt fortgesetzt. Wir haben eine grössere Anzahl Analysen von *Purée* und von *Jaune indien* ausgeführt. Alle von uns untersuchten Proben von *Jaune indien* (gereinigtem Farbstoff) enthielten neben den euxanthinsäuren Salzen freies Euxanthon und zwar um so mehr, je weniger rein die Farbe und um so geringer der Preis war. Zur Darstellung von Euxanthon eignet sich daher am besten die geringste Sorte von *Jaune indien*. Ausführlich werden wir unsere Analysen, die sich auch auf den Magnesium- und Calcium-Gehalt beziehen, später mittheilen. Ich führe hier nur zum Beweis des Gesagten folgende Zahlen an. Die Buchstaben bedeuten die Marken, mit denen die verschiedenen Sorten *Jaune indien* im Handel bezeichnet werden. Die betreffenden Proben waren von A. Le Franc in Paris bezogen.

	A	D	G
Preis per Kilo	Fres. 300	160	50
Freies Euxanthon	11.5 pCt.	4.6 pCt.	29.5 pCt.
Gesammtmenge des erhaltenen Euxanthons	38.9 »	39 »	58 »

Im *Purée* (rohes *Jaune indien*) fanden wir in zwei Fällen kein Euxanthon, in drei anderen 3—3.8 pCt., während die Gesamtausbeute an Euxanthon 31—42 pCt. betrug.

Genf, Universitätslaboratorium.

172. R. Bindschedler: Ueber gemeinschaftliche Oxydation aromatischer Diamine und Monamine, ein Beitrag zur Kenntniss der Safranine.

(Eingegangen am 31. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Publikation des Hrn. R. Nietzki¹⁾ über die »Farbstoffe der Safraninreihe« veranlasst mich, darauf hinzuweisen, dass demnächst eine ausführliche Abhandlung über denselben Gegenstand unter obigem Titel in den *Annalen der Chemie* zum Abdruck gelangen wird.

Für heute erlaube ich mir der Gesellschaft aus dem Inhalt derselben kurz folgende Thatsachen mitzutheilen:

¹⁾ Diese Berichte XVI, 464.

Die Untersuchung erstreckte sich zunächst auf die Oxydationsprodukte von

1. Dimethylparaphenylendiamin und Dimethylanilin;
2. Dimethylparaphenylendiamin, Dimethylanilin und Anilin;
3. Dimethylparaphenylendiamin und Anilin;
4. Paraphenylendiamin und Anilin.

Ausserdem wurden noch dargestellt die Abkömmlinge von Dimethylparaphenylendiamin mit Toluidin, Xylidin, und ferner von Diäthylparaphenylendiamin mit Anilin, Toluidin und Xylidin.

I.

Oxydation von Dimethylparaphenylendiamin mit Dimethylanilin (Dimethylphenylengrün).

Behandelt man ein Molekül Dimethylparaphenylendiamin mit 1 Molekül Dimethylanilin in wässriger, Zinkchlorid haltender Lösung bei etwa 30° mit soviel Kaliumbichromat, dass zwei Atome Sauerstoff abgegeben werden können, so scheiden sich nach wenigen Minuten prachtvolle, kupferglänzende Krystalle ab, die zuerst mit Wasser, dann mit Weingeist und endlich mit Aether gewaschen als analysenrein zu betrachten sind.

Der neue Körper, dem ich den Namen Dimethylphenylengrün beilegen möchte, löst sich in Wasser leicht mit grüner Farbe, ist in Alkohol und Aether unlöslich, färbt Seide gelbgrün, erweist sich aber im allgemeinen als sehr vergänglicher Natur.

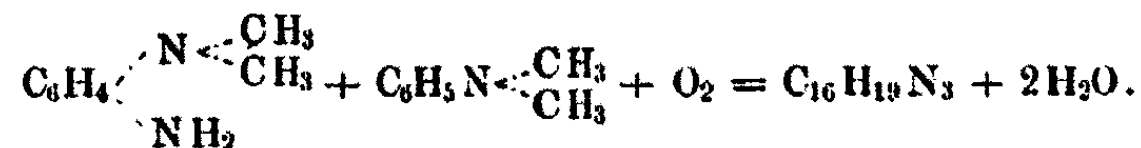
Seine Zusammensetzung lässt sich durch beistehende Formel ausdrücken:



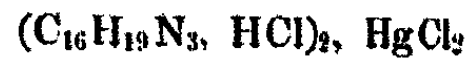
Es wurden nämlich gefunden:

	Die Formel verlangt		Gefunden								
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.		
C ₃₂	384	53.70	53.47	53.26	53.59	—	—	—	—	pCt.	
H ₄₀	40	5.59	5.94	5.77	6.17	—	—	—	—	»	
N ₆	84	11.74	—	—	—	—	—	—	—	»	
Zn	65	9.09	—	—	—	—	—	9.24	9.35	»	
Cl ₄	142	19.86	—	—	—	19.88	19.82	—	—	»	
M	715.										

Die Bildung des Farbstoffes lässt sich also durch folgende Gleichung ausdrücken:



Ersetzt man bei der Darstellung das Zinkchlorid durch reines Quecksilberchlorid, so wird das ebenfalls hübsch krystallisierende Quecksilberdoppelsalz von der Formel



erhalten.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Die Formel verlangt			Gefunden			
			I.	II.	III.	VI.
C ₃₂	384	45.17	44.75	—	—	— pCt.
H ₄₀	40	4.70	5.15	—	—	»
N ₆	84	—	—	—	—	»
Hg	200	23.52	—	23.57	—	»
Cl ₄	142	16.70	—	—	16.60	16.69 »
M	850.					

Der neue Farbstoff wird durch verschiedenartige Reduktionsmittel entfärbt und in die zugehörige Leukobase übergeführt, z. B. durch Zinnchlorür, Zinn und Salzsäure, Schwefeldioxyd, Schwefelwasserstoff u. s. w. Es ist mir nach vielen Bemühungen gelungen, mit Hilfe des Quecksilbersalzes die Leukobase im freien, reinen und analysirbaren Zustand darzustellen. Die wässrige Lösung des Quecksilbersalzes wurde nämlich zuerst mit Schwefelwasserstoff behandelt, die farblose, filtrirte Flüssigkeit mit Natronlauge versetzt, die Base mit Aether extrahirt und letzterer wieder abdestillirt. Der Rückstand wurde wiederholt aus Ligroin, Petroleum und Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt und die Leukobase endlich in Form von grossen, quadratischen, tafelförmigen Krystallen von schwach strohgelber Farbe erhalten.

Die analytischen Zahlen sprechen für die Formel



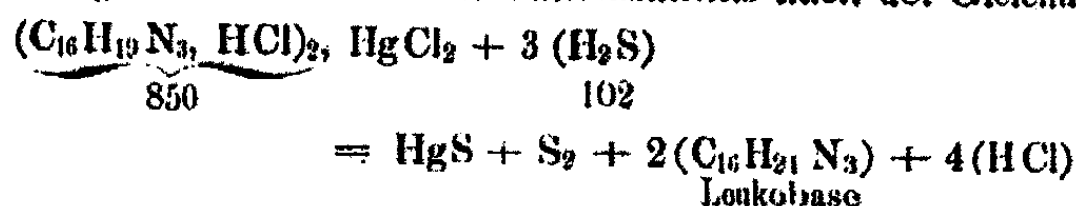
Leukodimethylphenylengrün.

Es wurde gefunden:

Die Formel verlangt			Gefunden	
			I.	II.
C ₁₆	192	75.29	75.15	— pCt.
H ₂₁	21	8.23	8.37	— »
N ₃	42	16.47	—	16.90 »
M	255.			

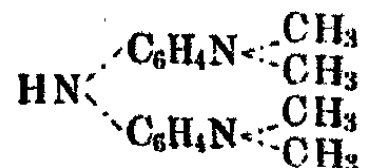
Die grüne Verbindung hat also bei der Reduktion 2 Atome Wasserstoff aufgenommen. Von dieser Thatsache habe ich mich noch besonders mit aller Schärfe dadurch überzeugt, dass eine abgewogene Menge des Quecksilberdoppelsalzes mit einer titrirten Schwefelwasser-

stofflösung in geschlossenem Gefässe reducirt wurde, und wobei sich aus der Menge des verbrauchten Reduktionsmittels nach der Gleichung



die Menge des aufgenommenen Wasserstoffs genau berechnen liess.

Das Leucodimethylphenylengrün, das seiner Zusammensetzung gemäss einem Tetramethyldiamidodiphenylamin



entspricht, ist ein farbloser oder schwach bräunlichgelber Körper, schmilzt bei 119° (uncorr.) und wird durch die verschiedenartigsten Oxydationsmittel wieder in Grün übergeführt.

Homologe Verbindungen. Wird das Dimethylparaphenyldiamin durch Diäthylparaphenyldiamin ersetzt, so erhält man bei der Oxydation ebenfalls intensiv grüne Lösungen, allein ein Zinkdoppelsalz scheidet sich nicht ab, und der Farbstoff zersetzt sich bald.

Günstiger gestalten sich die Verhältnisse, wenn man bei Gegenwart von Quecksilberchlorid arbeitet, in welchem Falle sich in der Kälte glänzende, kupferrothe Krystalle erhalten lassen; allein in der Wärme werden sie wieder weich und gehen der Zersetzung entgegen.

II.

Umwandlung des Dimethylphenylengrüns in Tetramethylphenylensafranin.

Vermischt man das früher besprochene Zinkdoppelsalz oder das sog. Dimethylphenylengrün mit 1 Molekül essigsaurem Anilin und oxydirt in der Siedehitze mit Kaliumbichromat, so erhält man einen prachtvollen violetten Farbstoff, der in wässriger und noch mehr in alkoholischer Lösung sehr hübsche Fluorescenz zeigt, sich in seinem chemischen Verhalten dem bis jetzt bekannten Safranin vollkommen anschliesst und sich als ein Tetramethylphenylensafranin erweist.

Das salzsaure Salz des neuen Safranins ist in Wasser und Alkohol ausserordentlich leicht löslich und zu analytischen Zwecken sehr ungeeignet. Hingegen krystallisirt die salpetersaure Verbindung ausgezeichnet und lässt sich leicht rein darstellen.

Merkwürdigerweise enthält das salpetersaure Salz ein Molekül Krystallwasser, was bis jetzt bei den andern Safraninen nicht nachgewiesen ist.

Die Ergebnisse der Analysen sprechen für die Formel
 $C_{22}H_{22}N_4, HNO_3, H_2O,$
 Salpetersaures Tetramethylphenylensafranin.

Die Formel verlangt			Gefunden		
			I.	II.	III.
C_{22}	264	62.41	62.38	62.41	— pCt.
H_{22}	25	5.91	6.04	5.97	— »
N_5	70	16.54	—	—	16.63 »
O_4	64	15.13	—	—	— »
M	423.				

Die Krystallbestimmung ergab:

I.	II.	III.
4.27	4.22	4.28 pCt.,

während die Formel verlangt 4.25 pCt.

Um mich von der Richtigkeit der Zusammensetzung noch weiter zu überzeugen, wurde auch das auf 130° erhitzte, wasserfreie Salz $C_{22}H_{22}N_4, HNO_3,$ verbrannt.

	Verlangt		Gefunden
C_{22}	264	65.18	65.52 pCt.
H_{23}	23	5.67	5.69 »
N_5	70	—	— »
O_3	48	—	— »
M	405.		

Das salpetersaure Tetramethylphenylensafranin ist ein bräunlich-violetter Körper, der oft in millimeterdicken und centimeterlangen Krystallen auftritt. Die Krystalle sind auf der Oberfläche rau und zeigen durchaus keinen Glanz; sie sind auch an beiden Enden zugespitzt, ohne jedoch Pyramidenflächen aufzuweisen. Wie die mikroskopische Untersuchung ergab, rührt die ganze Erscheinung daher, dass bei der Bildung eine ganze Menge kleiner Kryställchen von verschiedener Länge sich an einander lagern.

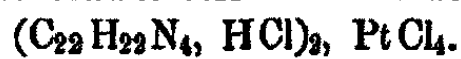
Auch das sehr leicht lösliche salzsaure Salz



wurde schliesslich noch in Untersuchung gezogen.

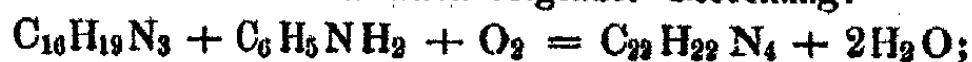
Eine Chlorbestimmung ergab 9.23 pCt. Chlor, während die Formel 9.37 pCt. verlangt.

Versetzt man die Lösung des Chlorhydrats mit Platinchlorid, so entsteht das in Wasser schwer lösliche Platindoppelsalz

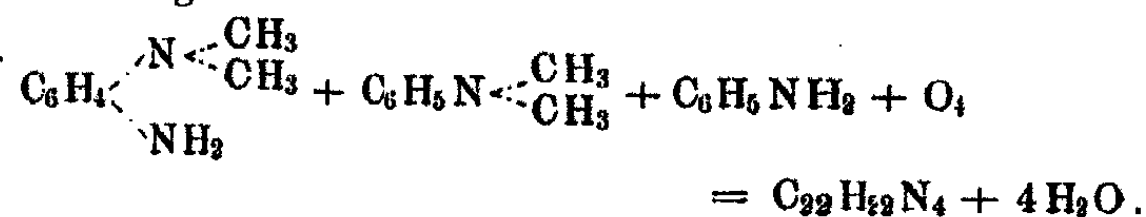


An Platin wurde nämlich gefunden 18.04 pCt., während erforderlich sind 17.95 pCt.

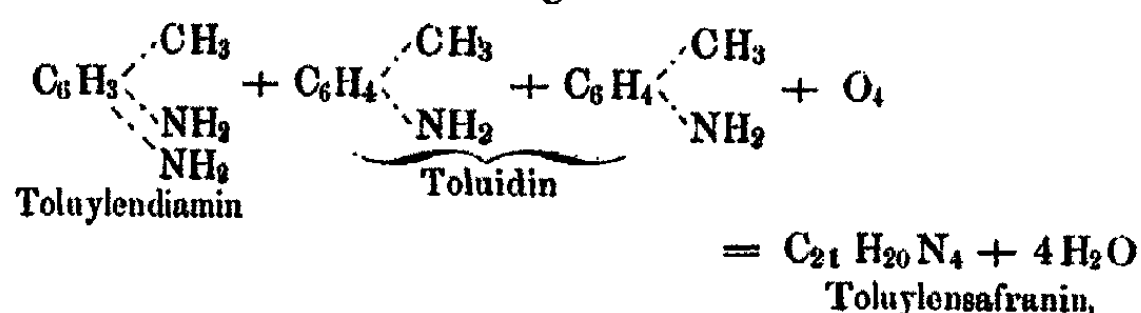
In Anbetracht all der beigebrachten Zahlen können wohl über die Richtigkeit der Formel $C_{22}H_{22}N_4$ keine Zweifel mehr obwalten und bildet sich der Farbstoff nach folgender Gleichung:



oder wenn man vom Dimethylparaphenylendiamin direkt ausgeht, nach der Gleichung:



Diese Resultate stehen in vollkommenster Uebereinstimmung mit den Arbeiten von A. W. Hofmann und M. Geyger¹⁾, nach welcher letzteren sich das gewöhnliche oder Toluylsafranin, wie ich es nennen möchte, bildet nach der Gleichung:



sie sind aber im Widerspruch mit den Angaben von Hrn. Nietzki, nach welchem die entsprechenden Safranine 2 Atome Wasserstoff mehr enthalten.

Hr. Nietzki stützt sich hauptsächlich auf die Analyse seines Phenosafranins oder meines Phenylensafranins. Nun sind die Safranine im allgemeinen sehr hygroskopisch und nach meinen Beobachtungen das salzsaure Phenylensafranin am allermeisten und es lassen sich daher die gefundenen Zahlen des Hrn. Nietzki leicht erklären.

Homologe Verbindungen. Substituirt man bei der Umwandlung des Dimethylphenylengrüns in Safranin das Anilin durch Paratoluidin, Orthotoluidin, Xylidin u. s. w., so entstehen ähnliche Farbstoffe, nicht aber mit einem dritten Molekül Dimethylanilin.

III.

Oxydation von Dimethylparaphenylendiamin mit Anilin. Dimethylphenylensafranin.

Oxydirt man ein Molekül Dimethylparaphenylendiamin und zwei Moleküle Anilin mit Kaliumbichromat, so entsteht ein fuchsinrother Farbstoff, das Dimethylphenylensafranin $C_{20}H_{18}N_4$.

¹⁾ Diese Berichte V, 526.

Das salzsaure Salz dieses Safranins ist in Wasser und Alkohol viel schwerer löslich als das des früheren und kann daher namentlich aus Alkohol leicht analysenrein erhalten werden.

Bei der Analyse wurden gefunden:

	Berechnet für die Formel		Gefunden	
	C ₂₀ H ₁₈ N ₄ , HCl		I.	II.
C ₂₀	240	68.47	68.32	— pCt.
H ₁₉	19	5.42	5.64	— »
N ₄	56	15.97	—	— »
Cl	35.5	10.12	—	9.96 »
M	350.5.			

Mit diesem Ergebnisse steht auch im Einklang die Zusammensetzung des Platindoppelsalzes.

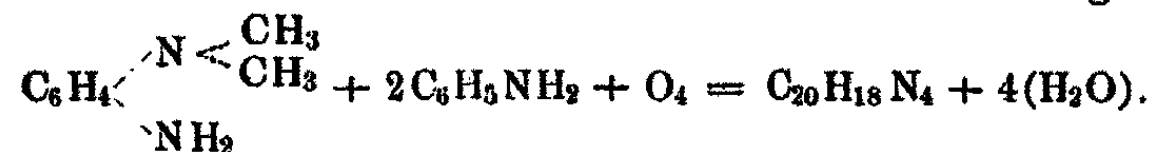
Die Formel (C ₂₀ H ₁₈ N ₄ , HCl) ₂ Pt Cl ₄		Gefunden
verlangt		
Pt	18.91	18.93 pCt.

Für die Feststellung der Zusammensetzung eignet sich noch besser das schwer lösliche salpetersaure Salz C₂₀H₁₈N₄, HNO₃.

Bei einer Verbrennung wurden:

	Berechnet für die Formel		Gefunden
	C ₂₀ H ₁₈ N ₄ , HNO ₃		
C ₂₀	240	63.66	63.89 pCt.
H ₁₉	19	5.03	5.17 »
N ₅	70	18.56	— »
O ₃	48	12.73	— »
M	377.		

Also auch hier bildet sich der Farbstoff nach der Gleichung:



Homologe Verbindungen. Auch hier lässt sich das Anilin durch andere Monamine ersetzen, z. B. durch Orthotoluidin, Orthotoluidin und Paratoluidin, nicht aber durch Paratoluidin allein. Das an Stelle von Dimethylparaphenylendiamin verwendete Diäthylparaphenylendiamin giebt in allen Fällen ähnliche Farbstoffe.

IV.

Oxydation von Phenylendiamin und Anilin. Phenylensafranin.

In der eben erwähnten Arbeit von A. W. Hofmann und A. Geyger über Safranin ist die kurze Notiz enthalten, dass es den beiden Forschern nicht gelungen sei, aus reinem Anilin, nach dem dort angegebenen Verfahren, Safranin dazustellen.

Wenn ein solcher Körper überhaupt erhältlich ist, so müsste demselben, nach den bisherigen Auseinandersetzungen zu schliessen, die Formel $C_{18}H_{14}N_4$ zukommen und wäre derselbe als die Muttersubstanz sämtlicher Safranine anzusehen.

Zur Entscheidung dieser Frage wurden 3 kg reines Anilin, wie bei der gewöhnlichen Safraninbereitung, mit salpetriger Säure behandelt, nachher mit Zink- und Salzsäure reducirt, mit Kaliumbichromat oxydirt, mit Kalkmilch neutralisirt und schliesslich der Farbstoff mit Kochsalz ausgefällt. Es wurden so etwa 410 g Farbstoff erhalten, der sich bei der Untersuchung als salzsaures Phenylensafranin erwies.

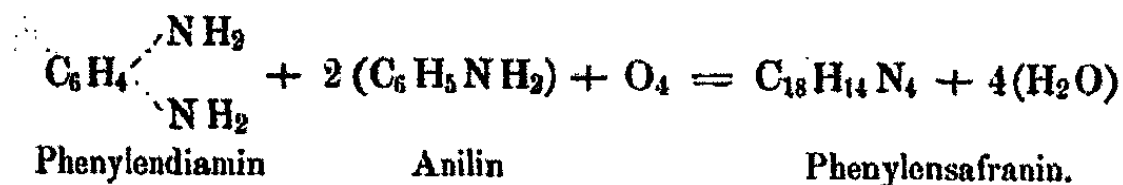


Das salzsaure Phenylensafranin ist, wie früher schon angegeben, ein sehr hygroskopischer Körper und für die Zwecke der Analyse wenig geeignet. Es wurde daher, wie in andern Fällen, das Nitrat dargestellt.

Die Analyse des salpetersauren Salzes lieferte folgende Zahlen:

Berechnet für die Formel $C_{18}H_{14}N_4, HNO_3$			Gefunden
C ₁₈	216	61.89	61.76 pCt.
H ₁₅	15	4.29	4.46 »
N ₅	70	20.05	— »
O ₃	48	13.75	— »
M	349.		

Diese Zahlen stimmen mit der Theorie vollständig überein und findet die Farbstoffbildung wie früher in folgender Gleichung ihren Ausdruck:



Das salpetersaure Phenylensafranin ist ein grüner, metallisch glänzender Körper, in Alkohol und Wasser schwer löslich, krystallisirt aus verdünnter, wässriger Lösung in mikroskopischen, orthorhombischen Blättchen, an denen die makrodiagonalen Ecken häufig grade abgestumpft sind, so dass sie sechsseitig erscheinen.

Schliesslich wurde auch noch das Chlorhydrat in Untersuchung gezogen. Eine Chlorbestimmung ergab 10.79 pCt. Chlor, während die Formel $C_{18}H_{14}N_4, HCl$ verlangt 11.00 pCt.

Das durch Fällen mit Platinchlorid erhaltene Platindoppelsalz $(C_{18}H_{14}N_4HCl)_2PtCl_4$ zeigte einen Platiningehalt von 19.87 pCt., während die Formel 19.99 pCt. erfordert.

Reduktion der Safranine. Alle Safranine lassen sich bekanntlich durch verschiedenartige Reduktionsmittel entfärben.

Um zu erfahren, wie viel Atome Wasserstoff hierbei aufgenommen werden, wurde eine abgewogene Menge von reinem Phenylensafranin ($C_{18}H_{14}N_4$) bei Abschluss der Luft in einer Wasserstoff-Atmosphäre mit einer titrirten Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydulammoniak reducirt und hierbei die beachtenswerthe Thatsache festgestellt, dass beim Uebergang in die Leukoverbindung vier Atome Wasserstoff eintraten. Dem Leukophenylensafranin kommt somit die Formel $C_{18}H_{18}N_4$ zu.

Zum Schluss bemerke ich noch, dass die Zusammensetzung sämtlicher Safranine sich durch die allgemeine Formel $C_nH_{2n-22}N_4$ ausdrücken lässt.

In Bezug der Einzelheiten verweise ich auf meine ausführliche Abhandlung.

Basel, den 28. März 1883.

173. C. Schiaparelli und M. Abelli: Ueber Nitroderivate des Resorcins.

(Eingegangen am 31. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ueber die Wirkung der Salpetersäure auf Diacetylresorcin bestätigen wir vollkommen die Resultate von Typke; nur haben wir die Trennung der Styphninsäure von dem Dinitroresorcin mittelst wiederholter Krystallisationen aus Alkohol ausgeführt, und haben gefunden, dass letztere Substanz bei $214^{\circ}.5$ schmilzt. (Mit demselben Thermometer siedet das Aethylbenzoat bei 215° [die Korrektur der nicht eintauchenden Säule abgerechnet] unter 734 mm Druck.) —

0.2483 g Substanz gaben 0.3277 g CO_2 und 0.0525 g H_2O .

0.2009 g Substanz gaben 24.6 ccm Stickstoff bei 748 mm Druck und 14° Temperatur.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_2(NO_2)_2O_2H_2$
C	35.99	36 pCt.
H	2.35	2 »
N	14.25	14 »

Wie aus den Resultaten der Analyse ersichtlich, gelingt die Reinigung des Dinitroresorcins auch vollkommen durch unsere Methode; wir erkennen jedoch an, dass sie mit dem Typke'schen Verfahren (d. h. durch Krystallisation aus Wasser) schneller geschieht: der einzige Nachtheil ist eine grosse Menge Lösungsmittel brauchen zu müssen.

Wenn man auf Salpeterschwefelsäuremischung das Dibenzolresorcin (Schmp. 117°) wirken lässt, erhält man ein bei 107° schmelzendes

Mononitroderivat, welches, verseift, Benzoësäure und (bei 115° schmelzendes) Mononitroresorcin giebt.

Wenn man aber dasselbe Dibenzolresorcin in Salpetersäure (1.50) löst, bildet sich ein Trinitroderivat, bei 123° schmelzend, welches verseift Metanitrobenzoësäure und Mononitroresorcin (115°) giebt.

Wir überlassen also das Studium des Dinitroresorcins völlig Hrn. Tykke, welcher schon einige Salze und Derivate desselben studirt hat, und behalten uns dagegen die Studien über das Mononitroderivat vor.

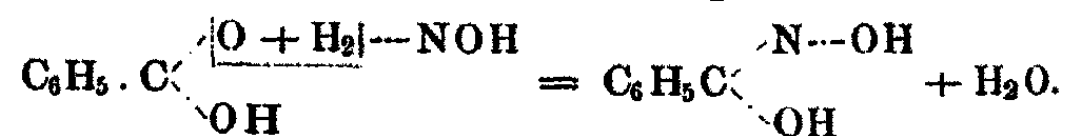
Universität Turin. Laboratorium der General-Chemie. März 1883.

174. W. Lossen: Ueber die Struktur der Hydroxylamin-derivate.

(Eingegangen am 2. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Untersuchungen von Victor Meyer¹⁾ und seinen Schülern zeigen, dass bei Einwirkung von Hydroxylamin auf Aldehyde oder Ketone die beiden Wasserstoffatome der Amidgruppe des Hydroxylamins sich mit dem Sauerstoffatom der Carbonylgruppe des Aldehyds oder Ketons verbinden.

Vor Kurzem zog ein Fachgenosse im Gespräche mit mir die Hypothese in Betracht, dass bei der Bildung der Hydroxamsäuren eine analoge Reaktion stattfinden könne. Diese Hypothese ist wohl einer näheren Beleuchtung werth; sie kommt darauf hinaus, dass die Benzhydroxamsäure, in welcher bisher das unveränderte Radical Benzoyl angenommen wurde, kein eigentliches Amid ist, sondern eine der Formel $C_6H_5C \begin{matrix} \nearrow N-OH \\ \searrow OH \end{matrix}$ entsprechende Benzenylverbindung, die nach der folgenden oder einer ähnlichen Gleichung entsteht:



Den Satz, dass jedes einzelne Wasserstoffatom des Hydroxylamins sich verschieden von den beiden anderen verhält, habe ich als eine Schlussfolgerung aus meinen Versuchen hingestellt mit der ausdrücklich hervorgehobenen Einschränkung, dass er nur dann gelte, wenn die Säureradicale, welche die Wasserstoffatome des Hydroxylamins substituiren, unverändert als einwerthige Radicale in dasselbe eintreten²⁾. Das ist aber nicht der Fall, sobald man die Benzhydroxamsäure als

¹⁾ Vergl. besonders Victor Meyer, diese Berichte XVI, 167.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 186, 48.

Benz-äthyl-anishydroxylamin ¹⁾, $C_6H_5C \begin{smallmatrix} \text{NOC}_2H_5 \\ \text{OC}_8H_7O_2 \end{smallmatrix}$; giebt mit Kalilauge benzhydroxamsaures Aethyl und Anissäure.

Anis-äthyl-benzhydroxylamin ²⁾, $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 C \begin{smallmatrix} \text{NOC}_2H_5 \\ \text{OC}_7H_5O \end{smallmatrix}$; giebt mit Kalilauge anishydroxamsaures Aethyl und Benzoëssäure.

Benz-anis-äthyl-hydroxylamin ³⁾, $C_6H_5 \cdot C \begin{smallmatrix} \text{NOC}_8H_7O_2 \\ \text{OC}_2H_5 \end{smallmatrix}$; giebt mit Kalilauge Aethylbenzhydroxaminsäure und Anissäure.

Anis-benz-äthyl-hydroxylamin ⁴⁾, $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 C \begin{smallmatrix} \text{NOC}_7H_5O \\ \text{OC}_2H_5 \end{smallmatrix}$; giebt mit Kalilauge Aethylanishydroxamsäure und Benzoëssäure.

Dibenz-anis-hydroxylamin ⁵⁾, $C_6H_5 C \begin{smallmatrix} \text{NOC}_7H_5O \\ \text{OC}_8H_7O_2 \end{smallmatrix}$.

Benz-anis-benz-hydroxylamin ⁵⁾, $C_6H_5 C \begin{smallmatrix} \text{NOC}_8H_7O_2 \\ \text{OC}_7H_5O \end{smallmatrix}$.

Anis-dibenzhydroxylamin ⁵⁾, $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 C \begin{smallmatrix} \text{NOC}_7H_5O \\ \text{OC}_7H_5O \end{smallmatrix}$ u. s. w.

Die Vortheile der entwickelten Betrachtungsweise liegen auf der Hand. Dem gegenüber braucht nicht verschwiegen zu werden, dass dieselbe für manche andere Versuchsergebnisse eine weniger gute Erklärung abgiebt. Sie nöthigt z. B. dazu, die Bildung der Amide des Hydroxylamins als eine von der Bildung der Amide des Ammoniaks und anderer Monamine verschieden verlaufende Reaktion aufzufassen, obwohl ein analoger Verlauf beider Reaktionen von vornherein viel wahrscheinlicher erscheint.

Hydroxamsäure stellt man durch Einwirkung von Säurechloriden auf eine wässerige, mit Soda versetzte Hydroxylaminsalzlösung dar; nimmt man Aethylhydroxylaminsalz, so erhält man die Aethylester der Hydroxamsäuren. Es kann zweifelhaft erscheinen, ob dabei, wie man gewöhnlich annimmt, das Säurechlorid direkt wirkt, oder zuerst in Säure resp. Natriumsalz übergeht. Um den Einfluss des Lösungswassers auszuschliessen, liess ich Chlorbenzoyl (1 Molekül) und Aethylhydroxylamin (2 Moleküle), in trockenem Benzol gelöst, auf einander wirken. Der Verlauf der Reaktion war ebenso wie in wässriger Lösung; es entstanden benzhydroxamsaures Aethyl und salzsaures Aethylhydroxylamin:



¹⁾ Pieper, Ann. Chem. Pharm. 217, 10.

²⁾ Pieper, Ann. Chem. Pharm. 217, 15.

³⁾ Eiseler, Ann. Chem. Pharm. 175, 336.

⁴⁾ Eiseler, Ann. Chem. Pharm. 175, 337.

⁵⁾ Lossen, Ann. Chem. Pharm. 186, 1 ff.

Dieser Versuch beweist nur eines, nämlich, dass der Sauerstoff des Chlorbenzoyls in dem entstandenen Benzhydroxamsäureester enthalten ist.

Es liegt zunächst, die Reaktion dahin zu interpretieren, dass das Radical Benzoyl ein Atom Wasserstoff im Aethylhydroxylamin ersetzt, gemäss der Gleichung:



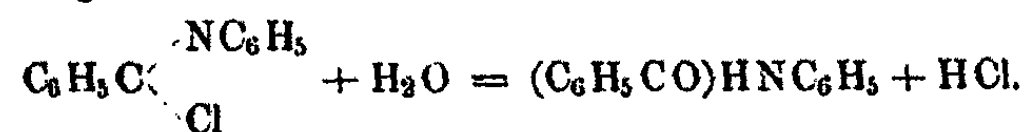
dass also keine Benzenylverbindung entsteht.

Man kann aber auch annehmen, dass zunächst eine Einwirkung im Sinne folgender Gleichung stattfindet:

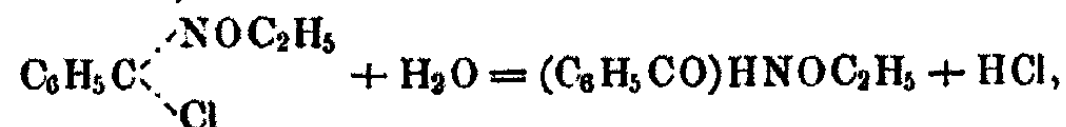


dass aber die gebildete Verbindung $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\begin{array}{l} \diagup \text{NOC}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{Cl} \end{array}$ sich sofort mit dem entstandenen Wasser umsetzt.

Dass eine solche Umsetzung stattfinden wird, ist sehr wahrscheinlich; denn wir kennen bereits eine ganz analog zusammengesetzte Verbindung und deren Verhalten gegen Wasser, nämlich das Benzenylphenylimidchlorid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\begin{array}{l} \diagup \text{NC}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{Cl} \end{array}$. Dieser, auch Benzanilidimidchlorid genannte Körper giebt nach Wallach und Hoffmann¹⁾ durch Umsetzung mit Wasser Benzanilid und Salzsäure:



Demnach stände zu erwarten, dass die analog zusammengesetzte Verbindung $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\begin{array}{l} \diagup \text{NOC}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{Cl} \end{array}$, welche man Benzenyläthoxylimidchlorid nennen könnte, sich mit Wasser umsetzen würde nach der Gleichung:



dass also auch bei diesem Verlauf der Reaktion schliesslich die nämliche Verbindung entstände, welche auch durch einfachen Ersatz eines Wasserstoffatoms des Aethylhydroxylamins durch Benzoyl unter Austritt von Salzsäure entstehen müsste.

Will man annehmen, dass durch Einwirkung von Wasser auf $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\begin{array}{l} \diagup \text{NOC}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{Cl} \end{array}$ die Benzenylverbindung $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\begin{array}{l} \diagup \text{NOC}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$ entsteht, dass mit anderen Worten dem benzhydroxamsauren Aethyl die weiter oben erörterte Formel zukommt, so erscheint ein solcher Verlauf der

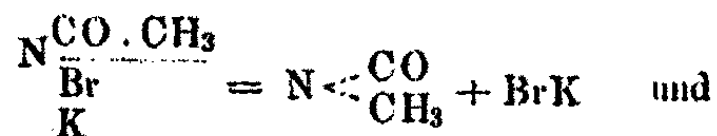
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 184, 79.

Reaktion ja auch nicht unmöglich. Man muss sich dann aber zu der Hypothese bequemen, dass Wasser auf die beiden analog constituirten Verbindungen

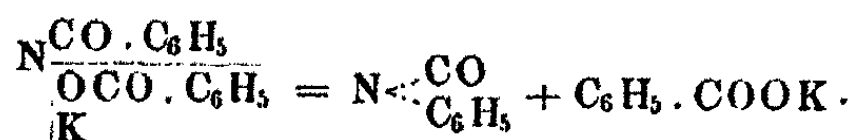


in verschiedener Weise einwirkt, was von vornherein nicht gerade wahrscheinlich ist.

Eine sehr bemerkenswerthe Analogie zeigt sich zwischen einer Zersetzung der Dihydroxamsäuren und einer solchen der Monobromamide, deren Kenntniss wir den schönen Untersuchungen A. W. Hofmann's¹⁾ verdanken. Die Monobromamide zerfallen in alkalischer Lösung leicht unter Bildung der Cyanate der Alkoholradikale; da sie ein durch Metall vertretbares Wasserstoffatom enthalten, so darf man annehmen, dass diesem Zerfall die Bildung von Metallderivaten vorausgeht. Auch die Metallderivate der Dihydroxamsäuren zerfallen in wässriger Lösung leicht unter Bildung von Cyanaten²⁾. Die analogen Zersetzungen finden einen einfachen Ausdruck durch die Gleichungen:

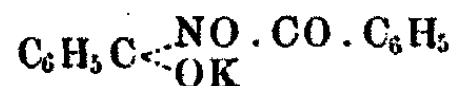


Acetkaliumbromamid Methylcyanat



Dibenzhydroxamsaures Kalium. Phenylecyanat

Die Analogie der Reaktion ist aber nicht mehr zum Ausdruck gebracht, sobald man mit Beibehaltung der Formel des Acetmonobromamids diejenige des dibenzhydroxamsauren Kaliums in



verwandelt.

Auch das Verhalten der Hydroxamsäuren und vieler Derivate derselben in höherer Temperatur verdient Beachtung. Nach Petraczek³⁾ lässt sich das Benzylalldoxim, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \begin{array}{l} \text{NOH} \\ \text{H} \end{array}$, destilliren, wenn auch unter partieller Zersetzung. Darnach erscheint es wenig wahrscheinlich, dass eine Verbindung, welcher die oben der Aethylbenzhydroxamsäure zugeschriebene Formel $\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \begin{array}{l} \text{NOH} \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$ zukommt,

¹⁾ Diese Berichte XV, 407.

²⁾ Steiner, Ann. Chem. Pharm. 178, 236.

³⁾ Diese Berichte XV, 2785.

sich so wie die gedachte Säure beim Erhitzen verhält. Dieselbe erleidet, wenn sie auf 180° erhitzt wird, eine stürmische Zersetzung, welche sich auch nach dem Entfernen der Flamme von selber fortsetzt¹⁾. Aehnlich verhalten sich die meisten Derivate der Hydroxamsäuren.

Ich will durchaus nicht behaupten, dass die vorgebrachten Einwendungen, welche sich durch andere vermehren liessen, die Hypothese, dass die Benzhydroxamsäure eine Benzenylverbindung sei, widerlegen. Ich bin vielmehr der Ansicht, dass dieselbe viele, aber doch nicht alle Beobachtungen ungezwungen erklärt. Weitere Untersuchungen werden wohl die scheinbaren Widersprüche beseitigen.

Die Frage, ob jedes einzelne Wasserstoffatom des Hydroxylamins sich verschieden von den beiden anderen verhält, hoffe ich durch Untersuchung solcher Trisubstitutionsprodukte desselben, welche nur Alkoholradicale enthalten, entscheiden zu können.

Königsberg i. Pr., 31. März.

176. M. C. Traub: Berichtigung.

(Eingegangen am 3. April; vorlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die in Heft IV dieser Berichte (S. 518) befindliche Notiz von Jacobsen und Reimer veranlasst mich, darauf hinzuweisen, dass dem von mir kürzlich (S. 297) beschriebenen Chinophtalon nicht, wie Jacobsen und Reimer vermuthen, Leucolin, sondern Cinchoninchinolin, welches ich einfach als Chinolin bezeichnen zu dürfen glaubte, zu Grunde liegt. Wie Jacobsen und Reimer erhielt auch ich aus Leucolin und anderen Steinkohlentheerbasen dem Chinophtalon ähnliche Körper, welche sich jedoch durch die Resultate der Analyse wie auch durch die färbenden Eigenschaften von den aus Cinchoninchinolin und Lepidin erhaltenen Verbindungen unterscheiden.

Ich theilte diese Verhältnisse auch sofort Jacobsen privatim mit; derselbe war jedoch nicht mehr in der Lage seinen bereits im Satz befindlichen Bericht demgemäss abändern zu lassen.

Die weitere Untersuchung der hier in Betracht kommenden Körper wurde, soweit sie in die mir erst nach dem Erscheinen meiner ersten Mittheilung bekannt gewordenen Rechte Jacobsen und Reimer's eingreift, sofort unterbrochen, auf die aus Cinchonin: Chinolin und Lepidin erhaltenen Verbindungen unter Umständen zurückzukommen, behalte ich mir jedoch vor.

Bern, Laboratorium des Prof. Perrenoud.

¹⁾ Gürke, Ann. Chem. Pharm. 205, 285; ausführlicher in der Inauguraldissertation.

176. O. Rhoussopoulos: Aethylendichinoil- und Methylendichinoilsalze.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DXXII.]

(Eingegangen am 6. April.)

Vor zwei Jahren hat Berend¹⁾, indem er nahezu gleiche Molekularmengen von Chinolin und Aethylenbromid mehrere Tage auf 75—80° im zugeschmolzenen Rohre erhitzte, einen Körper erhalten, welcher aus absolutem Alkohol in dicken, concentrischen Nadeln krystallisirte, und dessen Analyse zu der Formel $C_9H_7NBrC_2H_4Br$ (Bromäthylchinolinbromür) führte; durch Behandlung mit Silberchlorid entstand der Körper $C_9H_7NBrC_2H_4Cl$ (Bromäthylchinolichlorür), welcher mit Platinchlorid ein Salz von der Zusammensetzung



lieferte.

Aethylendichinoilchlorhydrat. Erhitzt man aber eine dem Molekül entsprechende Menge Aethylenchlorid mit zwei Chinolin auf 100° im zugeschmolzenen Rohre, so erhält man einen rothen Brei; derselbe wird mit heissem Wasser vermischt, durch Wasserdämpfe von überschüssigem Chinolin u. s. w. befreit, die unlöslichen Theile abfiltrirt und die wässrige Lösung mit Thierkohle gekocht und abfiltrirt. Beim Verdampfen des noch immer röthlichen Filtrates entsteht eine dickflüssige Masse, welche Krystallnadeln enthält; sie werden abgesogen und durch Umkrystallisiren mit Alkohol in Form von sehr leichten, weissen, kleinen, dünnen Nadeln erhalten. Durch Fällen der wässrigen Lösung mit Platinchlorid entsteht ein Platinsalz, dessen Analyse folgende Zahlen ergab:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
Pt	27.62	28.20	28.09 pCt.

Die berechnete Zahl bezieht sich auf die Formel $C_2H_4(C_9H_6N.HCl)_2.PtCl_4$. Obiges Chlorid ist also Aethylendichinoilchlorhydrat $C_2H_4(C_9H_6N.HCl)_2$.

Aethylendichinoilbromhydrat. Etwas bessere, wenn auch nicht besonders günstige Ausbeuten werden bei Anwendung von Aethylenbromid erhalten. Man lässt die berechneten Mengen von Aethylenbromid und Chinolin sehr lange Zeit bei gewöhnlicher Sommertemperatur stehen oder besser man erhitzt das Gemisch mehrere Tage hintereinander auf etwa 40°. Es entsteht ein röthlicher, Krystalle enthaltender Brei, welcher aber auch einen grossen Theil der unangegriffenen Ausgangsprodukte enthält. Nach ganz ähnlicher

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1349.

Behandlung dieser Masse, wie beim Chlorid angegeben ist, wurden ebenfalls dünne Nadeln erhalten, deren Analyse zu folgenden Daten führte:

	Gefunden	Ber. für $C_9H_4(C_9H_6NHBr)_2 + H_2O$
C	52.18	51.73 pCt.
H	5.0	4.32 "

Durch Schütteln der wässrigen Lösung des Bromids mit Silberchlorid entstand ein Chlorid, welches gleichfalls das eben erwähnte Platinsalz lieferte.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_4(C_9H_7NCl)_2 PtCl_4$
H	27.68	28.09 pCt.

Bei Behandlung des Bromids mit Silberoxyd resultirte eine alkalisch reagirende wässrige Lösung. Wegen der geringen Ausbeuten, welche bis jetzt erzielt werden konnten, wurde die Base indessen nicht weiter untersucht.

Methyldichinoiljodhydrat. Viel glatter als bei obigen Versuchen geht dagegen die Reaktion von statten bei der Einwirkung von Methylenjodid auf Chinolin.

Es wurde eine Molekularmenge Methylenjodid mit zwei Chinolin durch Alkohol verdünnt 8 Tage lang im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten des Rohres fand man dasselbe von gelben, langen, schönen Nadeln erfüllt, denen nur eine geringe Menge von Flüssigkeit beigemischt war. Sie wurden durch Fließpapier von der anhaftenden Mutterlauge befreit und konnten nur mit Schwierigkeit mit Alkohol oder Wasser umkrystallisirt werden, da sie besonders beim langen oder starken Erhitzen leicht in Methylenjodid und Chinolin zerfallen. Dieselbe Zersetzung wird durch Alkali hervorgerufen. Der Körper schmilzt bei 132° . Durch Schütteln mit Chlor Silber erhält man ein Chlorid, welches durch Zusatz von Platinchlorid direkt ein gut krystallisirendes Platinsalz liefert.

Die Jodbestimmung des jodwasserstoffsäuren Salzes gab die Zahl:

	Gefunden	Ber. für $CH_2(C_9H_6N \cdot H_2)_2$
J	48.94	48.28 pCt.

Es liegt also ein Methyldichinoiljodhydrat vor, über welches noch ausführlicher berichtet werden soll.

Erhitzt man Chinolin mit Methylenjodid ohne Zusatz von Alkohol, so entsteht ein rother in Alkohol löslicher Farbstoff, dessen Base mit Alkali gefällt und in Salzsäure gelöst mit Platinchlorid ein röthliches pulveriges Platinsalz lieferte. Bis jetzt konnte durch die Analysen nichts bestimmtes über die Zusammensetzung des Körpers ermittelt werden, da er noch nicht in krystallinischen Zustand zu überführen war.

177. O. Rhousopoulos: Einwirkung von Chloral auf Chinolin.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DXXIII.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 12. März.)

(Eingegangen am 6. April.)

Es wurde vor einiger Zeit¹⁾ über das schön krystallisierende Methantrichinoiljodhydrat berichtet, welches durch Einwirkung von Jodoform auf Chinolin entstand. Im Anschluss hieran wurde nun auch die Einwirkung von Chloral auf Chinolin untersucht.

Beim Mischen der beiden Flüssigkeiten entsteht nach sehr kurzer Zeit unter Wärmeentwicklung eine weisse, butterartige Masse, welche in fast allen Lösungsmitteln unlöslich, ihre butterartige Consistenz behält und sich überhaupt nicht umkrystallisiren lässt. In Wasser löst sie sich zwar beim Erhitzen, zersetzt sich aber beim Verdampfen der Lösung unter Entwicklung von Chloroform und Chinolingeruch; dieselbe Spaltung wird durch Alkali oder durch Destillation bewirkt.

Nur durch Einwirkung von concentrirten Säuren und besonders Salzsäure bekommt man einen aus mikrokrySTALLINISCHEN Blättchen bestehenden, weissen Körper, welcher sich gleichfalls durch seine Unlöslichkeit auszeichnet; derselbe schmilzt und zersetzt sich schon unter 100° und giebt beim Trocknen im luftleeren Raume Chlorwasserstoffsäure ab, ist also überhaupt nicht bis zur Constanz zu trocknen. Die Chlorbestimmungen schwanken daher zwischen 62—69 pCt. und lassen auf eine Verbindung schliessen, welche aus Chloral und Chinolin unter Wasseraustritt entstanden zu sein und mehrere Moleküle Chlorwasserstoffsäure zu enthalten scheint.

Anders gestalten sich die Verhältnisse, wenn man Chloral und Chinolin in einem Verdünnungsmittel, z. B. Aether, gelöst mit einander mischt. In diesem Falle bildet sich in 1—2 Stunden der butterartige, weisse, oder je nach dem Reinheitsgrade der beiden Componenten, auch röthlich gefärbte Körper in sehr geringen Mengen; nach dem Abfiltriren desselben scheiden sich aus dem Filtrat, wenn man den Aether verdampft hat, weisse, wawellitartig gruppirte Krystalle aus.

Dieselben werden in Wasser, in welchem sie unlöslich sind, suspendirt, um sie von etwa anhängendem chlorwasserstoffsäurem Chinolin zu befreien, und dann aus Benzol umkrystallisirt. Je nach dem Krystallisationsmittel und der Concentration scheiden sich die Krystalle verschiedenförmig aus; lässt man die concentrirten Lösungen verdampfen, so sondern sich die erwähnten wawellitartigen Nadeln ab; aus einer erwärmten Benzollösung dagegen erhält man beim langsamen Erkalten dicke Stäbchen und Täfelchen, welche eine beträchtliche

¹⁾ O. Rhousopoulos, diese Berichte XVI. 202.

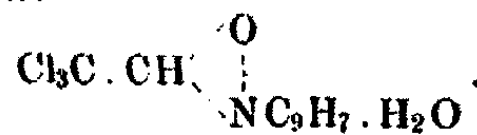
Grösse erlangen können. Man kann Benzol auch mit gutem Erfolge als Verdünnungsmittel anwenden.

Aus Alkohol krystallisirt der Körper nicht mehr aus, sondern wird zersetzt. In Wasser löst er sich nicht; beim Erhitzen desselben aber schmilzt er unter gleichzeitiger Zersetzung. Sein Schmelzpunkt ist 66°. Mit Alkali zersetzt sich die Verbindung unter merklichem Chloroforn- und Chinolingeruch. Beim Stehenlassen nimmt sie nach einiger Zeit ebenfalls Chinolingeruch an, scheint also eine Zersetzung zu erleiden. Sie wurde daher, ohne dass man sie unter der Luftpumpe trocknete, analysirt.

Die Analysen des aus Benzol frisch auskrystallisirten und mittelst Löschpapier getrockneten Körpers lieferten folgende Zahlen.

	Gefunden				Berechnet
	I.	II.	III.	IV.	für $C_{11}H_{10}NO_2Cl_3$
Cl	37.24	36.20	36.12	—	36.16 pCt.
C	—	—	—	44.77	44.82 „
H	—	—	—	3.37	3.39 „

Die vorliegende Substanz lässt sich also als eine Verbindung von je einem Molekül Chinolin, Chloral und Wasser auffassen: $C_9H_7N \cdot CCl_3COH \cdot H_2O$ oder



Das aus der alkoholischen Lösung gefüllte Platinsalz, welches ein hellgelbes Pulver lieferte und beim Umkrystallisiren aus Wasser sich in die schönen langen Nadeln des Chinolinplatinchlorids umwandelte, ergab einen Plattingehalt von

I.	II.	III.
34.87	34.5	35.1 pCt.

Die Berechnung für $(C_9H_7N \cdot COH \cdot CCl_3 \cdot H_2O)_2 \cdot 3PtCl_4$ verlangt Pt = 36.50 pCt., die Differenz erklärt sich aber durch die leichte Zersetzung dieses Platinsalzes in das des Chinolins und aus dem Umstande, dass schon die alkoholische Lösung des Chlorids, wie oben erwähnt, Chinolin abspaltet.

178. A. Weber und C. Söllischer: Ueber Reaktionsverhältnisse aromatischer Chorkohlenstoffe.

(Eingegangen am 7. April; vorlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie mehrfache Erfahrungen, welche im hiesigen Laboratorium im Anschluss an Perchlorirungsversuche gemacht wurden, beweisen, verhalten sich die aromatischen Chorkohlenstoffe, insbesondere auch das perchlorirte Benzol und Diphenyl weingeistiger Lauge gegenüber keineswegs so indifferent als dies gewöhnlich angenommen wird. So giebt

Perchlorbenzol bei mehrstündigem Erhitzen mit weingeistiger Natronlauge auf 180—200° nahezu alles Chlor ab. Perchlordiphenyl liefert unter ähnlichen Umständen Produkte, welche in Alkalien leicht löslich sind und durch Säuren als weisse, käsige Flocken ausgefällt werden.

Es hatte Interesse, diese Abkömmlinge der aromatischen Perchlorkohlenstoffe einer näheren Untersuchung zu unterwerfen und wir theilen vorläufig einige mit dem Perchlordiphenyl erhaltene Resultate mit.

Das Perchlordiphenyl stellt man zweckmässig so dar, dass man Diphenyl in einer tubulirten Retorte im Oelbade unter Durchleiten von Chlorgas zunächst allein, später zusammen mit Perchlorantimon erhitzt, jeweilen so lange als noch eine merkliche Chlorwasserstoffentwicklung stattfindet. Der Retorteninhalte, welcher eine bräunliche krystallinische Masse bildet, wird durch Erwärmen mit concentrirter Salzsäure und später mit Weinsäure von allem Antimon befreit und schliesslich sehr scharf getrocknet.

Von diesem Präparat haben wir je 12—15 g mit circa 20 g Antimonpentachlorid im geschlossenen Rohr während 2—3 Stunden auf 200—220° erhitzt. Die Röhren enthalten bedeutenden Druck. Bei weiterem Erhitzen auf 280—300° werden in der Regel nur noch geringe Mengen von Chlorwasserstoff gebildet. Die Reaktionsmasse besteht nun aus einer braunen Flüssigkeit und schönen wohlausgebildeten, oft mehr als 2 cm langen derben Tafeln bis Prismen. Lässt man die Flüssigkeit von den Krystallen abtropfen und behandelt diese mit concentrirter Salzsäure, später noch mit Weinsäure, so erhält man reines Perchlordiphenyl.

Wir wollen nicht unerwähnt lassen, dass durch hohes Erhitzen des Diphenyls beim Chloriren in der Retorte schmierige Produkte gebildet werden, welche später sehr störend auf die Krystallisation der Reaktionsmasse im Rohr einwirken.

Je 4 g Perchlordiphenyl wurden mit ebenso viel Natriumhydrat und circa 20 ccm Alkohol unter Verschluss während 4—6 Stunden auf 140—160° erhitzt. Druck fand sich nach dem Erkalten nicht vor. Das Reaktionsprodukt haben wir mit Wasser behandelt, wobei ein grösserer Theil, oft mehr als die Hälfte, ungelöst blieb und sich als unzersetztes Perchlordiphenyl erwies. Die stark alkalische Lösung gab auf Zusatz von Salzsäure einen weissen bis grauweissen Niederschlag, der sich zuweilen zu harzigen Klumpen zusammenballte. Der Niederschlag ist in Alkoholäther leicht, in Benzol weniger leicht löslich, kann aber namentlich aus der letzteren Flüssigkeit gut krystallisirt erhalten werden, doch waren die Krystalle nicht alle derselben Art, auch der Schmelzpunkt der zerriebenen Masse nicht einheitlich, so dass wohl mehr als ein Körper vorlag. Wie sich nun zeigte, war ein Theil unseres Präparates in kaltem verdünntem Ammoniak löslich,

ein anderer Theil blieb zurück. Auch von den unlöslichen Theilen wurden mitunter beim Kochen mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit grössere Mengen gelöst, die beim Erkalten in weissen silberglänzenden Blättchen auskrystallisirten. Dieser Körper schmilzt bedeutend höher wie das leichter lösliche Produkt, ist aber noch nicht weiter untersucht worden.

Die aus der Lösung in verdünntem Ammoniak durch Säuren ausgefällte Substanz wurde mehrmals aus Benzol umkrystallisirt, wobei wir schliesslich wohlausgebildete, dicke, beinahe quadratische Tafeln erhielten, die zwischen 233.5 und 234.5° schmolzen.

Die Analyse dieser Verbindung lieferte Werthe, die auf ein Perchlordiphenol $C_{12}Cl_3(OH)_2$ stimmen.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Kohlenstoff . .	31.17	31.41	31.15 pCt.
Wasserstoff . .	0.43	0.47	0.52 »
Chlor	61.47	61.39	61.38 »

Unser Perchlordiphenol wird von Ammoniak und den Alkalien ungemein leicht aufgenommen, auch sind die bezüglichen Verbindungen für sich selbst sehr leicht löslich, weshalb es nicht gelang sie rein zu erhalten. Hohe Löslichkeit zeigen gleichfalls die Calcium- und die Baryumverbindung.

Der Wasserstoff des Perchlordiphenols lässt sich leicht sowohl durch Alkohol-, sowie durch Säureradicale ersetzen.

Dimethyläther des Perchlordiphenols, $C_{12}Cl_3(OCH_3)_2$.

Diese Verbindung wird erhalten, wenn man Perchlordiphenol mit Methylalkohol, Methyljodid und der berechneten Menge Aetzkali mehrere Stunden unter Rückfluss erhitzt. Schon während des Erhitzens scheidet sich ein Theil des gebildeten Aethers krystallinisch aus, während ein anderer Theil beim Erkalten in langen feinen Nadeln anschießt. Die Krystalle wurden, um allfällig gebildeten Monomethyläther zu beseitigen, mit verdünnter Natronlauge behandelt, doch entstand im alkalischen Auszug auf Zusatz von Säure nur ein unbedeutender Niederschlag, und war also der grösste Theil des Perchlordiphenols in den gewünschten Aether übergegangen. Die in Alkalien nicht lösliche Substanz haben wir aus Alkohol umkrystallisirt, wobei lange weisse Nadeln erhalten wurden, welche bei 226° schmolzen.

Die durch die Analyse erhaltenen Zahlen stimmen für die Formel $C_{12}Cl_3(OCH_3)_2$.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff . . .	34.29	34.39 pCt.
Wasserstoff . . .	1.22	1.22 »

Diacetylcster des Perchlordiphenols, $C_{12}Cl_8(O C_2H_3O)_2$.

Dieser Ester entsteht leicht beim mehrstündigem Kochen unter Rückfluss von Perchlordiphenol mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat. Versetzt man dann die Reaktionsmasse mit Wasser, so scheidet sich ein weisser, in verdünnten Alkalien unlöslicher Körper aus, der aus heissem Alkohol in spiessigen Krystallen anschiesst, welche bei 193—194° schmelzen.

Die Analyse ergab folgende mit der Formel $C_{12}Cl_8(O C_2H_3O)_2$ genügend übereinstimmende Werthe:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff . . .	35.16	35.29 pCt.
Wasserstoff . . .	1.09	1.32 »

Die Zurückführung des Perchlordiphenols in Perchlórdiphenyl erscheint, wenigstens so weit fünffach Chlorphosphor in Betracht kommt, nur sehr schwer stattzufinden. Auch nach mehrstündigem Erhitzen des Diphenols mit viel überschüssigem Phosphorpentachlorid auf 230° und darüber war so gut wie noch kein Perchlórdiphenyl entstanden.

Wir beabsichtigen die Reaktionsverhältnisse einiger aromatischen Halogenkohlenwasserstoffe, insbesondere diejenigen des Perchlorbenzols und Perchlórdiphenyls einlässlicher Weise zu studiren. Das betreffende Studium wird allerdings viel Zeit in Anspruch nehmen, weil bei jenen Metamorphosen fast immer mehrere Körper neben einander entstehen dürften, deren Trennung in Folge verwandter Eigenschaften voraussichtlich manche Schwierigkeit haben wird.

Zürich. Laboratorium des Prof. V. Merz.

179. K. Hock: Ueber Verbindungen des Chinolins mit Phenolen.

(Eingegangen am 10. April.)

Die werthvollen therapeutischen Eigenschaften des Chinolins veranlassten mich zu versuchen, dasselbe mit den durch hohe antiseptische Wirkungen ausgezeichneten Phenolen in Verbindung zu bringen, und dadurch vielleicht zur medizinischen Verwendung noch geeignetere Produkte zu erlangen. Die Versuche führten zu einigen leicht krystallisirbaren Körpern, über deren Darstellung und Verhalten ich mir einige kurze Mittheilungen zu machen erlaube.

Phenol und Chinolin in entsprechenden Mengenverhältnissen zusammengebracht liefern unter nicht unbedeutender Temperaturerhöhung eine klare Flüssigkeit, aus welcher sich jedoch eine bestimmte Verbindung nicht abscheiden lässt. Viel günstiger gestalten sich die

Verhältnisse bei Anwendung von Dihydroxybenzolen. Chinolin (2 Moleküle) und Resorcin (1 Molekül) liefern durch Zusammenschmelzen auf dem Wasserbade eine nach dem Erkalten sehr konsistente Masse von krystallinischer Struktur, deren Reinigung sich leicht durch oft wiederholtes Auswaschen und Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol erreichen lässt. Auch durch Lösen von Chinolin und Resorcin in verdünnter Salzsäure und darauffolgende Abscheidung mittelst Natriumcarbonat gelangt man mit geringer Mühe in kurzer Zeit zu einem sehr reinen Präparate, welches nach einigen Krystallisationen aus Alkohol sich zur Analyse vollkommen geeignet erweist. Die über Schwefelsäure im Vacuum getrocknete Substanz lieferte bei der Verbrennung folgende Zahlen:

	I.	II.
C	78.29	78.58 pCt.
H	5.74	5.88 »
N	7.30	7.25 »

Die analytischen Resultate bestätigen, dass der neue Körper als eine Verbindung von 2 Molekülen Chinolin mit einem Molekül Resorcin zu betrachten ist.

Berechnet für $C_{24}H_{20}N_2O_2$

C	78.26 pCt.
H	5.43 »
N	7.6 »

Das Chinolinresorcin besitzt einen bitteren etwas kratzenden Geschmack und schmilzt bei 102° (unkorr.) Es löst sich wenig in kaltem Wasser (1 in 400 Th.), leicht in Alkohol, Aether und Chloroform. Unlöslich ist es dagegen in den niedrig siedenden Theilen des Petroleums. Versetzt man die alkoholische Lösung mit Wasser bis zum Eintreten einer bleibenden Trübung, so scheidet sich nach kurzem Stehen das Resorcinchinolin in zarten silberglänzenden Blättchen aus. Bei langsamen Verdunsten der alkoholischen Lösung krystallisirt die Verbindung in kleinen weissen Warzen. Die Beständigkeit dieser Resorcinverbindung ist eine sehr geringe, denn schon beim längeren Kochen mit Wasser verflüchtigt sich reichlich Chinolin, während Resorcin in Lösung übergeht. Sie zeigt kaum alkalische Reaktion, löst sich aber in verdünnter Salzsäure vollkommen auf. Schüttelt man nun diese Lösung mit Aether aus, so nimmt derselbe Resorcin auf, während sich in der wässrigen Lösung Chinolinchlorhydrat befindet. In gleicher Weise wird das Resorcinchinolin durch andere Säuren und Alkalien gespalten, so dass man dasselbe als ein Chinolinsalz des Resorcins anzusehen hat. Analog dem Resorcinchinolin wurde ein Hydrochinonchinolin, welches dieselbe procentische Zusammensetzung und im Wesentlichen dieselben Eigenschaften zeigt, dargestellt. Dieses

färbt sich im feuchten Zustande an der Luft ähnlich dem Hydrochinon roth.

Das Resorcinchinolin wie das Hydrochinonchinolin zeichnen sich durch hervorragende antiseptische, sowie auch durch antipyretische Eigenschaften aus. Die HHrn. Professoren Dr. Lichtheim und Dr. Kocher haben die Güte dieselben im hiesigen Hospitale prüfen zu lassen. Ich gedenke noch die Darstellung ähnlicher Produkte mit Brenzkatechin und Pyrogallol zu versuchen, sowie an Stelle des Chinolins hydrirte Chinoline und hydrirte Oxychinoline einzuführen. Ueber die Resultate dieser Untersuchungen soll eine spätere Mittheilung erfolgen.

Bern. Laboratorium des Hrn. Prof. Dr. Perrenoud.

180. Robert Schiff und Julius Puliti: Ueber Chlorcampher und Nitrochlorcampher.

(Eingegangen am 11. April.)

In dem vorletzten Hefte der »Comptes rendus«, welches uns erst soeben zu Händen gekommen ist, beschreibt Cazeneuve einen Chlornitrocampher, welchen er aus einem bei der direkten Chlorirung des Camphers entstehenden Chlorcampher erhalten hat. Da wir bei der Fortsetzung der hier bisher ausgeführten Arbeiten über stickstoffhaltige Campherderivate die von Cazeneuve beschriebenen Verbindungen ebenfalls, wenn auch auf ganz anderem Wege, erhalten haben, so wollen wir hier unsere bisherigen Erfahrungen kurz niederlegen.

De Santos e Silva¹⁾ hat gezeigt, dass die bromirte Camphocarbonsäure beim Schmelzen sich glatt in Bromcampher und Kohlensäure spaltet. In der Erwartung, dass eine Chlorcamphocarbonsäure ein ähnliches Verhalten zeigen würde, haben wir versucht, da uns mehrere Kilogramme Camphocarbonsäure zur Verfügung standen, deren Chlorderivat darzustellen.

Löst man diese Säure in der genau hinreichenden Menge verdünnter Kalilauge, und leitet einen raschen Chlorstrom durch die Lösung, so entfärbt sich dieselbe und setzt nach einiger Zeit eine klebrige Masse ab, welche nach Uebersättigung der Lösung mit Chlor bald fest und krystallinisch wird. Die erhaltene Substanz ist eine Säure. Nach mehrmaligem Lösen in verdünntem Ammoniak und

¹⁾ Diese Berichte VI, 1092.

Ausfällen mit verdünnter Schwefelsäure bildet dieselbe rein weisse krystallinische Flocken. Sie schmilzt bei 93—94° unter Gasentwicklung. Die Chlorbestimmungen stimmen ziemlich genau für eine Chlorcamphocarbonsäure, zeigen jedoch durch ein Deficit von fast 1 pCt. auf eine geringe Beimengung von unveränderter Camphocarbonsäure, welche nicht zu entfernen ist. Bringt man diese Säure in Portionen von ca. 300—400 g auf dem Wasserbade zum Schmelzen, so entweichen unter Aufschäumen Ströme von Kohlensäure. Die zurückgebliebene, beim Erkalten erstarrende Masse giebt nach zweimaligem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol grosse, farblose Prismen von reinem Chlorcampher. Derselbe schmilzt bei 93—94° und destillirt bei hoher Temperatur fast ohne Zersetzung,

Analyse:

	Gefunden		Ber. für $C_{10}H_{15}ClO$
C	65.05	64.57	64.87 pCt.
H	8.34	8.26	8.00 »
Cl	19.08	—	19.05 »

Cazeneuve¹⁾ giebt den Schmelzpunkt seines Chlorcamphers zu 83—84°, während in ihren Eigenschaften seine Verbindung mit der unsrigen identisch zu sein scheint. Wheeler²⁾ fand seiner Zeit einen Chlorcampher bei der Einwirkung von unterchloriger Säure auf Campher. Er giebt für denselben den Schmelzpunkt 95° an. Seine Verbindung soll durch alkoholische Kalilauge und alkoholisches Silbernitrat Umsetzung erleiden, was wir mit unserem Chlorcampher nicht bemerken konnten. Es wird derselbe selbst von concentrirter alkoholischer Kalilösung in der Wärme und von alkoholischem Ammoniak in geschlossener Röhre, wie es scheint, nicht angegriffen.

Erhitzt man den Chlorcampher mit stark concentrirter Salpetersäure, so löst sich derselbe unter Entwicklung von Stickoxyd. Wird die erkaltete Lösung in Wasser gegossen, so scheidet sich ein dickes Oel aus, während in den Mutterlaugen Camphersäure gelöst bleibt. Um das Produkt von einem nach Chlorpikrin riechenden Oele zu befreien, wurde es mit Wasserdampf behandelt, worauf die im Kolben zurückgebliebene Masse bald erstarrte. Wird dieselbe mit kaltem Alkohol zusammengerieben, so geht ein Theil davon in Lösung, während mehr als die Hälfte in kaltem Weingeist fast unlöslich ist. Dieser letztere Antheil krystallisirt auf's Beste aus heissem Weingeist, bildet lange, farblose Nadeln, die bei 93—94° schmelzen und bei höherer Temperatur unter starker Gasentwicklung sich zersetzen. Es ist dies ein Chlornitrocampher.

¹⁾ Comptes rendus 1882, I. Sem. 6, 23.

²⁾ Bulletins 10, 288.

Analyse:

	Gefunden			Ber. für $C_{10}H_{14}ClNO_3$
C	51.57	—	—	51.83 pCt.
H	6.15	—	—	6.04 »
N	6.29	6.25	—	6.04 »
Cl	15.44	14.95	15.30	15.32 »

Wie der Bromnitrocampher, so giebt auch der Chlornitrocampher mit alkoholischer Kalilösung glatt Nitrocampher.

Die, wie oben gesagt, neben diesem Chlornitrocampher sich bildende, in kaltem Weingeiste leicht lösliche Substanz ist, da sie in allen Lösungsmitteln auch in der Kälte ausnehmend löslich ist, nur sehr schwer rein zu erhalten. Am Besten löst man sie in heisser Essigsäure und füllt mit Wasser in mehreren getrennten Portionen. Man erhält so eine weisse, bröckelige Substanz, welche bei ungefähr 110° schmilzt und, wie es den Anschein hat, mit dem eben beschriebenen Chlornitrocampher isomer ist.

Analyse.

	Gefunden		Ber. für $C_{10}H_{14}ClNO_3$
C	51.06	—	51.83 pCt.
H	6.18	—	6.04 »
N	6.39	—	6.04 »
Cl	15.66	15.41	15.32 »

Wir theilen diese Beobachtungen mit, um uns das Recht vorzubehalten, in der eingeschlagenen Richtung fortarbeiten zu können.

Modena, Ende März 1883.

181. Th. Zincke: Ueber Ammoniakderivate des Benzils und über die Formel des Benzils.

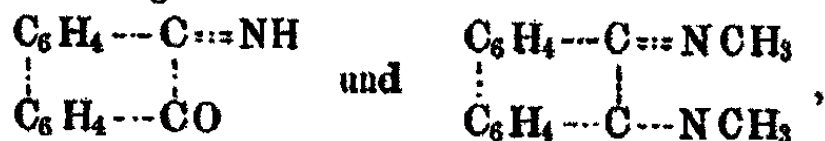
[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 11. April.)

Vor einiger Zeit habe ich in Gemeinschaft mit A. Hof¹⁾ eine Reihe von Versuchen über die Einwirkung von Ammoniak und von Methylamin auf Phenanthrenchinon ausgeführt, aus denen gefolgert werden kann, dass dem Phenanthrenchinon die von Fittig zuerst in Vorschlag gebrachte Formel zukommt, dasselbe also als ein

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1641 u. A. Hof, Inauguraldiss. Marburg 1880.

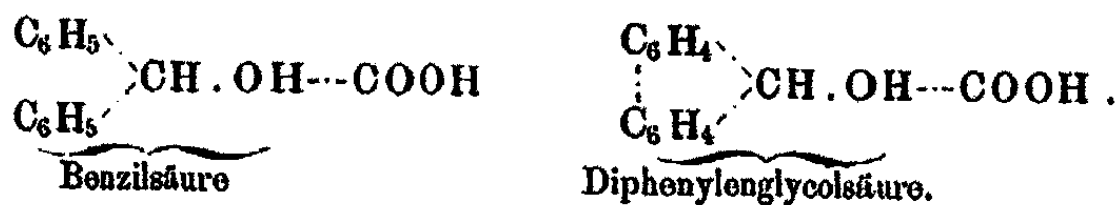
Diketon, $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4\text{---CO} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{---CO} \end{array}$, anzusehen ist. Hauptsächlich ist es die Bildung der Verbindungen



welche für diese Auffassung spricht. Das Phenanthrenchinon wird dadurch in sehr nahe Beziehungen zu dem Benzil gebracht,

für welches jetzt allgemein die Formel $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{---CO} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{---CO} \end{array}$ angenommen wird

und tatsächlich zeigen beide Verbindungen auch manche Analogien, so namentlich in ihrem Verhalten gegen Alkali; während Benzil in Benzilsäure (Diphenylglycolsäure) übergeht, liefert Phenanthrenchinon Diphenylenglycolsäure,



Andererseits weichen beide Verbindungen nicht unwesentlich in ihrem Verhalten gegen nascenten Wasserstoff ab; Benzil geht in einen di-secundären Alkohol — Hydrobenzoin — über, Phenanthrenchinon liefert dagegen ein richtiges Hydrochinon; ersteres addirt 4, letzteres wie die gewöhnlichen Chinone nur 2 Wasserstoffatome.

Unter diesen Umständen schienen mir weitere Vergleiche beider Verbindungen nicht ohne Interesse zu sein und habe ich deshalb Hrn. M. Haenius¹⁾ veranlasst, die Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf Benzil zu studiren.

Mit den Aminen²⁾ konnten keine Reaktionen erzielt werden und haben sich die Versuche von Haenius aus diesem Grunde zunächst auf das Studium der Einwirkung von Ammoniak auf Benzil beschränkt.

Diese Einwirkung ist nun schon von Laurent³⁾ untersucht worden, welcher drei verschiedene Derivate: Imabenzil, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NO}$, Benzilimid, $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$, Benzilam, $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{N}_2$, beschreibt.

¹⁾ Dessen Inauguraldiss. Marburg 1881.

²⁾ Es lag in meiner Absicht, im Anschluss an Versuche mit den Chinonen, die vergleichenden Untersuchungen weiter auszudehnen, und habe ich zunächst an Hydrazine und an Hydroxylamin gedacht. Mit letzterem sind auch schon vor längerer Zeit, aber nur in der Reihe der Chinone, Versuche gemacht worden, nachher aber wieder liegen geblieben.

³⁾ J. pr. Chem. 35, 461.

Das Imabenzil könnte aufgefasst werden als $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \text{---} \text{CNH} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \text{---} \text{CO} \end{array}$ und

würde dem Phenanthrenchinonimid entsprechen, während zwischen den übrigen Derivaten beider Körper zunächst keine näheren Beziehungen ersichtlich sind.

Die Versuche von Haenius haben nun ergeben, dass die von Laurent angenommenen Körper allerdings existiren, aber ganz anders zusammengesetzt sind; eine Verbindung mit 14 Atomen oder mit 28 Atomen Kohlenstoff konnte nicht erhalten werden.

Behält man die von Laurent gewählte Bezeichnung bei, so hat man die folgenden Formeln: Imabenzil, $\text{C}_{42}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_4$, Benzilimid, $\text{C}_{42}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_4$, Benzilam, $\text{C}_{42}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_2$.

Mit dem letzteren ist dann auch das von Zinin¹⁾ dargestellte Azobenzil identisch, für welches derselbe die Formel $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{NO}$ annimmt.

Ich möchte an dieser Stelle nicht auf die vielen zum Theil fruchtlosen Versuche eingehen, welche angestellt worden sind, um die Natur dieser drei Körper und ihre Beziehungen zu einander zu ergründen, nur einige der hauptsächlichsten Eigenschaften will ich hervorheben.

Das Imabenzil, $\text{C}_{42}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_4$, entsteht sehr leicht neben wenig Benzilimid und Benzilam durch Einwirkung von 30 pCt. Ammoniak auf eine alkoholische Lösung von Benzil; die Bildung kann durch die Gleichung



ausgedrückt werden. Das Imabenzil bildet ein lockeres, weisses, in Aether und kaltem Alkohol unlösliches Pulver, welches unter Zersetzung bei 158—170° schmilzt; als Zersetzungsprodukte treten Bittermandelöl, Benzilimid, Benzilam sowie wahrscheinlich auch Lophin auf. Beim Erhitzen mit Alkohol, mit Essigsäure und mit Essigsäureanhydrid wird es zerlegt, Benzilimid, Benzilam und Benzil, letzteres namentlich bei Anwendung von Essigsäureanhydrid, bilden sich. Alkoholisches Kali sowie concentrirte Schwefelsäure wirken ebenfalls leicht ein und können diese Reaktionen zur Darstellung von Benzilimid und Benzilam dienen. Alkoholisches Ammoniak führt ebenfalls Bildung von Benzilimid und Benzilam herbei, sehr leicht entsteht aber bei längerer Einwirkung Lophin.

Concentrirte Salpetersäure wirkt nitrirend, eine Mischung von Kaliumdichromat und Schwefelsäure oxydirt zu Benzoësäure.

Benzilimid, $\text{C}_{42}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_4$. Diese mit dem Imabenzil isomere Verbindung²⁾ lässt sich weniger leicht darstellen; man erhält sie durch

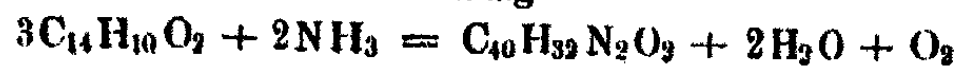
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 34, 190.

²⁾ Die Zersetzungen des Imabenzils lassen es als nicht unwahrscheinlich erscheinen, dass dasselbe ein noch höheres Molekulargewicht besitzt.

vorsichtige Einwirkung von alkoholischem Kali auf Imabenzil oder durch Erhitzen von Benzil mit alkoholischem Ammoniak auf 100°.

Das Benzilimid krystallisirt aus heissem Alkohol in langen, weissen, seidenglänzenden Nadeln, welche bei 137—139° schmelzen. In heissem Eisessig ist es ohne Veränderung löslich, von Essigsäureanhydrid wird es in der Hitze in Benzilam übergeführt, ebenso durch concentrirte Schwefelsäure. Chromsäuremischung oxydirt zu Benzoësäure.

Benzilam, $C_{14}H_{13}N_2O_2$. Die Bildung desselben aus Benzil und Ammoniak kann durch die Gleichung



ausgedrückt werden¹⁾. Zur Darstellung geht man vom Imabenzil aus, welches beim Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure in der Kälte Bittermandelöl, Benzil und Benzilam liefert.

Das Benzilam krystallisirt aus Alkohol in schönen prismatischen Krystallen, aus Aether-Alkohol erhält man grosse gelbe rhombische Krystalle mit deutlichen Domenflächen. Es schmilzt bei 113—114° und ist in heisser Essigsäure und heissem Essigsäureanhydrid unzer setzt löslich. Chromsäuremischung führt es wie die übrigen in Benzoë säure über.

Das Benzilam ist gewissermaassen das Endprodukt einer mässigen Einwirkung von Ammoniak auf Benzil; es ist ebensowenig wie die beiden anderen eine Base. Bei längerer Einwirkung von Ammoniak giebt Benzil grosse Mengen von Lophin, indem als Zwischenprodukte wahrscheinlich die beschriebenen Verbindungen entstehen, eine Bildungsweise, welche vielleicht für ein höheres Molekulargewicht des Lophins sprechen könnte.

Es kann natürlich keine Rede davon sein, rationelle Formeln für die beschriebenen Verbindungen aufstellen zu wollen; dieselben haben vorläufig nur insoweit Interesse, als sie zeigen, dass Benzil und Phenanthrenchinon sich Ammoniak gegenüber nicht gleich verhalten. Letzteres giebt zwar auch complicirtere Ammoniakderivate, aber dieselben scheinen doch ganz anderer Natur zu sein als die Derivate des Benzils. Es wirft sich deshalb die Frage auf, ob in der That zwischen Phenanthrenchinon und Benzil so nahe Beziehungen obwalten, als es die oben gebrauchten Formeln andeuten, ob beide wirklich Diketone sind.

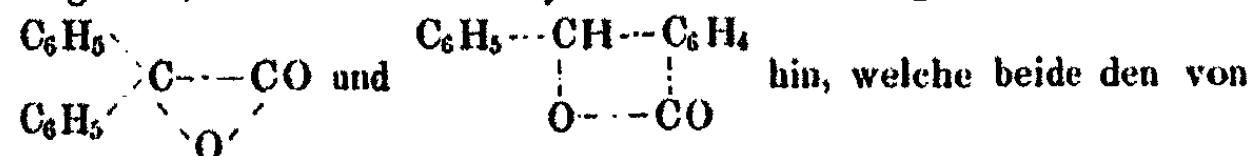
Zur Entscheidung dieser Frage liefern bezüglich des Benzils V. Meyer und Wittenberg im letzten Heft dieser Berichte (S. 500)

¹⁾ Der freiwerdende Sauerstoff hat vielleicht die stets beobachtete Bildung von Benzamid veranlasst.

bemerkenswerthe Beiträge und die von den genannten Chemikern gezogenen Schlüsse sind es wesentlich, durch welche die vorliegende Notiz veranlasst worden ist.

V. Meyer und Wittenberg verwerfen sowohl die oben angenommene Formel des Benzils, als auch die ältere jetzt nicht mehr gebräuchliche. Sie stützen sich dabei auf das Verhalten des Hydroxylamins gegen Benzil und gegen Glyoxal. Das Benzil wird durch jenes Reagens in die Verbindung $C_{14}H_{11}O_2N$ übergeführt, d. h. es tauscht

1 Atom Sauerstoff gegen den Rest $\overset{||}{N}.OH$ aus, das Glyoxal, dem die Formel $\begin{array}{c} HCO \\ | \\ HCO \end{array}$ zukommt, geht dagegen in die Verbindung $\begin{array}{c} HC::N.OH \\ | \\ HC::N.OH \end{array}$ über, beide Sauerstoffatome werden gegen $\overset{||}{N}OH$ ausgetauscht. V. Meyer und Wittenberg sind nun der Meinung, dass, wenn das Benzil wirklich ein Diketon sei, es sich ebenso verhalten müsse, wie das Glyoxal; sie ziehen, im Hinblick auf das in V. Meyer's Laboratorium vielfach untersuchte Verhalten des Hydroxylamins gegen Carbonyl enthaltende Körper, den Schluss, dass nur ein Carbonyl im Benzil enthalten sein könne. Eine Formel für letzteres wird nicht aufgestellt, doch weisen V. Meyer und Wittenberg auf die Formeln



ihnen gemachten Beobachtungen Rechnung tragen.

Bei der Frage nach der Constitution des Benzils handelt es sich jedenfalls um zweierlei; erstens um die Gruppierung der Kohlenstoffatome oder mit anderen Worten um den Kohlenwasserstoff, von welchem sich das Benzil ableitet, und zweitens um die Stellung der beiden Sauerstoffatome. Die erste Frage ist, wie ich glaube, durch meine Versuche¹⁾ endgültig entschieden worden; das Benzil leitet

sich vom Dibenzyl oder symmetrischen Diphenyläthan, $\begin{array}{c} C_6H_5 \cdots CH_2 \\ | \\ C_6H_5 \cdots CH_2 \end{array}$

und zwar von einem Molekül desselben ab²⁾. Das unsymmetrische

Diphenylmethan, $\begin{array}{c} C_6H_5 \\ \diagdown \\ C H \cdots C H_3 \\ \diagup \\ C_6H_5 \end{array}$, sowie das Benzyltoluol,

$C_6H_5 \cdots CH_2 \cdots C_6H_4 \cdots CH_3$, können nicht in Betracht kommen. Im ersteren Fall hätte bei der Oxydation des Benzils Benzophenon, im zweiten eine Benzoylbenzoesäure entstehen müssen.

¹⁾ Diese Berichte IV, 836.

²⁾ Es liegt nahe, dem Benzil ein höheres Molekulargewicht zu geben, doch spricht der Siedepunkt ganz entschieden dagegen.

Die beiden von V. Meyer und Wittenberg hervorgehobenen Formeln können daher nicht in den Kreis der Discussion gezogen werden, die zweite auch deshalb nicht, weil ein so constituirter Körper lange bekannt ist, es ist das von mir und Roterling entdeckte innere Anhydrid der *o*-Benzoylbenzoesäure, eines der ersten Repräsentanten aus der interessanten Reihe der Lactone.

In Bezug auf die Stellung der Sauerstoffatome gehen V. Meyer und Wittenberg in ihren Folgerungen, wie ich glaube, etwas zu weit.

Die beiden Carbonylgruppen des Glyoxals, $\begin{array}{c} \text{H} \cdots \text{CO} \\ | \\ \text{H} \cdots \text{CO} \end{array}$, können in

ihren Funktionen immerhin verschieden sein von den beiden im Benzil, $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdots \text{CO} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdots \text{CO} \end{array}$, befindlichen, ebenso wie das Carbonyl in einem Fett-

aldehyd sich nicht genau so verhält wie das Carbonyl in einem aromatischen Keton. Ich halte es für recht gut möglich, dass im Benzil 2 Carbonylgruppen enthalten sind und doch nur eine ihren Sauerstoff leicht gegen $\text{N} \cdots \text{OH}$ austauscht. Wichtig wären in dieser Beziehung weitere Versuche mit Phenanthrenchinon und mit Anthraquinon. Auch der Umstand, dass V. Meyer und Wittenberg die

Formel des Benzoïns, $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdots \text{CO} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdots \text{CH.OH} \end{array}$, durch ihre Versuche be-

stätigen, bestärkt mich in der Auffassung des Benzils als Diketon. Benzoïn geht durch Oxydation mit Salpetersäure glatt in Benzil über, indem CH.OH sich zu CO oxydirt; jede andere Erklärung führt zu grossen Complicationen.

Dass, wie V. Meyer und Wittenberg hervorheben, jene Formel des Benzils den Uebergang desselben in Benzilsäure absolut unerklärt lässt, ist nur insofern richtig, als die Erklärung keine ganz einfache sein kann. Ganz dasselbe gilt aber auch für den Uebergang des Phenanthrenchinons in Diphenylglycolsäure, für die Bildung der Pinakoline aus den Pinakonen und für manche andere Reaktionen.

Für die Formel des Benzils sind endlich noch von grosser Wichtigkeit die Untersuchungen von Klinger¹⁾. Derselbe erhielt bei der Wiederholung der Versuche von Brigel²⁾ — Einwirkung von Natriumamalgam auf Benzoylchlorid in ätherischer Lösung — reichliche Mengen von Benzil neben kleinen Mengen des von Brigel zuerst beobachteten, später vergebens gesuchten sogenannten Benzoyls,

¹⁾ Kekulé, Lehrb. 3, 419.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 135, 171.

während Brigel kein Benzil aufgefunden hat. In welcher Beziehung diese beiden Körper stehen, ist noch nicht ermittelt, ich vermute, dass beide durch dieselbe Formel ausgedrückt werden müssen und in einem ähnlichen Verhältniss zu einander stehen wie Hydro- und Isohydrobenzoin.

182. A. Plagemann: Ueber Chlornaphtochinon-nitroso-anilid und Oxynaphtochinonanilid.

[Aus dem chemischen Institute zu Marburg.]

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

In diesen Berichten XV, 484, habe ich verschiedene Derivate beschrieben, welche durch Einwirkung von Aminen auf das bekannte Dichlornaphtochinon dargestellt worden waren. Eingehend wurde das Anilid, $C_{10}H_4O_2Cl.NH.C_6H_5$, untersucht, von dem ich das Nitro- und das Bromderivat dargestellt und beschrieben habe. Ersteres bildet sich auch leicht bei Einwirkung von salpetriger Säure und nur unter Einhaltung besonderer Bedingungen kann man eine Nitrosoverbindung erhalten. Ich habe diese letztere schon kurz erwähnt, aber erst jetzt genauer untersucht und sehr bemerkenswerthe Eigenschaften gefunden, welche mich veranlassen, nochmals auf diese Verbindung zurückzukommen.

Man erhält die Nitrosoverbindung des Chlornaphtochinonanilids, wenn man einen langsamen Strom von salpetriger Säure (aus As_2O_3 und HNO_3 entwickelt) auf das in wenig Eisessig suspendirte Anilid einwirken lässt. Das rothe Anilid verschwindet allmählich und an die Stelle tritt ein gelber, krystallinischer Körper, während sich die Flüssigkeit gleichzeitig schwach erwärmt. Es ist wichtig, dass die Temperatur nicht zu hoch steigt und dass das Einleiten der salpetrigen Säure rechtzeitig unterbrochen wird, anderenfalls bildet sich stets das Nitroderivat.

Nach beendeter Reaktion wird sofort mit kaltem Wasser verdünnt, abfiltrirt, ausgewaschen, ausgepresst und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

Die so dargestellte Verbindung ist in heissem Eisessig löslich, sie krystallisirt aber aus diesen Lösungsmitteln nicht unverändert heraus, sondern es scheidet sich die charakteristische, sehr schwer lösliche Nitroverbindung ab. Aus einem Gemisch von Benzol und Benzin lässt sie sich dagegen, wenn vorsichtig operirt wird, unverändert umkrystallisiren. Man erhält gelbe, breite Nadeln oder Blätter,

welche bei 126° schmelzen und in Benzol leicht, in Benzin schwerlöslich sind.

Die Analyse ergab

	I.	II.	III.
C	60.99	61.24	
H	3.33	3.16	
N			8.93

Danaeh muss bei der Einwirkung der salpetrigen Säure 1 At. Wasserstoff durch die Nitrosogruppe ersetzt worden sein, eine derartige Verbindung würde verlangen: 61.46 C, 2.88 H und 8.96 N.

Der leichte Uebergang in die Nitroverbindung würde dann weiter zu der Formel



führen, da ja nachgewiesen ist, dass die Nitrogruppe sich im Anilinrest befindet.

Die Nitrosoverbindung zeigt aber ein so eigenthümliches Verhalten, dass diese Formel kaum zulässig erscheinen dürfte. Erhitzt man dieselbe mit verdünntem Alkali, so geht sie mit röthlich brauner Farbe in Lösung, während sich gleichzeitig ein Geruch nach Cyanphenyl, welcher weniger stark bei sehr vielen Umsetzungen der Chinonamine auftritt, in intensiver Weise bemerkbar macht. Säuert man die alkalische Flüssigkeit an, so entweichen in Menge rothe Dämpfe von salpetriger Säure und es scheidet sich ein gelblich weisser, sehr rasch tief blau werdender Niederschlag in reichlicher Menge ab. Derselbe kann aus heissem Alkohol oder heisser Essigsäure umkrystallisirt werden; er ist chlorfrei und bei der Analyse wurde gefunden:

	I.	II.	III.	IV.	V.
C	71.5	72.4	71.45		
H	4.84	4.5	4.7		
N				6.08	5.64

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel eines Oxynaphtochinonanilids: $\text{C}_{10}\text{H}_4(\text{OH})\text{O}_2\text{NHC}_6\text{H}_5$, welche verlangt:

C	72.45	H	4.15	N	5.28
---	-------	---	------	---	------

und sprechen die Eigenschaften der Verbindung in der That für ein derartiges Derivat.

Das Oxynaphtochinonanilid krystallisirt aus Alkohol oder Eisessig in tief indigoblauen metallisch glänzenden Nadelchen, welche bei 210° schmelzen. Es besitzt noch schwach saure Eigenschaften, löst sich in verdünntem Alkali, in verdünntem Ammoniak und bildet mit den schweren Metallen unlösliche Salze, welche durch Wechselersetzung aus dem Ammoniumsalz erhalten werden können. Das Baryumsalz ist violett und löst sich in viel Wasser, das Sil-

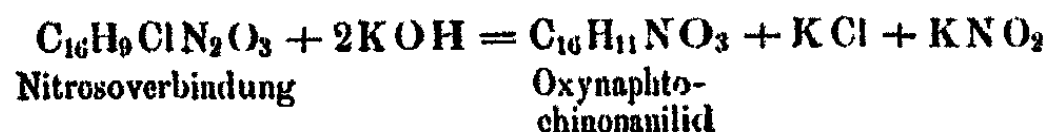
bersalz ist wenig beständig, es zersetzt sich sehr leicht unter Abscheidung von metallischem Silber.

Essigsäureanhydrid löst die Verbindung mit brauner Farbe, die entstandenen Acetylverbindungen konnten aber nicht in hinreichend reinen Zustand erhalten werden.

Phosphorpentachlorid wirkt ein, doch konnte eine charakteristische Verbindung, es hätte Chlornaphtochinonanilid entstehen können, nicht erhalten werden.

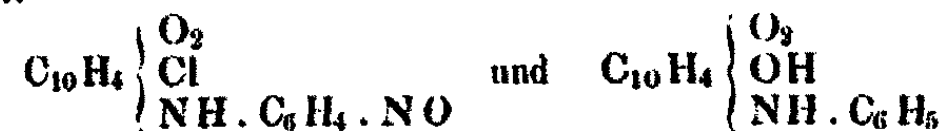
Beim Kochen mit Alkohol und Schwefelsäure wird die Verbindung zersetzt, es spaltet sich Anilin ab und es sollte demnach, allen Analogien zufolge, ein Dioxynaphtochinon entstehen. Schüttelt man die saure, mit Wasser verdünnte Flüssigkeit mit Aether aus, so hinterbleibt beim Verdunsten des letzteren ein brauner Rückstand, in Alkalien mit blauröthlicher Farbe leicht löslich, welcher wahrscheinlich diese Verbindung enthält; es ist mir aber bei den geringen zur Verfügung stehenden Quantitäten nicht gelungen, eine krystallisirende Verbindung zu erhalten.

Was endlich die Bildung des Oxyaphtochinonanilids aus dem Nitrosoderivat anbetrifft, so lässt sich dieselbe durch die Gleichung:



ausdrücken, d. h. das Chloratom wird durch die Hydroxylgruppe und die Nitrogruppe durch 1 At. Wasserstoff ersetzt.

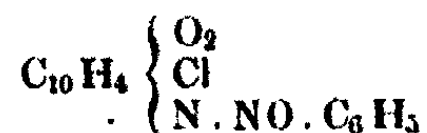
Die Beziehungen beider Verbindungen würden dann durch die Formeln:



wiedergegeben werden können.

Diese Auffassung erklärt ohne Weiteres die Bildung des Nitrosoderivates aus der Nitrosoverbindung, in keiner Weise aber den Austausch der Nitrosogruppe gegen Wasserstoff sowie die leichte Ersetzbarkeit des Chlors durch Hydroxyl und die feste Bindung des Anilinrestes, da bei sämtlichen Aminderivaten des Chlornaphtochinons gerade das Umgekehrte stattfindet.

Am wahrscheinlichsten dürfte für die Nitrosoverbindung noch die Formel:



sein, der Eintritt der Nitrosogruppe in das Imid kann den Austausch des Anilinrestes verhindern und dadurch das Chlor der Einwirkung des Alkalis zugänglicher machen, die Nitrosogruppe könnte dann

durch das Alkali eliminirt werden, doch tritt diese Reaktion möglicherweise erst beim Ansäuern ein, wofür das Auftreten des gelblich weissen Körpers spricht, welche sich in das Oxynaphtochinonanilid verwandelt. Selbstverständlich muss, wenn obige Formel die richtige ist, beim Uebergang in die Nitroverbindung eine Verschiebung der Nitrosogruppe stattfinden.

188. H. Schulz: Ueber Oxythymochinon aus der Dimethylaminverbindung des Thymochinons.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 11. April.)

Ueber das Oxythymochinon liegen zur Zeit noch sehr widersprechende Angaben vor. Carstanjen¹⁾, welcher dasselbe zuerst aus unreinem Bromthymochinon darstellte, giebt den Schmelzpunkt zu 187° an; später²⁾ stellte er es in grösserer Menge aus Diamidothymol dar und glaubte auf diesem Wege zwei isomere Oxythymochinone erhalten zu haben, deren Trennung durch Sublimation erfolgte. Die α -Verbindung wird als rothe Nadeln von 183—221° Schmelzpunkt, die β -Verbindung als hellorangefarbene Nadeln von 165—175° Schmelzpunkt beschrieben.

Eine grosse Rolle spielt das Oxythymochinon in der zwischen Ladenburg und Liebermann geführten Discussion über die symmetrisch gebundenen Wasserstoffatome des Benzols. Ladenburg³⁾ erhielt es zuerst nach der Methode von Carstanjen aus Diamidothymol und aus Bromthymochinon und beobachtete den Schmelzpunkt 173—174°, später wurde es aus dem Aethyläther des Diamidothymols und aus Dinitrochlorcymol dargestellt und der Schmelzpunkt zu 169 bis 172° resp. 172° beobachtet.

Liebermann⁴⁾ ging ebenfalls vom Diamidothymol aus, welches er sowohl aus dem Nitrosothymol als auch aus Thymolsulfosäure (in beiden Fällen durch die Dinitroverbindung) darstellte. Der Schmelzpunkt wurde anfangs zu 183—185°, später jedoch bedeutend niedriger bis zu 169—171° beobachtet und ist Liebermann der Meinung, dass der wahre Schmelzpunkt des Oxythymochinons noch nicht festgestellt sei und die Inconstanz desselben möglicherweise von einer

¹⁾ Journ. prakt. Chem. (2) 3, 50.

²⁾ Ebend. (2) 15, 398.

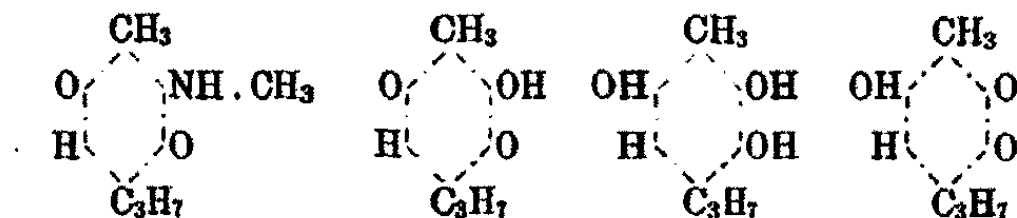
³⁾ Diese Berichte X, 49 und 1218.

⁴⁾ Diese Berichte X, 77 und 611.

Umwandlung des Oxythymochinons, ähnlich der des Thymochinons, verursacht werde.

In neuerer Zeit haben Zincke und Wülffing¹⁾ das Oxythymochinon von den Methylaminverbindungen des Thymochinons ausgehend dargestellt; sie erhielten je nach der Art der Darstellung zwei verschiedene Oxythymochinone: das aus der Methylaminverbindung, $C_{10}H_{11}O_2NH \cdot CH_3$, durch Spaltung mit Salzsäure oder Schwefelsäure erhaltene schmolz bei $174 - 175^\circ$, das aus derselben Verbindung durch Erhitzen mit schwefliger Säure und nachherige Oxydation mit Eisenchlorid erhaltene dagegen bei 165° .

Diese Resultate sind insofern interessant, als sie von Neuem die Existenz von zwei Oxythymochinonen möglich erscheinen lassen, welche sich von zwei verschiedenen Thymochinonen ableiten. Das durch die direkte Spaltung erhaltene Oxythymochinon würde ein Derivat des gewöhnlichen oder *p*-Thymochinons sein, das zweite aus dem zunächst entstehenden Trioxycymol durch Oxydation erhaltene dagegen von einem *o*-Chinon sich ableiten, indem bei der Oxydation die in der Orthostellung befindlichen Hydroxylgruppen die beiden Chinonsauerstoffe lieferten. Die folgenden Formeln drücken diese Beziehungen aus:



Zincke und Wülffing haben deshalb das bei $174 - 175^\circ$ schmelzende Oxychinon mit schwefliger Säure reducirt und dann wieder oxydirt, in der Hoffnung, so das bei $165 - 166^\circ$ schmelzende Derivat zu erhalten. Der Schmelzpunkt hatte sich aber nur wenig geändert, er war auf 172° zurückgegangen.

Demnach ist die Frage, wie es sich mit den beiden Oxythymochinonen und überhaupt mit dem Oxythymochinon verhält, noch eine offene und habe ich deshalb auf Veranlassung des Hrn. Prof. Zincke die Versuche wieder aufgenommen und dasselbe aus den Aminverbindungen des Thymochinons dargestellt und untersucht.

Die Methylaminverbindung, $C_{10}H_{11}O_2NHCH_3$, ist wenig geeignet, um grössere Mengen von Oxythymochinon zu gewinnen, da sie nur in geringer Menge neben viel des Biderivats $C_{10}H_{10}O_2(NHCH_3)_2$ bei der Einwirkung von Methylamin auf Thymochinon entsteht. Weit

¹⁾ Diese Berichte XIV, 95. Auch aus dem Biderivat, $C_{10}H_{10}O_2(NHCH_3)_2$, wurde mit schwefliger Säure und nachheriger Oxydation bei 165° schmelzendes Oxythymochinon erhalten.

besser eignet sich die Dimethylaminverbindung, dieselbe entsteht allein und bedarf auch keiner weiteren Reinigung.

Dimethylimidothymochinon oder Thymochinondimethylimid $C_{10}H_{11}O_2N(CH_3)_2$ entsteht nach folgender Gleichung:



wenn Dimethylamin mit Thymochinon in alkoholischer Lösung zusammengebracht wird. Die Flüssigkeit färbt sich dunkelviolett und Wasser fällt nach einiger Zeit schwarzviolette Oeltröpfchen, welche die neue Verbindung darstellen. Im festen Zustand war dieselbe nicht zu erhalten, man reinigt am besten durch Destillation mit Wasserdämpfen, löst die übergelassenen Oeltropfen in Aether, trocknet und verdunstet den Aether.

So gereinigt bildet die Verbindung ein dickes intensiv gefärbtes Oel, in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich. Es ist schwach basisch und löst sich mit brauner Farbe in verdünnten Säuren auf, durch Alkalien wird es wieder abgeschieden, beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure spaltet sich Dimethylamin ab und es entsteht Oxythymochinon.

Oxythymochinon. Zur Darstellung desselben ist es nicht nöthig die vorhin beschriebene Verbindung durch Destillation mit Wasserdämpfen zu reinigen; das Einwirkungsprodukt von Dimethylamin und Thymochinon wird mit Wasser verdünnt, mit wenig Aether ausgezogen, der Aether verdunstet und der Rückstand mit sehr verdünnter Salzsäure erhitzt. Die Zersetzung tritt rasch ein und das Oxythymochinon krystallisirt beim Erkalten aus.

Statt des freien Dimethylamin kann man auch das salzsaure Salz verwenden, man fügt dann dem Gemisch vorsichtig verdünnte Natronlauge im Ueberschuss zu, verfährt aber im Uebrigen wie oben. Das entstandene Thymohydrochinon bleibt grösstentheils in der mit Aether ausgezogenen Flüssigkeit, nach dem Verjagen des Alkohols kann daraus durch Oxydation mit chromsauren Kali und Destillation mit Wasserdämpfen Thymochinon wiedergewonnen werden.

Aus 14 g Thymochinon wurden auf diese Weise 6 g reines Oxythymochinon neben 5.6 g regenerirten Thymochinons gewonnen. Die Ausbeute ist also eine gute und da auch das Dimethylamin nicht verloren geht, so dürfte diese Methode wohl die beste zur Darstellung des Oxythymochinons sein.

Das so dargestellte Oxythymochinon krystallisirt aus heissem Wasser oder aus heissem verdünntem Alkohol in kleinen Nadeln von gelber bis bräunlich gelber Farbe. In Aether, Chloroform, Benzol u. s. w. ist es ebenfalls löslich. Der Schmelzpunkt lag constant

zwischen 166—167° und konnte weder durch Umkrystallisiren aus verschiedenen Lösungsmitteln noch durch Sublimiren geändert werden. Die Analyse ergab:

C 66.66 H 6.76

während sich 66.66 C und 6.66 H berechnen. Von wässriger schwefeliger Säure wird das Oxythymochinon reducirt; die farblose Lösung giebt bei der Oxydation mit Eisenchlorid das unveränderte Oxythymochinon.

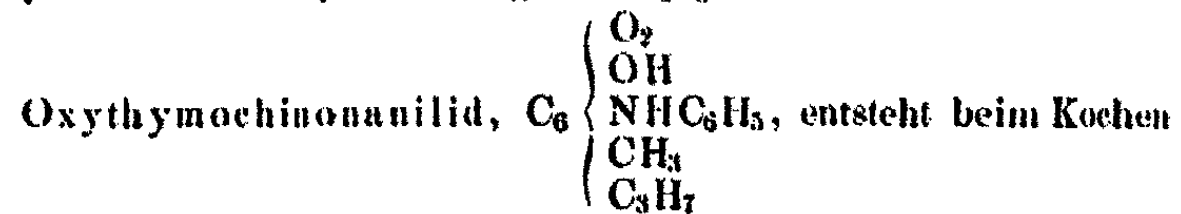
Die Salze des Oxythymochinons sind wenig charakteristisch; die Salze der Alkalien sind sehr leicht löslich und geben dunkelrothe oder rothviolette Lösungen; Calcium- und Baryumsalz sind ebenfalls in Wasser mit intensiver Farbe leicht löslich; die Salze der schweren Metalle sind dagegen unlöslich und können durch Fällung bereitet werden. Das Silbersalz, dessen Darstellung in grösserem Maassstabe versucht wurde, um daraus Aether zu gewinnen, reducirt sich leicht. Eine Acetylverbindung wurde nicht erhalten, ebensowenig ein gut charakterisirter Aether aus dem theilweis reducirten Silbersalz.

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass das auf diesem Wege dargestellte Oxythymochinon rein ist und dürfte somit der richtige Schmelzpunkt desselben festgestellt sein, den annähernd auch bereits die oben genannten Forscher beobachtet haben. Der so häufig beobachtete höhere Schmelzpunkt wird ohne Frage durch gleichzeitige Bildung von Dioxythymochinon bedingt worden sein, dessen Bildung neben Oxythymochinon Ladenburg und Engelbrecht für mehrere Darstellungsmethoden des letzteren nachgewiesen haben.¹⁾ Jedenfalls ist zur Zeit nur ein vom gewöhnlichen Thymochinon sich ableitendes Oxythymochinon bekannt, wie dieses auch von Ladenburg und Engelbrecht angenommen wird. Ebensowenig kann von einem Oxyderivat des *o*-Thymochinons die Rede sein, das von Zincke und Wülffing erhaltene bei 173—174° (nicht ausreichend constant) schmelzende Derivat ist unreines, das bei 165° schmelzende (an meinem Thermometer 166—167°) dagegen reines Oxythymochinon.

Aus dem Oxythymochinon hoffte ich durch Behandeln mit Aminen in essigsaurer Lösung, ähnlich wie es beim Oxynaphtochinon ausgeführt worden ist, zu verschiedenen Derivaten des Thymochinons gelangen zu können, welche direct nicht zugänglich sind. Das Oxythymochinon reagirt auch mit Anilin und Toluidin, doch wird nicht die Hydroxylgruppe ausgetauscht, sondern 1 Wasserstoff gegen einen

¹⁾ Diese Berichte X, 1218.

Aminrest; es entstehen Oxythymochinonanilid und -toluid. Methylamin und Aethylamin reagiren dagegen nicht.



einer alkoholischen oder essigsauren Lösung des Oxychinons mit Anilin; man fällt mit Wasser aus und krystallisirt aus heissem Alkohol oder heisser verdünnter Essigsäure um.

Kleine schwarzviolette Nadeln, schön metallglänzend. Schmelzpunkt 134—135°. In Benzol und Chloroform mit tiefrother Farbe leicht löslich.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	71.5	70.84 pCt.
H	6.46	6.27 »
N	5.59	5.16 »

Das Oxyanilid besitzt noch schwach saure Eigenschaften; es löst sich in Ammoniak und kohlensauren Alkalien mit blau violetter Farbe. Baryum- und Calciumchlorid fällen das Ammonsalz braunroth, ebenso salpetersaures Silber.

Essigsäureanhydrid scheint nicht einzuwirken; Acetylbromid löst mit brauner Farbe, die entstehende, schwach röthlich gefärbte Verbindung schmilzt bei etwa 90°, ist aber wenig charakteristisch. Beim Kochen mit alkoholischer Schwefelsäure wird das Anilid zerlegt, man erhält Dioxythymochinon und Anilin.

Mit viel Anilin in alkoholischer Lösung gekocht, geht es in einen ähnlich aussehenden Körper von 158° Schmelzpunkt über, wahrscheinlich durch weiteren Eintritt von Anilin.

Oxythymochinon-*p*-toluid entsteht in derselben Weise wie das Anilid. sieht demselben sehr ähnlich, schmilzt aber bei 164—165°.

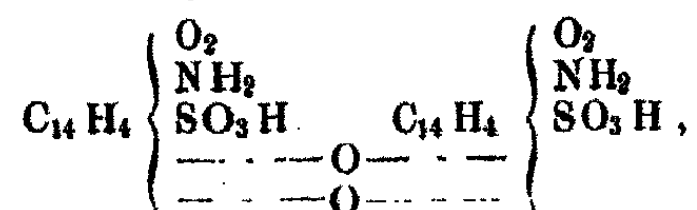
184. Ad. Claus und H. Engelsing: Ueber die Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf α -Nitroanthrachinonsulfonsäure.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 11. April.)

Im Anschluss an eine Mittheilung über Nitro- und Amidoanthrachinonsulfonsäure (diese Berichte XV, 1521) hatten wir auch der in der Ueberschrift bezeichneten Reaktion Erwähnung gethan, und die bei derselben entstehenden Produkte nach vorläufigen Analysen als Derivate einer Dioxynitroanthrachinonsulfonsäure angesprochen. Als uns dann kurz darauf die Untersuchung des Hrn. Liebermann

Das doppelte Anhydrit von der Formel:



verlangt:

C	52.99 pCt.
H	2.52 »
N	4.41 »

Die von uns untersuchten Präparate scheinen demnach wesentlich aus dem ersten einfachen Anhydrit, mit geringen Spuren des zweiten zu bestehen. — Dass diese violette Verbindung in der That ein solches anhydrisches Derivat der Dioxyamidoanthrachinonsulfonsäure, und nicht, wie Hr. Liebermann (vergl. diese Berichte XVI, 56 ff.) zu glauben scheint, diese Säure selbst ist, geht aus ihrem Verhalten nicht minder deutlich wie aus diesen Analysen hervor. Versetzt man nämlich die tief dunkelvioletten, im ganz concentrirten Zustand fast schwarz erscheinenden, wässrigen Lösungen unserer Verbindung mit Mineralsäuren, so tritt auch beim Erwärmen keine Aenderung der Farbe ein, kocht man sie aber mit überschüssigen Alkalien, so geht dabei die dunkelviolette Farbe in eine rein blaue über, und wenn man nun diese Lösungen mit verdünnten Säuren ansäuert, dann schlägt die Farbe sofort in Roth um: durch das Kochen mit überschüssiger Base ist offenbar die anhydrische Bindung gelöst worden, und von der dadurch entstandenen Dioxyamidoanthrachinonsulfonsäure enthalten die rein blauen Lösungen die basischen Salze, die nach Säurezusatz rothgewordenen Lösungen (je nach der Natur der zugesetzten Mineralsäure) die neutralen Salze resp. die freie Säure selbst.

Was die bei der Einwirkung von grösseren Mengen Schwefelsäure — 25—30 Theile auf 1 Theil Nitroanthrachinonsulfonsäure — in vorwiegender Menge entstehende rothe Verbindung anbetrifft, so sind wir auch heute noch nicht im Stande, die Zusammensetzung derselben als eines saueren schwefelsauren Aethers der Dioxyamidoanthrachinonsulfonsäure durch scharf stimmende Analysen zu beweisen. Zur Trennung dieser Verbindung von dem blauvioletten Reaktionsprodukt ist der beste Weg der schon früher von uns angegebene: Ausziehen der Reaktionsmasse mit heissem Alkohol. — Nach dem Eindunsten der fuchsinroth gefärbten alkoholischen Lösungen auf dem Wasserbad hinterbleibt ein tiefrothes, dickflüssiges Gemisch von unserer Verbindung von Schwefelsäure und Aetherschwefelsäure, aus welchem die beiden letzteren durch wiederholtes Behandeln mit einem Gemenge

von 3—4 Theilen Alkohol mit 1 Theil Aether entfernt werden können. Nach dem Trocknen erhält man so eine braunrothe, pulverige Masse, die in Wasser mit fast fuchsinrother Farbe sehr leicht löslich ist, aber keine constante Zusammensetzung besitzt, sondern, wie es scheint, ein wechselndes Gemenge ist des Schwefelsäureäthers der Dioxyamidoanthrachinonsulfonsäure und dieser Säure selbst, die beim Eindampfen der alkoholischen Lösungen aus dem ersteren entstanden ist. Neutralisirt man die wässrige Lösung mit Baryumcarbonat, so scheidet sich beim Eindampfen der Salzlösung fortwährend schwefelsauerer Baryt ab, und schliesslich erhält man, wenn das Eindampfen mit Wasser mehrmals wiederholt ist, eine rothe, sauerreagirende Lösung von Dioxyamidoanthrachinonsulfonsäure, gemischt mit dem Barytsalz dieser Säure, aus welcher Lösung wir einerseits durch Neutralisiren mit kohlensaurem Baryt das reine Barytsalz der Dioxyamidosulfonsäure, andererseits durch vorsichtiges Ausfällen des Baryts mit verdünnter Schwefelsäure diese Säure selbst gewonnen haben.

Ebenso leicht lässt sich die Dioxyamidoanthrachinonsulfonsäure resp. ihr Barytsalz auch aus der violetten Verbindung erhalten: Wenn man nämlich deren wässrige Lösung mit einem Ueberschuss von Barythydrat kocht, so entsteht, wie schon früher erwähnt, ein dunkelblauer, in Wasser ganz unlöslicher Niederschlag eines basischen Barytsalzes, aus welchem durch kochendes Wasser beim gleichzeitigen Durchleiten eines Stromes von Kohlensäure das neutrale Barytsalz unter Abscheidung von kohlensaurem Baryt ausgezogen wird. Das durch Eindampfen dieser rothen Lösungen erhaltene Barytsalz war es, dessen Analysen wir früher mitgetheilt haben (diese Berichte XV, 1524), deren Werthe, wie schon Hr. Liebermann (diese Berichte XVI, 57) hervorgehoben hat, mit den von der Formel des neutralen dioxyamidoanthrachinonsulfonsauren Baryts geforderten Zahlen gut übereinstimmen. — Durch Zersetzen dieses Salzes mit der äquivalenten Menge Schwefelsäure erhält man eine rein rothgefärbte Lösung, welche beim Eindampfen die Dioxyamidosulfonsäure als rothes Pulver hinterlässt. Dieselbe wurde durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt, und ergab dann nach dem scharfen Trocknen bei der Analyse folgende Resultate:

	Gefunden	Berechnet
C	50.19	50.14 pCt.
H	2.70	2.38 »
N	4.28	4.17 »
S	9.61	9.55 »

Diese Säure ist in Wasser sehr leicht löslich und löst sich auch in kochendem Alkohol reichlich auf: Aus den concentrirten alkoholischen Lösungen fällt sie beim Erkalten als rothes Krystallmehl aus, welches nach dem Trocknen einen grünlichen Metallschimmer zeigt. —

In Aether, Benzol u. z. w. ist sie unlöslich, und beim Erhitzen erleidet sie erst über 300° C. Zersetzung, ohne vorher zu schmelzen.

Behandelt man eine Lösung der Säure in Wasser mit Natriumamalgam, so ist zunächst keine andere Einwirkung zu bemerken, als dass sich unter Entwicklung von Wasserstoff das basische blaue Natriumsalz bildet; bei fortgesetztem Zusatz von viel Natriumamalgam wird dann die Lösung roth oder vielmehr rothbraun, und zugleich scheiden sich braunrothe Flocken in reichlicher Menge aus; offenbar ist diese Verbindung ein basisches Salz der durch Reduktion entstandenen, entsprechenden Hydrochinonverbindung, denn wenn man die Reaktionsmasse mit Luft durchschüttelt, so kehrt die intensive blaue Farbe wieder zurück, und diese geht auf erneuten Zusatz des Reduktionsmittels wieder in die rothbraune über. Setzt man nun die Reaktion unter Erwärmen auf dem Dampfbad fort, so entwickelt sich Ammoniak und die Farbe der Flüssigkeit geht in eine wenig intensive, braune über. In ähnlicher Weise, nur weit energischer wirkt Zinkstaub für sich und in alkalischer Lösung ein: die nähere Untersuchung der unter diesen Umständen entstehenden Reduktionsprodukte behalten wir uns vor. — Auch das Studium der in der Kalischmelze vor sich gehenden Reaktionen haben wir in Angriff genommen: Trägt man einen der oben beschriebenen Farbstoffe in mit etwas Wasser versetztes Kalihydrat unter allmählichem Erwärmen ein, so tritt zunächst, indem Lösung erfolgt, die intensive blaue Färbung hervor, bei fortgesetztem Erhitzen entwickelt sich Ammoniak, und die Farbe geht in eine purpurrothe über. Setzt man das Erhitzen, nachdem die Ammoniakentwicklung ihr Ende erreicht hat, weiter fort, so verschwindet allmählich auch diese Färbung und die Schmelze wird schliesslich farblos: die Lösung der farblosen Schmelze in Wasser scheidet auf Zusatz von Salzsäure schmutziggelb gefärbte Flocken ab, welche weder unzersetzt schmelzen, noch sublimirbar sind.

Ebenso verspricht die Oxydation mit Salpetersäure zu interessanten Produkten zu führen: Bei mässiger Einwirkung entsteht eine gelbe Säure, welche mit Alkalien schön purpurrothe Verbindungen liefert, während durch energischere Einwirkung (im geschlossenen Rohr) farblose Produkte erhalten werden, deren Verbindungen mit Basen ebenfalls farblos sind. — Auch über die Produkte der Einwirkung von salpetriger Säure hoffen wir in Bälde berichten zu können.

Freiburg i. B., März 1883.

186. Ad. Claus und E. Schneider: Ueber einige Derivate
der Anthrachinon- α -disulfonsäure.

[Vorläufige Notiz von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 12. April.)

Auf gleiche Weise, wie das früher für die Anthrachinon monosulfonsäure beschrieben ist, lassen sich auch die beiden Anthrachinondisulfonsäuren leicht nitriren: Wir haben zunächst die α -Disulfonsäure für unsere Untersuchungen in Angriff genommen. Allein bei Anwendung des im Handel vorkommenden Natronsalzes sind die Ausbeuten keine günstigen, weil es mit auffallenden Schwierigkeiten verknüpft ist, aus diesem Material die nitrirte Säure in aschefreiem Zustande zu erhalten; man muss, um dieses zu erreichen, das erhaltene rohe Nitroprodukt schon mehrmals aus concentrirter Schwefelsäure umkrystallisiren, und dabei sind bedeutende Verluste nicht zu vermeiden. — Bedeutend bessere Resultate werden erhalten durch Nitration des Bleisalzes, wie solches zuerst von Hrn. Strumper für die Darstellung der Nitroanthrachinonmonosulfonsäuren, die, wenn sie aus dem Natronsalz dargestellt werden, auch so schwer rein zu erhalten sind, zur Anwendung gebracht worden ist. Dabei sei vorläufig erwähnt, dass, wenn man die Natronsalze der Monosulfonsäure sowohl, wie der Disulfonsäuren mit essigsauerm Blei fällt, nicht einheitliche Bleisalze entstehen, sondern neben im Wasser fast unlöslichen, basischen Verbindungen saure Salze¹⁾ gebildet werden, welche in heissem Wasser leicht löslich sind, und aus diesen Lösungen beim Erkalten sich zum Theil ausscheiden. — Da es selbstverständlich, um aus dem Bleisalz zu einer aschefreien Nitrosäure zu gelangen, nöthig ist, dieses durch gutes Auswaschen vollkommen von allem Natron zu befreien, so werden dabei auch diese löslichen Bleisalze zum grössten Theil weggewaschen und so erklärt es sich, dass man an ungelöst bleibendem Bleisalz nur eine weit hinter der theoretischen Berechnung zurückbleibende Ausbeute erhält. Natürlich gewinnt man durch Eindampfen der Mutterlauge auch die sauren Bleisalze und reinigt diese durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser.

Zur Nitrirung der Anthrachinon- α -disulfonsäure wird ihr Bleisalz mit der 6—8fachen Menge eines Gemisches gleicher Theile rauchender Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure so lange zum Kochen erhitzt, bis keine rothen Dämpfe mehr auftreten; dann verdünnt man mit der nöthigen Menge Wasser, filtrirt vom ausgeschiedenen schwefel-

¹⁾ Für ein derartiges Salz der Anthrachinonsulfonsäure fand Herr Strumper 15.92 pCt. Pb, ein Resultat, das nahezu der Formel $(C_{14}H_7O_2SO_3)_2Pb + (C_{14}H_7O_2SO_2H)_2$ entspricht, welche 15.28 pCt. Blei verlangt.

sauren Blei ab, und concentrirt die Mutterlauge zur Krystallisation. Die Nitroanthrachinon- α -disulfonsäure setzt sich dann als gelbe kompakte Krystallmasse ab; aus Weingeist oder Eisessig umkrystallisirt zeigt sie die Form langgestreckter Prismen. In Wasser ist sie leicht löslich, in Aether, Chloroform, Petroläther u. s. w. ganz unlöslich. Ihr Schmelzpunkt ergab sich zu 181—182° C. Eine Stickstoffbestimmung der vollkommen aschefreien Säure liess finden: 3.56 pCt. N, während sich berechnet: 3.38 pCt. N. Mit der Untersuchung der Salze dieser Nitroanthrachinon- α -disulfonsäure, sowie weiterer Derivate derselben sind wir soeben beschäftigt. Nicht nur durch Behandeln mit Reduktionsmitteln, wie Zinnchlorür, Natriumamalgam u. s. w., sondern auch beim Kochen mit Natronlauge, selbst mit Ammoniak entstehen prachtvolle rothe Färbungen, und auch mit concentrirter Schwefelsäure haben wir ähnliche Farbstoffe erhalten, wie sie bei der gleichen Reaktion aus den nitrirten Monosulfonsäuren entstehen.

Wir vermuthen, dass bei der oben beschriebenen Nitrirung des anthrachinon- α -disulfonsauren Bleies noch eine zweite Nitrosäure entsteht, haben dieselbe aber bis jetzt noch nicht isoliren können.

Auch durch Nitriren des Chlorids der Anthrachinondisulfonsäure lässt sich leicht die oben beschriebene Nitrosäure rein und vollkommen aschenfrei erhalten, doch ist auch in diesem Falle die Anwendung eines Nitrirungsgemisches von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure erforderlich. In einer Lösung des α -Disulfonchlorids in Eisessig wird auch durch anhaltendes Kochen mit rauchender Salpetersäure eine Nitrirung nicht erreicht.

Behandelt man anthrachinon- α -disulfonsaures Blei, welches in Wasser suspendirt ist, mit Schwefelwasserstoff, so erhält man über dem ausgeschiedenen Schwefelblei eine *intensiv grüne Lösung*; beim Eindampfen oder beim Durchschütteln mit Luft verschwindet diese grüne Färbung. Wenn man aber die grüne Lösung in einer Kohlen säure- oder Wasserstoff-Atmosphäre zum Eindampfen bringt, dann erleidet sie keine derartige Entfärbung und man erhält unter diesen Umständen einen dunkel-, fast schwarzgrün gefärbten Eindampfungsrückstand. Versetzt man die grüne Lösung mit Aetzkali, so wird die Farbe sofort eine tief dunkelrothe, welche beim Durchschütteln mit Luft ebenfalls leicht verschwindet. Eine wässrige Lösung von anthrachinondisulfonsaurem Natron wird beim Einleiten von Schwefelwasserstoff scheinbar gar nicht verändert, sobald man aber freies Alkali zusetzt, tritt sofort die dunkelrothe Farbe ein; andere Reduktionsmittel, wie Zink, Zinn, Eisen, Natriumamalgam u. s. w., auch Aldehyd, erzeugen in gleicher Weise in sauren Lösungen grüne, in alkalischen die intensiv rothe Färbung. Es kann wohl kein Zweifel sein, dass diese Reaktionen

auf der Bildung von Hydrochinondisulfonsäure, resp. von deren Salzen beruhen; allein es scheint, dass diese Verbindung beständiger als die bis jetzt beobachteten Anthrahydrochinonderivate und eher als diese in fester Form zu erhalten ist; und darum beabsichtigen wir auch ihre Untersuchung weiter zu verfolgen.

Freiburg i/B., April 1883.

186. Ad. Claus und A. Roques: Verhalten des *p*-Bromanilins zu Natrium und zu Natriumpropylbromid in ätherischer Lösung.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 12. April.)

In einer vor etwa einem Jahr mitgetheilten Notiz (diese Berichte XV, 315) über die zuerst von Glaser, später von Anschütz und Schultz untersuchte Einwirkung von Natrium auf die Bromaniline in ätherischer Lösung hatte ich für die dabei erfolgende Bildung von Azobenzol die Interpretation gegeben, dass dieselbe unter gleichzeitiger Entstehung von Anilin nach folgender Gleichung vor sich gehe:



Um den Beweis für die Richtigkeit dieser Erklärung zu erbringen, haben wir die Reaktion für *p*-Bromanilin ihren quantitativen Verhältnissen nach genauer verfolgt; dabei liess sich zunächst constatiren, dass dieselbe ein verhältnissmässig glattes Resultat leicht giebt, wenn man mit ziemlich verdünnten ätherischen Lösungen arbeitet und das Erhitzen der Reaktionsmasse genügend lange fortsetzt — 10 g Bromanilin werden am besten mit 35—40 g absoluten Aethers gemischt, und diese Lösung nach dem Zusatz eines gehörigen Ueberschusses von Natrium in dünnen, blanken Stückchen am Rückflusskühler im Wasserbad etwa 48 Stunden lang erhitzt. Dann ist sicher alles Bromanilin zersetzt! Nach dem Abgiessen der ätherischen Lösung wird der Rückstand noch einige Mal mit Aether ausgewaschen und aus den vereinigten ätherischen Flüssigkeiten der Aether abdestillirt. Es hinterbleibt eine braunrothe, schmierige Masse, die im Wesentlichen aus Azobenzol und Anilin, gemischt mit harzigen Produkten, besteht. Dieselbe wird dann mit Salzsäure angesäuert und aus diesem Gemisch mit Wasserdämpfen das Azobenzol übergetrieben; geht von dieser Verbindung nichts mehr über, so wird die salzsaure Lösung mit Kali übersättigt und von Neuem mit Wasserdampf destillirt. Man erhält so ein gelbes Oel, das nach der Reinigung bei der Rektification constant zwischen 180—182° C. siedet und sich durch alle Eigenschaften als Anilin dokumentirt. Von diesem reinen Anilin konnten wir in verschiedenen, soweit das eben möglich ist, quantitativ aus-

geführten Versuchen aus 10 g Bromanilin durchschnittlich 2 g erhalten, und da auf diese Menge Bromanilin nach der oben gegebenen Gleichung sich theoretisch 2.7 g berechnen, so dürften mit diesen Versuchen wohl die letzten Zweifel an der Richtigkeit der durch obige Gleichung ausgedrückten Interpretation gehoben sein.

Nicht in gleicher Weise hat sich aber leider unsere zweite, in der oben angeführten Notiz ausgesprochene, Vermuthung bewahrheitet, dass bei gleichzeitiger Umsetzung von Bromanilin und Halogenalkylen mit Natrium die ausgeschiedenen Alkylreste direkt an die Stelle des Broms im Bromanilin treten, und so an bestimmter Stelle im Benzolkern alkylierte Derivate des Anilins zur Bildung gebracht werden möchten. Unsere Versuche mit *p*-Bromanilin und Propylbromid haben nur allerdings, wie schon früher vorläufig mitgeteilt wurde (diese Berichte XV, 318), ergeben, dass unter der Einwirkung von Natrium in ätherischer Lösung eine neue, bromfreie Base von der Zusammensetzung des Cumidins entsteht, aber ebenso unzweifelhaft haben wir jetzt constatirt, dass dieselbe nicht das erwartete *p*-Cumidin ist, sondern vielmehr

das sekundäre Propylanilin von der Struktur:
$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{C}_3\text{H}_7 \text{ } \left\{ \begin{array}{l} \text{N} \\ \text{H} \end{array} \right. \end{array}$$

Damit ist nun freilich unsere ursprüngliche Hoffnung auf einen allgemeinen Weg zur Synthese der Homologen des Anilins, welche an bestimmten Stellen des Benzolkernes bestimmte Alkylreste enthalten, gescheitert, aber das Resultat dieser Versuche will mir darum nicht weniger bemerkenswerth erscheinen, insofern man den Verlauf der Reaktion wohl nicht anders auffassen kann, als derart, dass in dem Moment, in welchem aus dem Bromanilin das Brom durch Natrium entzogen wird, sofort, und ehe noch ein disponibel gewordener Propylrest Zeit dazu gewinnt, ein Amidwasserstoffatom an die Stelle des eliminirten Bromatoms an den Benzolkern tritt, und dass sich nun erst in zweiter Reihe an die Stelle des in Aktion getretenen Wasserstoffatoms ein Propylrest an den Stickstoff anzulagern vermag. — Mit der Leichtigkeit, mit welcher bei der zuerst beschriebenen Reaktion, wenn Natrium auf Bromanilin allein zur Einwirkung gebracht wird, sich der Amidwasserstoff an der Umsetzung beteiligt, steht eigentlich dieser Verlauf der Reaktion in besserem Einklang, als der von uns von vorneherein supponirte Vorgang der Bildung von Cumidin.

Was nun die Ausführung der Reaktion anbetrifft, so geht die Bildung des sekundären Propylanilins¹⁾ im Ganzen ziemlich glatt vor

¹⁾ Am richtigsten wird man die Verbindung wohl Propylphenylimid nennen.

sich, wenn man in genügend mit Aether verdünnter Lösung arbeitet, und für einen genügenden Ueberschuss von Propylbromid sorgt. Allein ganz lässt sich nach unseren Erfahrungen das Auftreten der Nebenreaktion, durch welche Bromanilin in Azobenzol und Anilin übergeführt wird, nicht vermeiden, und so erhält man auch nach wiederholter Fraktionirung des Rohproduktes die sekundäre Base immer verunreinigt mit grösseren oder geringeren Mengen Anilin. In unseren ersten Versuchen hatten wir, um die Reaktion zu begünstigen, immer mit nur wenig Aether verdünnt, und mit einem Ueberschuss von Propylbromid gearbeitet. Wir erhielten dabei die früher angegebenen höhersiedenden Basen, die auch bei den Analysen einen zu hohen Kohlenstoffgehalt ergaben (siehe diese Berichte XV, 318), und offenbar von einer weitergehenden Propylierung der sekundären Base herrühren. Als wir nun die Versuchsbedingungen in der Weise abänderten, dass grössere Mengen Aether zur Verdünnung angewendet und der Ueberschuss von Propylbromid möglichst vermieden wurde, da erhielten wir niedriger (206—210° C.) siedende Produkte, die so anilinhaltig waren, dass wir sie nach den Carbylamin- und Sulfoharnstoffreaktionen, die sie beim Behandeln mit Chloroform und Kali, resp. mit Schwefelkohlenstoff lieferten, für primäre Basen ansprechen mussten. — Allein die Analysen dieser Produkte ergaben nun den, vom Cumidin geforderten, Werthen gegenüber zu niedrigen Kohlenstoffgehalt, und bei den Versuchen, aus der vermeinten neuen Base durch Behandeln mit Eisessig die Acetverbindung darzustellen, erhielten wir nur Acetanilid, während constant ein Theil unacetyliert blieb. Nach diesen Erfahrungen fanden sich nun die richtigen Verhältnisse leicht, unter denen der Verlauf der Reaktion, wenigstens der Hauptsache nach, der gewünschte ist. Man verdünnt das *p*-Bromanilin mit dem 8- bis 10fachen Volum absoluten Aether, setzt das Doppelte der sich berechnenden Menge von Propylbromid hinzu und erhitzt nach dem Zugeben eines grossen Ueberschusses von Natrium in Form von dünnen blanken Stückchen am aufrechtstehenden Kühler auf dem Wasserbad: zur Beendigung der Reaktion ist etwa 6- bis 8stündiges Erhitzen nöthig, und von Vortheil dürfte es sein, während des Verlaufes der Reaktion noch einige Mal kleine Portionen von Propylbromid und blanken Natriumstückchen einzutragen. Die im Ueberschuss zugesetzte Propylverbindung wird fast vollständig als Dipropyl bei der Fraktionirung des Reaktionsproduktes erhalten. — Die so gewonnene Base siedet, nachdem sie auf bekannte Weise gereinigt ist, in der Regel von 210—215° C. und enthält, wie schon erwähnt, je nach dem Verlauf der Reaktion mehr oder weniger Anilin beigemengt. Dieses kann man leicht entfernen, und zwar entweder dadurch, dass man das Basengemisch partiell mit Salzsäure behandelt, wobei zuerst das

Anilin von der Säure gebunden wird, oder besser dadurch, dass man einige Zeit mit Eisessig kocht, wodurch nur das Anilin in die Acetverbindung übergeführt wird. — Die auf die eine oder andere Weise behandelte Base zeigte nun, nachdem sie zur Reinigung nochmals mit Wasserdämpfen destillirt war, den constanten Siedepunkt 213—214° C. (uncorrigirt), und ergab bei der Verbrennung die folgenden Daten:

	Gefunden		Berechnet für $C_9H_{13}N$
	I.	II.	
C	79.83	80.10	80.0 pCt.
H	9.9	9.83	9.63 >

Um ihre Identität mit dem, unseres Wissens bis jetzt noch nicht beschriebenen, Propylphenylimid sicher festzustellen, haben wir dieses nach der Hofmann'schen Methode aus Anilin (2 Moleküle) und Propylbromid (1 Molekül) in grösseren Mengen dargestellt. — Nachdem das aus dieser Reaktion erhaltene Oel, welches auch noch durch nicht unbeträchtliche Mengen von Anilin verunreinigt war, nach den eben angegebenen Methoden vom Anilin befreit war, zeigte es genau den gleichen Siedepunkt 213—214° C., und stimmte überhaupt in allen Eigenschaften mit dem aus *p*-Bromanilin unter der Einwirkung von Natrium und Propylbromid erhaltenen gereinigten Produkt überein. Insbesondere sind die im Folgenden kurz angeführten Verbindungen aus beiden Präparaten nebeneinander dargestellt worden.

Das salzsaure Salz krystallisirt beim Stehen seiner wässrigen, oder alkoholischen Lösung — in beiden Lösungsmitteln ist es sehr leicht löslich — über Schwefelsäure im Exsiccator in schönen, farblosen Nadeln, die sich an der Luft schnell röthen. Die Krystalle schmelzen unzersetzt bei 150° C. (uncorrigirt).

Das schwefelsaure Salz ist in Wasser und Alkohol ungemein leicht löslich, und aus diesen Lösungen hinterbleibt ein Syrup, aus dem sich erst nach langem Stehen im Exsiccator feine, weisse Nadelchen absetzen.

Das salpetersaure Salz ist unter keinen Umständen zum Krystallisiren zu bringen, es bildet nach dem vollständigen Eintrocknen eine glasige, durchsichtige Masse.

Das oxalsaure Salz scheidet sich beim Zusammengiessen einer ätherischen Lösung der Base mit einer solchen von Oxalsäure in Form von weissen, mikroskopischen Nadelchen aus, die in Alkohol und Wasser leicht löslich aus dem letzteren Lösungsmittel in grossen Tafeln erhalten werden können. Es schmilzt bei 152° C.

Das Platindoppelsalz scheidet sich auf Zusatz von Platinchlorid sowohl aus salzsaurer, wie neutraler wässriger, oder alkoholischer Lösung im ersten Augenblick als gelber Niederschlag ab, der jedoch

schnell sich zu einer gelbbraunen gallertartigen Masse zusammenballt, die an der Luft zu einer grünen Schmiere wird. Auch durch sofortige Behandlung der, aus der alkoholischen Lösung der Base mit Platinchlorid gefüllten, Verbindung mit Aether war dieselbe nicht in einer fasslichen Form zu erhalten.

Das auf die gewöhnliche Weise aus dem salzsauren Salz mittelst salpetrigen Kalis dargestellte Nitrosamin ist ein gelbbraunes Oel, welches mit Wasserdämpfen unverändert übergetrieben werden kann, für sich aber bei gewöhnlichem Luftdruck nicht destillirbar ist, sondern sich beim Erhitzen unter Schwarzfärbung zersetzt. Mit Phenol und concentrirter Schwefelsäure liefert es eine intensiv blaue Färbung.

Die Acetylverbindung $\left. \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_3\text{H}_7 \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{array} \right\} \text{N}$, kann durch Einwirkung von

Eisessig auf die Base nicht erhalten werden, sondern entsteht erst, wenn dieselbe mehrere Stunden mit Essigsäureanhydrid gekocht wird. Sie siedet constant bei 254° C. (uncorrigirt) und erstarrt zu einer krystallinischen Masse. In Wasser ist sie unlöslich, löst sich dagegen leicht in Alkohol und Aether und krystallisirt aus dem letzteren Lösungsmittel in grossen, schön ausgebildeten sechseckigen Tafeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 56° C. (uncorrigirt).

Die aus der vom *p*-Bromanilin stammende Base dargestellte Acetylverbindung ergab bei der Verbrennung:

	Gefunden	Berechnet
C	74.53	74.58 pCt.
H	8.73	8.47 »

Freiburg i./Br., April 1883.

187. Ad. Claus und A. Steinberg: Einwirkung von Natrium und Jodmethyl auf *m*-Brom-*p*-toluidin, Acet-*m*-brom-*p*-toluid und Dimethyl-*p*-Bromphenyl-amin in ätherischer Lösung.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 12. April.)

Gleichzeitig mit den in der vorhergehenden Mittheilung beschriebenen Versuchen haben wir die Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Jodmethyl und *m*-Brom-*p*-toluidin¹⁾ der Untersuchung

¹⁾ Dieses Bromtoluidin haben wir zu verschiedenen Malen nach der gewöhnlichen Methode durch Bromiren des Acet-*p*-toluids in grösseren Mengen dargestellt. Es sei beiläufig erwähnt, dass das Acet-*m*-brom-*p*-toluid beim

unterzogen, um die besprochene Reaktion als eine allgemein gültige zu belegen. — Die von uns gemachten Beobachtungen stimmen in jeder Beziehung mit dem oben für die Umsetzung des *p*-Bromanilins Gesagten vollständig überein. Schon in unserer vorläufigen Mittheilung (diese Berichte XV, 317) hatten wir hervorgehoben, dass trotz der gut stimmenden Analysen unsere neue Base von der Zusammensetzung des Xylidins nicht ganz rein war, sondern immer bei der Reaktion gleichzeitig entstandenes *p*-Toluidin enthalten habe: dieses letztere haben wir auch stets, selbst beim vorsichtigsten Arbeiten mit grossem Ueberschuss von Jodmethyl, wenn auch in verhältnissmässig untergeordneter Menge als Nebenprodukt erhalten, und bei den in grösserem Maassstabe ausgeführten Versuchen haben wir auch das daneben gebildete *p*-Azotoluol im reinen Zustand isoliren können. — Bei richtig geleiteter Reaktion (genügende Verdünnung mit Aether, öfterer Zusatz von Jodmethyl während der Reaktion, genügend langes Erhitzen) ist das Hauptprodukt (bis zu 7 pCt. der theoretischen

Ausbeute) das secundäre Methyl-*p*-toluidin, $\text{C}_7\text{H}_7 \left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{H} \end{array} \right. \text{N}$. Wenn

durch anhaltendes Kochen mit Eisessig, wobei die secundäre Base so gut wie gar nicht acetylirt wird, das *p*-Toluidin in Acet-*p*-toluid übergeführt ist, so siedet die davon gereinigte Base constant bei 207° bis 208° C. und liefert nach mehrstündigem Kochen mit Essigsäureanhydrid eine in schönen, wasserhellen Tafeln krystallisirende Acetverbindung, die in ihrem Schmelzpunkt = 81° C., sowie in allen sonstigen Eigenschaften auf's genaueste mit den bekannten Angaben über das Acetmethyl-*p*-toluid übereinstimmt.

Wenn es nach diesen Untersuchungen, wie mir scheint, keinem Zweifel mehr unterliegen kann, dass die Unfähigkeit der amidirten Halogenverbindungen, auf dem Wege der Fittig'schen Reaktion die Aneinanderkittung von Kohlenstoffkernen zu gestatten, auf die Leichtigkeit, mit der die Amidwasserstoffatome in diese Reaktion eingreifen, zurückzuführen ist; so ist es klar, dass auch bei der Einwirkung von Natrium und Halogenalkylen auf amidirte Halogenverbindungen, oder anders ausgedrückt, auf halogenisirte secundäre Basen ein analoger Vorgang zu erwarten war.

Mit der uns zunächst zur Hand befindlichen derartigen Verbindung, dem Acet-*m*-brom-*p*-toluid, haben wir diese Voraussicht in der That sofort bestätigen können: Allerdings eignet sich in diesem

langsamen Krystallisiren in deutlichen Rhomboëdern krystallisirt, und dass das *m*-Brom-*p*-toluidin zu aus grossen, farblosen Blättern bestehenden Aggregaten erstarrt, welche bei 26° C. (nicht bei 7° C.) schmelzen.

Fall, schon wegen der Schwerlöslichkeit der Acetverbindung in Aether, nicht die Anwendung dieses Lösungsmittels, aber leicht liess sich die Reaktion realisiren, als ein Gemisch von 1 Molekül des Acetbromtoluids mit 1 Molekül Jodmethyl und der genügenden Menge Natrium mit entwässertem Xylol im zugeschmolzenen Rohr mehrere Stunden auf 180° C. erhitzt wurde. Nachdem die breiartige Reaktionsmasse mit Aether ausgezogen und die vom Jod- und Bromnatrium getrennte ätherische Lösung vom Aether befreit war, krystallisirte aus der zurückgebliebenen Xylollösung beim Stehen im Vacuum eine Substanz aus, welche zunächst einen Schmelzpunkt von 79° C. zeigte, sich nach dem Umkrystallisiren als bromfrei ergab, bei 81° C. schmolz und alle Eigenschaften des oben beschriebenen Acetmethyl-*p*-toluids besass. — Unzweifelhaft ist also auch hier die Reaktion in der Weise verlaufen, dass im Acet-*m*-brom-*p*-toluid an die Stelle des durch Natrium eliminirten Bromatoms der Imidwasserstoff, und an dessen Stelle der Methylrest des Jodmethyls getreten ist. — Natürlich beabsichtige ich, in der nächsten Zeit noch andere halogenisirte secundäre Basen, die grade keinen Säurerest als Componenten enthalten, in der gleichen Richtung zur Untersuchung zu bringen.

Endlich musste nun die Frage interessiren, wie verläuft die Einwirkung von Natrium und Halogenalkylen auf halogenisirte tertiäre Basen? Da in diesen Verbindungen kein die Reaktion in anderem Sinne beeinflussender Amidwasserstoff mehr enthalten ist, so sollte man für sie den einfachen Verlauf, dass an die Stelle des Halogenatoms direkt der Alkylrest des Halogenalkyls eingeführt wird, diagnosticiren.

Zur Beantwortung dieser Frage haben wir für einen ersten Versuch das im Ganzen leicht in grösserer Menge zu beschaffende tertiäre Dimethyl-*p*-Bromphenylamin verwendet. — Beim Erhitzen dieser Base mit überschüssigem Jodmethyl und Natrium in ziemlich verdünnter ätherischer Lösung auf dem Wasserbad am Rückflusskühler erfolgt die Umsetzung in äusserst glatter Weise: Bis zum Schluss (es wurde 12 Stunden lang erhitzt) bleibt die Flüssigkeit nur hellgelb gefärbt und Jod- und Bromnatrium sind fast vollständig weiss ausgeschieden. Die auf die gewöhnliche Weise aus der Reaktionsmasse isolirte und gereinigte Base ist ein vollkommen bromfreies Oel, das von 205—210° C. siedet und in Geruch wie in sonstigen Eigenschaften mit dem Dimethyl-*p*-Toluidin (Sdp. 209° C.) vollkommen übereinstimmt. — Aus der alkoholischen Lösung unseres fast farblosen Oeles haben wir durch Versetzen mit schwach angesäuarter Platinchloridlösung auf nachherigen Zusatz von Aether ein schönes citronengelbes Platindoppelsalz in kleinen Krystallen erhalten.

das bei der Platinbestimmung 29.07 pCt. Platin finden liess, während die Formel: $(C_7H_7 \cdot CH_3 \cdot CH_3 \cdot N)_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$ 28.93 pCt. Platin erfordert.

Wenn nun auch wohl entschieden noch weitere analytische Belege nöthig erscheinen müssen, um die Identität dieses Produktes mit Dimethyl-*p*-Toluidin über jeden Zweifel zu erheben, so haben wir dennoch kein Bedenken getragen, einstweilen auch diese Beobachtungen zu veröffentlichen, zumal sich nach dem Verlauf der zuerst beschriebenen Reaktionen kaum ein anderes Ergebniss für den letzteren Versuch erwarten lässt. Wir wollen aber bei der Fortführung der Untersuchungen mit Dimethyl-*p*-Bromanilin auch noch andere Alkylverbindungen als Methyljodid zur Anwendung bringen.

Schliesslich mögen noch zwei Punkte kurz erwähnt werden, mit deren Untersuchung wir uns wenigstens zum Theil schon beschäftigt haben: Es betreffen diese die Fragen, was entsteht aus den halogenisirten, secundären und tertiären Basen, wie aus Methylbromanilin und Dimethylbromanilin unter dem Einfluss von Natrium allein, da in diesen Fällen die Reaktionen wohl kaum unter Bildung von Azoverbindungen in einfacher Weise verlaufen können? — Für das tertiäre Dimethyl-*p*-Bromanilin sind wir, wie erwähnt, der Beantwortung dieser Frage schon näher getreten: Beim Erhitzen desselben — es sei gleich ausdrücklich hervorgehoben in absolut reinem, wasserfreiem Zustand — mit Natrium und Aether tritt erst, wenn der Aether zum Sieden erhitzt ist, Umsetzung ein: Es färbt sich die Flüssigkeit bald dunkelbraun und nach etwa 8stündigem Kochen ist, wie die Bestimmung des ausgeschiedenen Bromnatriums ergab, die Entbromung beendet. Bei Verarbeitung der ätherischen Lösungen erhält man nach dem Abziehen des Aethers einen braunen, dickflüssigen Rückstand, aus dem bei der Destillation mit Wasserdämpfen sowohl wie für sich direkt bedeutende Mengen von bei 191° C. siedenden Dimethylanilin erhalten werden, während ein stickstoffhaltiger, nicht destillirbarer, brauner, harzartiger Körper hinterbleibt, der in verdünnten Säuren leicht löslich ist und aus diesen Lösungen durch Alkalien wieder gefällt wird. — Bei einem quantitativ (natürlich so weit das möglich ist) ausgeführten Versuch konnten wir aus 17½ g in die Reaktion eingeführten Dimethylbromanilins 7½ g reines Dimethylanilin isoliren; das entspricht, rund gerechnet, ¾ der zur Umsetzung gebrachten Menge der bromirten Base und, da jede andere Wasserstoffquelle bei der Reaktion ausgeschlossen ist, so muss, sollte man denken, von vier in Reaktion getretenen Molekülen Dimethylbromanilin eins den zur Bildung der 3 Moleküle Dimethylanilin nöthigen Wasserstoff abgegeben haben, und dabei muss aus diesem einen Molekül voraussichtlich das

braune, harzige Produkt entstanden sein. — Hoffentlich werden sich dem eingehenderen Studium dieser eigenthümlichen harzartigen Base nicht wirklich so grosse Schwierigkeiten entgegenstellen, wie es vor der Hand den Anschein hat.

Freiburg i/Br., April 1883.

188. B. Tollens: Ueber Rohformaldehyd und Oxymethylen.

(Eingegangen am 9. April; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Die Untersuchungen, über welche ich vor längerer Zeit vorläufig berichtete ¹⁾, habe ich fortgesetzt und möchte die bisher erhaltenen an einem anderen Orte ausführlich niederzulegenden Resultate hier kurz mittheilen.

Die Darstellung des Formaldehyds habe ich ungefähr so beibehalten, wie ich sie geschildert habe, nur habe ich in späterer Zeit zwischen das Rohr mit den Platinspiralen und den Kühler noch eine nicht gekühlte Vorlage eingeschaltet, in welcher sich stets nicht unbedeutende Mengen Flüssigkeit niederschlägt (im Durchschnitt 20—21 pCt. des angewandten Methylalkohols). Die Flüssigkeit dieser ersten Vorlage und jene der zweiten (früher einzigen) Vorlage habe ich in zahlreichen Fällen mit ammonalkalischer Silberlösung auf den Gehalt an Formaldehyd geprüft und meist 2—3 pCt. von dieser Substanz in dem Liquidum der ersten und 1—2 pCt. in jenem der zweiten Vorlage gefunden.

Da im Durchschnitt 75 pCt. des Methylalkohols an Destillat gewonnen werden, so wird die Ausbeute an Formaldehyd in den Destillaten $1\frac{1}{2}$ —2 pCt. des Methylalkohols entsprechen.

Wie von Hrn. Hofmann angegeben und auch von mir schon erwähnt ist, kann man den Gehalt des Rohformaldehyds durch Abdestilliren eines Thoiles im Rückstande concentriren, indem nur wenig Formaldehyd in das Destillat geht; so erhielt ich, als ich von 200—250ccm Rohformaldehyd $\frac{1}{3}$ abdestillirte, Rückstände mit 6—11.7 pCt. Formaldehyd.

Die Gewinnung des reinen Formaldehyds oder vielmehr des Oxymethylens durch Verdunsten des Rohformaldehyds muss bei möglichst niedriger Temperatur und mit möglichst vorher concentrirter Flüssigkeit ausgeführt werden, indem sonst zu viel Formaldehyd hierbei verdunstet und auch unter diesen Umständen von dem im verdünnten Rohformaldehyd enthaltenen Oxymethylen kaum $\frac{1}{8}$ oder $\frac{1}{10}$, von dem in concentrirteren Flüssigkeiten vorhandenen dagegen

¹⁾ Diese Berichte XV, 1629, 1635, 1828.

nahe $\frac{1}{3}$ fest hinterbleibt. Die oben genannten Destillationsrückstände liessen z. B. bei einem Gehalt

von 4.00 pCt.	0.6—1.2 pCt.
» 7.69 »	2.38 »
» 11.52 »	4.30 »

an Oxymethylen zurück.

Mit reinem sublimirtem Oxymethylen habe ich, wie ich mir vorgenommen hatte, die Bestimmung mit ammon-alkalischer Silberlösung¹⁾ studirt und meine Annahme, dass je 1 Molekül Formaldehyd 1 Atom Sauerstoff aufnimmt, bestätigt gefunden.

Ich habe 35—50 ccm der Silberlösung auf 0.1 g Oxymethylen, welches in wenig Natronlauge gelöst war, und auf solche Quantitäten Rohformaldehyd, welche 0.05—0.1 g Formaldehyd enthielten, in Stöpselfläschchen wirken lassen, am folgenden Tage die Lösung durch ein Filter abgossen, das Silber mit wenig Ammoniak digerirt, abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, geglüht²⁾ und dann auf je 2 Atome Silber 1 Molekül Formaldehyd gerechnet oder das erhaltene Silber durch 7.2 dividirt.

Die beim Oxymethylen auf diese Weise berechneten Zahlen an Formaldehyd schwanken zwischen 93 und circa 120 pCt., und zwar erhielt ich besonders dann zu viel, wenn ich 50 ccm der obigen Lösung verwandte, und es ergab sich, dass ganz ähnlich wie bei Zuckerbestimmungen mit Fehling'scher Lösung auch hier ein grösserer Ueberschuss des Fällungsmittels das reducirte Metall vermehrt. Die besten Zahlen (nahe 100 pCt.) erhielt ich mit 35 ccm der Silberlösung, doch glaube ich, dass auch hier etwas zu viel Silber ausgefallen, der Ueberschuss aber dadurch compensirt ist, dass etwas Oxymethylen sich durch Einwirkung des zum Lösen verwandten Alkalis in nicht reducirende Stoffe umgewandelt hat.

Oxymethylen, welches durch längeres Erwärmen nur in Wasser gelöst war, gab mir mit möglichst wenig Silberüberschuss gefällt, zuweilen etwas mehr als 100 pCt., zuweilen auch zu wenig Silber.

Neben diesen Bestimmungen mit Silberlösung habe ich sowohl in Rohformaldehyd als auch im Oxymethylen den Aldehydgehalt mittelst

¹⁾ Ich habe meist die in diesen Berichten XV, 1830 angegebene Lösung verwandt, d. h.

50 ccm einer Lösung von 1 Th. AgNO_3 in 10 Th. Wasser,
50 ccm » » » 1 Th. NaOH in 10 Th. Wasser,
und nahe 30 ccm Ammoniak von 0.96 spec. Gew. d. h. so viel, dass sich das ausgefallene Silberoxyd eben wieder bei längerem Schütteln löst.

²⁾ Bei keiner einzigen der sehr zahlreichen Operationen hat das Silber irgendwie Neigung zum Verpuffen oder Explodiren gezeigt (siehe diese Berichte XV, 1738, 1828).

Schwefelwasserstoff und Salzsäure als Sulfoformaldehyd bestimmt und bei ersterem nicht unbedeutenden Mindergehalt gegenüber den Silberbestimmungen, bei letzterem einen Gehalt von 93—94 pCt. gefunden.

Es sind somit die analytischen Bestimmungen des Formaldehydes bis jetzt leider keineswegs fehlerfrei, doch reduciren sich die Differenzen bei Bestimmungen des Gehaltes der Rohformaldehyde von gegen 2 pCt. auf höchstens $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$ pCt.

Den Schmelzpunkt des rohen Oxymethylens fand ich bei gegen 152° , denjenigen des durch Sublimation gereinigten bei 171 — 172° . Oxymethylen mit Wasser in Berührung nimmt bei gewöhnlicher Temperatur weder für sich noch nach Zusatz von Alkali Sauerstoff auf.

Das Oxymethylen wandelt sich, wie Butlerow zuerst gefunden, leicht mit Alkalien um, und ebenso empfindlich ist der Rohformaldehyd. Ich habe das Oxymethylen mit Kali, Natron, Baryt in der Kälte, mit Baryt, Magnesia und kohlensaurem Calcium in der Hitze behandelt, stets Umwandlung bemerkt und meist Ameisensäure analytisch bestimmt.

Genau habe ich die Einwirkung der Magnesia studirt, indem ich je 1—2 g Oxymethylen, $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$ desselben an Magnesia und 10—15 ccm Wasser auf 130 — 220° erhitzte, wobei mehr oder weniger Färbung eintrat. Aus den so erhaltenen Reaktionsprodukten von 8 g Oxymethylen konnte ich circa $2\frac{1}{2}$ g Methylalkohol abscheiden, ihn in das Jodür umwandeln und letzteres durch den Siedepunkt (41 — 43°) und den Jodgehalt (88.6—89.4 pCt.) bestimmt als Methyljodür erkennen.

Im Rückstande blieb ein Magnesiumsalz, dessen Säure abdestillirt ein Baryumsalz von 59.9 pCt. und 60.5 pCt. Ba lieferte, also Ameisensäure war.

Folglich liefert Oxymethylen mit Magnesia und wohl ebenso mit den Alkalien Ameisensäure und Methylalkohol; die besonders für die aromatischen und einige Fettaldehyde, Furfurol u. s. w. charakteristische Umwandlung in Säure und Alkohol von gleichem Kohlenstoffgehalt findet somit auch beim Formaldehyd statt und wird eine allgemeine sein.

Das neben diesen beiden Producten unter Braunfärbung entstehende Methylenitan habe ich nicht mit reinem Oxymethylen, sondern durch Erwärmen des Rohformaldehydes mit Baryt auf 55 — 60° dargestellt. Es ist, wie ich früher schon angab, ein zum Gummi austrocknender gelber Syrup, der in absolutem Alkohol und zum Theil in Aether löslich ist, sich weder destilliren lässt noch Spuren von Krystallisation zeigt.

Lange über Schwefelsäure und dann 3 Stunden bei 100° getrocknet, gab dieses Gummi Zahlen, welche auf die Zusammensetzung eines Kohlenhydrates, $C_6H_{10}O_5$, stimmen.

	Berechnet		Gefunden	
C ₆	44.44	44.10	44.48	44.80 ¹⁾
H ₁₀	6.17	6.63	6.75	6.05
O ₅	49.38	—	—	—

Die Eigenschaften dieses Produktes sind jedoch nicht diejenigen eines der gewöhnlichen Kohlenhydrate, C₇H₁₀O₅,²⁾ denn dasselbe ist optisch inaktiv, gährungsunfähig und löslich in absolutem Alkohol, ferner ist die Reduktionskraft gegen Fehling'sche Lösung, wie ich von neuem constatirte, nur circa 1/4 derjenigen der Glycose, und die Reduktionskraft wird durch Erhitzen mit Säure nicht vermehrt, sondern bleibt unverändert oder aber sie vermindert sich.

Ferner besitzen diese Substanzen nicht die Fähigkeit, mit Salz- oder Schwefelsäure beim Kochen Laevulinsäure zu geben, welche aus Kohlenhydraten bekanntlich auf diese Weise entsteht, denn, als ich das aus 1500 g Rohformaldehyd und 60 g Baryt erhaltene Gummi mit verdünnter Schwefelsäure einige Tage erhitzt hatte, gewann ich aus der von Schwefelsäure befreiten Masse durch Ausschütteln mit Aether und Sättigen des so erhaltenen Syrups mit Zinkoxyd eine freilich recht geringe Menge milchsaures Zink.

	Berechnet	Gefunden
Zn	21.89	22.16 pCt.
H ₂ O	18.18	17.04 »

Eine andere Portion Methylenitangummi gab mit Salzsäure erhitzt, durch Aetherausschüttelung u. s. w. kein krystallisirtes Zinksalz, sondern ein Gummi, in welchem 17.75 pCt. Zink waren, was ebenfalls nicht auf laevulinsaures, aber auch nicht auf milchsaures Zink stimmt, wohl aber auf das Zinksalz einer Dimilchsäure gedeutet werden kann.

Wenn sich die Bildung der Milchsäure weiter bestätigt, ist letztere also aus Formaldehyd durch Synthese (oder aus Oxymethylen durch Umlagerung) gewonnen werden.

Von den früher beschriebenen Krystallen, C₈H₁₈O₆, oder C₈H₁₆O₆³⁾, habe ich trotz aller Bemühungen in zahlreichen Operationen erst in der allerletzten Zeit geringe Mengen wieder erhalten. Ich vermuthete, dass sie aus dem Kautschuk des Apparates stammen und habe deshalb den damals verwandten Kautschuk sowie auch mir von Dr. Traun

¹⁾ Andere Bereitung.

²⁾ Ein Produkt, welches am Anfange meiner Arbeit und wahrscheinlich in der Kälte aus Rohformaldehyd mit Baryt gewonnen worden war, gab Zahlen, welche nicht auf C₆H₁₀O₅, sondern auf C₈H₁₄O₆ stimmen, nämlich

	Berechnet		Gefunden	
C ₈	50.53	49.99	50.15	
H ₁₄	7.37	7.41	7.36	

³⁾ Einen Körper C₈H₁₆O₆ kann man aus 4CH₂O + C₂H₄O componiren.

(Harburger Gummi-Kamm-Compagnie) mit grosser Freundlichkeit gesandten Rohkautschuk untersucht, jedoch leider kein nennenswerthes Resultat bis jetzt erhalten, dagegen habe ich in der allerletzten Zeit, wie oben erwähnt, geringe Mengen der Krystalle aus Rohformaldehyd, welchem ich etwas Acetaldehyd zugesetzt hatte, erhalten und bin beschäftigt, das näher zu prüfen, es deutet diese Bildung darauf, dass in dem Methylalkohol, welchen ich zu den ersten Darstellungen verwandt hatte, noch etwas Aethylalkohol oder ein Stoff, welcher beim Passiren durch den Apparat Aldehyd giebt, enthalten gewesen ist.

Schliesslich möchte ich darauf aufmerksam machen, dass eines der aus Rohformaldehyd enthaltenen Gummis in naher Beziehung zu diesen Krystallen steht, indem seine Zusammensetzung als $C_8H_{14}O_5$ gefunden ist.

189. B. Tollens: Ueber das Verhalten der Dextrose zu ammon-alkalischer Silberlösung.

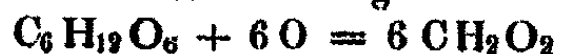
(Eingegangen am 9. April; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Bei Gelegenheit der in der vorstehenden Mittheilung beschriebenen Versuche habe ich geprüft, wie viel Silber aus ammon-alkalischer Silberlösung durch Dextrose gefällt wird, und gefunden, dass 1 Molekül Dextrose nicht, wie nach dem Verhalten zu Fehling'scher Lösung (aus welcher sie ca. $2\frac{1}{2}$ Moleküle Kupferoxydul niederschlägt und somit $2\frac{1}{2}$ Atome Sauerstoff aufnimmt) zu schliessen, 5 oder 6 Atome Silber füllt, sondern wenigstens die doppelte Menge, nämlich 12 oder 13 Atome und somit 6 Atome Sauerstoff aufnimmt, und zwar etwas verschiedene Mengen je nach dem geringeren oder grösseren Ueberschuss der Silberlösung. Bezeichnet man mit 100 die nach dem Verhältniss $C_6H_{12}O_6 : 12 \text{ Ag}$ berechnete Silbermenge, so erhält man aus meinen Versuchen folgende Daten:

Angewandte Menge Silber	Erhaltenes Silber	Verhältniss von 1 Molekül Dextrose : Atomen Silber
104.3	102.44	12.29
111.2	104.55	12.58
119.8	106.75	12.81
115.6	108.00	12.96
134.0	133.25	15.99
176.8	147.39	17.69

*) In diesen Versuchen war noch etwas Natron zugefügt worden.

Bei Annahme der Fällung von 12 Atomen Silber durch 1 Molekül Dextrose erhält man nach der Gleichung:



Umsetzung zu Ameisensäure und in der That entsteht sehr viel Ameisensäure in der Reaktion. Ferner habe ich aber auch mehrfach Oxalsäure nachgewiesen, aus deren Gegenwart sich der Silberüberschuss erklärt, denn, wenn Dextrose zu Oxalsäure oxydirt wird, verlangt sie 9 Atome Sauerstoff, reducirt somit 18 Atome Silber. Kohlensäure entsteht, wenn überhaupt, jedenfalls nur in sehr geringer Menge. Ob sich Glycolsäure in der Reaktion bildet, habe ich nicht untersucht¹⁾.

Die einzelnen Kohlenstoffatome der Dextrose nehmen also wenigstens ebensoviel Sauerstoff auf wie die Kohlenstoffatome des Oxymethylens und bilden Ameisensäure; und es scheint mir nicht unwichtig, dies hervorzuheben und auf die Analogie des Oxymethylens mit Dextrose hinzuweisen. Beide Substanzen besitzen nicht die den Aldehyden im Allgemeinen zukommende Eigenschaft, sich an der Luft zu oxydiren, sie reduciren jedoch lebhaft Metalloxyde in alkalischer Lösung und sie sind besonders in alkalischer Lösung recht unbeständig, indem sie sich zum Theil unter Gelbfärbung in andere Stoffe umwandeln.

Früher ist bekanntlich die Dextrose allgemein als Aldehyd betrachtet worden²⁾, die Indifferenz der Dextrose und anderer Zuckerarten gegen das Caro-V. Meyer-Schmidt'sche Fuchsinreagens spricht jedoch trotz der oben aufgezählten Analogien zwischen Dextrose und Oxymethylen gegen die Aldehydnatur der Glycosen, wie mehrfach hervorgehoben ist³⁾, und es müssen die letzteren andere Struktur besitzen.

Von anderen Lagerungen sind, abgesehen von ringförmig geschlossenen Ketten der 6 Atome Kohlenstoff, nur solche wahrscheinlich, welche 1 Atom Sauerstoff ganz an Kohlenstoff gebunden enthalten, und zwar als Ketoncarbonyl oder wie im Aethylenoxyde mit 2 Atomen Kohlenstoff in Verbindung.

Die Ketonconstitution ist für Dextrose nicht wahrscheinlich, denn sie erklärt die Bildung der Glyconsäure nicht genügend⁴⁾ und es

¹⁾ Glycolsäure (ebenso Milchsäure) ist, wie ich mich davon überzeugt habe, wenn man sie vorsichtig mit Ammoniak neutralisirt und mit ammoniakalischer Silberlösung erhitzt, nicht im Stande, in der Kälte Silber zu reduciren.

²⁾ Siehe besonders die Monographie Fittig's über die Constitution der sogenannten Kohlenhydrate Tübingen 1871, sowie Zeitschrift f. Chemie 1869, 266.

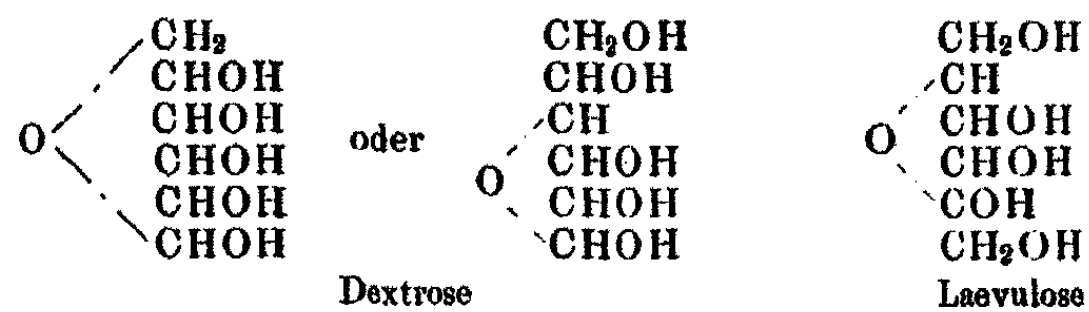
³⁾ Siehe besonders V. Meyer, diese Berichte XIII, 2244; XIV, 1850. — Zincke, diese Berichte XIII, 641. — Ann. Chem. Pharm. 216, 320.

⁴⁾ Wahrscheinlicher als V. Meyer's Erklärung würde mir Abspaltung von Kohlenstoff erscheinen.

scheint mir, dass, da die Laevulose der Dextrose bekanntlich ausserordentlich nahe steht, man auch für die Laevulose keine Ketonformel annehmen darf.

Ich möchte also Formeln mit an 2 Atome Kohlenstoff gebundenem Sauerstoff vorziehen, welche in Hinsicht der Erklärung der verschiedenen Zersetzungen der Dextrose, Laevulose u. s. w. grosse Vortheile bieten, und gegen welche man auch nicht das Argument, dass dann Dextrose und Laevulose leicht Salzsäure oder Wasser aufnehmen müssten, heranziehen kann, weil die Gegenwart der Hydroxylgruppen der Aufnahme von Halogen oder Hydroxyl entgegen wirken muss.

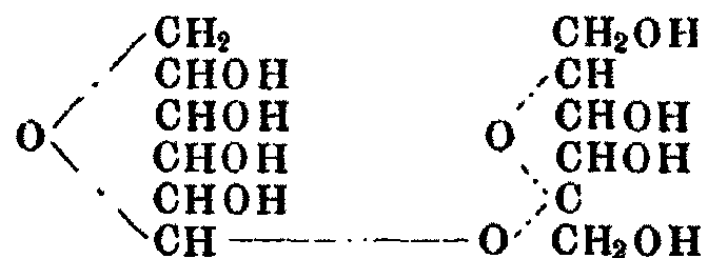
Von den Formeln



würde die erste die Bildung von Glycon-, Zucker- und Weinsäure, die zweite ebenfalls die Bildung von Milchsäure, die dritte die Bildung von Glycolsäure, Laevulinsäure, Milchsäure u. s. w., überhaupt von Derivaten mit 1 bis 5 Atomen Kohlenstoff leicht erklären.

In diesen Formeln ist also weder eine Aldehyd- noch eine Ketongruppe vorhanden, in den für Dextrose aufgestellten kann jedoch leicht Aldehydlagerung, in der Laevuloseformel ein Ketoncarbonyl entstehen, und vielleicht gelingt es V. Meyer, durch seine interessante Reaktion mit Hydroxylamin zu entscheiden, ob Keton oder Aldehydgruppen in unverändertem Zucker vorhanden sind oder nicht.

In einer analogen Formel für Rohrzucker z. B.



sind keine mit Hydroxyl und Sauerstoff zu gleicher Zeit verbundenen Kohlenstoffatome mehr vorhanden, und dies stimmt mit der Indifferenz von Rohrzucker gegen Fehling'sche Lösung und gegen kalte ammonalkalische Silberlösung. Beim Invertiren des Rohrzuckers mit Säure oder anderen Einwirkungen zerfällt dann diese Bildung und stellen sich die beiden ursprünglichen Gruppen wieder her. Beim Milchzucker und der Maltose wäre dagegen die Bindung der beiden Componenten

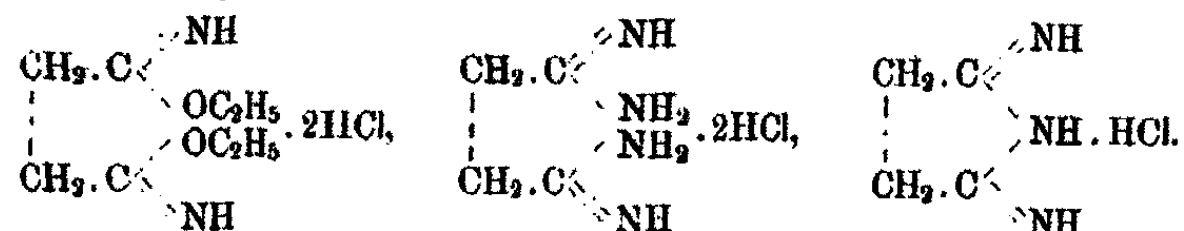
auf andere Weise erfolgt, so dass noch ein mit Sauerstoff und Hydroxyl zugleich verbundenes, leicht durch alkalische Metalllösungen oxydirbares Kohlenstoffatom vorhanden bleibt.

Ähnliche Formeln kann man für andere den Zuckerarten nahe stehende Verbindungen aufstellen, z. B. für die Glyceronsäure.

190. A. Pinner: Berichtigung.

(Eingegangen am 7. April.)

In der von mir im 3. Hefte dieses Jahrgangs der Berichte S. 352 ff. mitgetheilten Abhandlung »über die Umwandlung der Nitrile in Imide« ist ein dreimal wiederkehrender Druckfehler in Formeln von mir bei der Korrektur übersehen worden. Auf S. 361 und 362 muss es heissen:



für die Verbindungen »salzsaurer Succininimidoäther, salzsaures Succinamidin, salzsaures Succinimidin«. In der Abhandlung selbst ist

alle dreimal $\text{CH}_2 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \\ \searrow \end{array}$ statt $\text{CH}_2 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{NH} \\ \searrow \end{array}$ gedruckt worden.

191. Paul J. Meyer: Ueber die Einwirkung von Dichloressigsäure auf aromatisch substituirte Amine.

1. Mittheilung.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. DXXIV.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

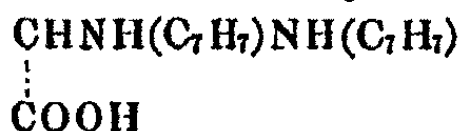
Im Anschluss an einige frühere¹⁾ Arbeiten über die Einwirkung der Monochloressigsäure auf aromatisch substituirte Amine habe ich auch das Verhalten der Dichloressigsäure auf die betreffenden Amine in Untersuchung gezogen; in analoger Weise wie bei der Monochloressigsäure Monamidoessigsäuren auftreten, konnten aus Dichloressigsäure Diamidoessigsäuren sich bilden, oder aber es konnten Imido-

¹⁾ Diese Berichte VIII, 1152 und 1158; X, 1965 und XIV, 1323.

essigsäuren entstehen, — der Versuch hat gelehrt, dass unter Umständen die Reaction in der zuerst angedeuteten Richtung verläuft.

1. Dichloressigsäure und *o*-Toluidin:

Bei den zunächst angestellten Operationen wurde eine Mischung von 1 Mol. Dichloressigsäure und 4 Mol. *o*-Toluidin auf freiem Feuer vorsichtig bis zum Eintritte der Reaction erhitzt, indessen kann auf diese Weise letztere leicht so stürmisch werden, dass sich grössere Mengen harziger, unkrystallinischer Producte bilden, deren Auftreten sich übrigens nie vollständig vermeiden lässt. Die Operationen wurden daher später auf dem Wasserbade ausgeführt. — Das in erster Linie entstandene dichloressigsäure Salz löst sich alsbald im überschüssigen Toluidin, und in der klaren, gelblich gefärbten Flüssigkeit kann Salzsäure nachgewiesen werden. Man führt fort zu erwärmen, bis die ganze Masse mit gelben Krystallen durchsetzt ist; Umrühren beschleunigt die Bildung. — Das so gewonnene, dickflüssige bis zähe Product wird darauf mit heissem Wasser ausgelaugt, durch Aufkochen mit wenig Alkohol entfärbt und in sehr viel heissem Alkohol gelöst; beim Erkalten scheiden sich schöne, schwach gelblich gefärbte, durchsichtige Nadelchen ab, die, der Analyse unterworfen, die von der Di-*o*-toluyl-amidoessigsäure (Di-*o*-toluidoessigsäure)



verlangten Zahlen lieferten.

Es ergaben:

0.2182 g Substanz 0.5644 g Kohlensäure und 0.1368 g Wasser, entsprechend 70.545 pCt. Kohlenstoff und 6.966 pCt. Wasserstoff;

0.2096 g Substanz 0.548 g Kohlensäure und 0.1328 g Wasser, entsprechend 71.305 pCt. Kohlenstoff und 7.04 pCt. Wasserstoff, und

0.2494 g Substanz bei 763 mm Barom. und 10° Temperatur ein Volumen von 21.8 ccm, entsprechend 10.51 pCt. Stickstoff.

	Berechnet	Gefunden			pCt.
	für C ₁₆ H ₁₈ N ₂ O ₃	I.	II.	III.	
C	71.111	70.545	71.305	—	
H	6.666	6.966	7.04	—	>
N	10.37	—	—	10.51	>
O	11.852	—	—	—	>

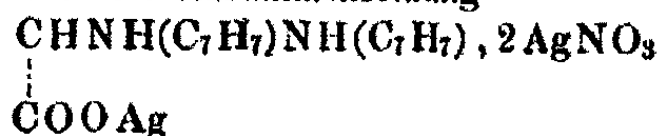
99.999.

Die Säure schmilzt bei 239—240°, ist unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Säuren und Basen, aus denen sie bei vorsichtiger Neutralisation unverändert wieder ausgefällt werden kann; mit concentrirter Natronlauge liefert sie ein dickflüssiges Oel, das auf Wasserzusatz verschwindet.

Um ihr Silbersalz darzustellen, wurde sie in wenig Ammoniak aufgenommen, das überschüssige Ammoniak entfernt und zu der wässrigen Lösung Silbernitrat hinzugefügt; das flockige Silbersalz, das sich in überschüssigem Ammoniak löst und beim Erwärmen rasch zersetzt, wurde bei Lichtabschluss unter der Luftpumpe getrocknet.

Durch die Analysen wurden gefunden:

in 0.2594 g Substanz 0.1178 g, entsprechend 45.412 pCt. Silber, und
in 0.3100 g Substanz bei 752 mm Barom. und 13° Temperatur
ein Volumen von 20.6 ccm, entsprechend 7.769 pCt. Stickstoff; ein
Silberdoppelsalz von der Zusammensetzung



beansprucht 45.18 pCt. Silber und 7.81 pCt. Stickstoff.

Dieselbe Reaction, auf Paratoluidin angewendet, hat zu vollständig abweichenden Ergebnissen geführt: durch einen secundären Process entsteht ein in schönen, goldgelben Nadeln und Blättchen krystallisirender Körper von der Zusammensetzung



ihrem Verhalten nach lässt sich diese Verbindung als ein Imesatin auffassen, welches im Kern eine additionelle Methylgruppe enthält, während in der Imidogruppe der Wasserstoff durch die Toluylgruppe ersetzt ist:

Imesatin: $\text{C}_8\text{H}_5\text{NO} \cdot \text{NH}$

neues Product: $\text{C}_8\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{NO} \cdot \text{N}(\text{C}_7\text{H}_7)$;

die Zersetzung der Verbindung hat ganz im Sinne dieser Auffassung methylirtes Isatin und methylirten Indigo geliefert. Ueber die zahlreichen auf dieser Grundlage sich aufbauenden Körper sowie über das Verhalten der Homologen und Analogen des Toluidins zur Dichloressigsäure u. s. w. behalte ich mir weitere ausführlichere Mittheilungen für später vor.

192. **C. Liebermann und F. Giesel: Ueber Chinovin und Ohionvasäure.**

[I. Abtheilung.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Die chemische Erkenntniss der in officinell oder technisch benutzten Pflanzen neben der Hauptschubstanz vorkommenden Nebenprodukte ist oft deshalb von besonderem Interesse, weil sie sich häufig zu einander wie die Haupt- und Nebenprodukte einer chemischen Reaction verhalten. Zum Beweise dessen braucht man nur z. B. die gemeinsam vorkommenden Glieder vieler Alkaloidgruppen

oder die gruppenweis auftretenden Farbstoffe gewisser Farbpflanzen in's Auge zu fassen. Thatsächlich wirkt auch wohl in beiden Fällen dieselbe Ursache, indem auch im Chemismus der Pflanze die Hauptreaktionen nicht ohne Störung durch Nebenreaktionen verlaufen, und erstgebildete Produkte weiteren sekundären Umwandlungen unterliegen.

Bei dem hohen Aufschwung, welchen die chemische Erforschung der Alkaloide in den letzten Jahren gewonnen hat, war uns aus diesen Gründen die Gelegenheit nicht unerwünscht, welche ein in der Braunschweiger Chininfabrik angehäuftes Rohmaterial darbot, das in vielen echten und unechten Chinarinden neben den Alkaloiden beobachtete Chinovin einer erneuten eingehenderen Untersuchung zu unterwerfen.

Trotz des Auftretens des Chinovins und der Chinovasäure in den Rinden der meisten wenn nicht aller China- und Cinchona-Arten und deren Varietäten¹⁾ und trotz ihres auch quantitativ nicht unbedeutenden Vorkommens (bis zu 1.6 pCt.) sind beide doch chemisch nur dürftig erforscht. Die älteren Arbeiten von Pelletier und Caventou, Winckler, Petersen und Schnedermann gehen nicht viel über die Darstellung und Analyse des Chinovins hinaus und erst den Untersuchungen von Hlasiwetz²⁾ verdanken wir einige weitere Aufschlüsse, wie die Kenntniss der Glykosidnatur des Chinovins und derjenigen seiner Spaltungsprodukte, der Chinovasäure. Auf die Erforschung von Derivaten oder von Spaltungsstücken, welche einen Schluss auf die chemische Natur und Formel dieser Verbindungen zulassen, geht keine dieser Arbeiten näher ein. Dies liegt zum Theil in der älteren Art einer nicht genügend weit gehenden Bearbeitung derartiger Gegenstände, zum Theil aber auch in der wirklichen Schwierigkeit, für diesen Zweck brauchbare Reaktionsprodukte zu erlangen. Andererseits werden die nur aus der Elementaranalyse abgeleiteten Formeln dieser Verbindungen bei dem hier in Betracht kommenden vielatomigen Bau der Moleküle fast gänzlich werthlos. Obwohl es uns durch eine Reihe neugewonnener schöner Derivate bereits gelungen ist, einen theilweisen Einblick in diese Gruppe von Verbindungen zu erlangen, halten wir doch die Aufstellung definitiver Formeln gegenwärtig noch für verfrüht. Auf diese Frage kommen wir zum Schluss der Arbeit noch zurück. Die gegenwärtige Mittheilung unserer keineswegs abgeschlossenen Resultate bezweckt hauptsächlich, bei dem voraussichtlich nur langsamen Fortschreiten der Arbeit uns deren ungestörte Fortsetzung zu sichern.

¹⁾ Ann. der Chemie, Bd. 111, 182.

²⁾ Die Literatur hierüber siehe Husemann: Pflanzenstoffe unter Chinovin etc.

Das zu unseren Versuchen benutzte Chinovin wurde aus einem werthlosen Nebenprodukt dargestellt, welches bei der Chininfabrikation abfällt, wenn man die Chinaalkaloide durch Alkoholextraktion gewinnt. Hierbei gehen ausser den Basen und deren Salzen, Chinovin-Chinin und zahlreiche andere Produkte in die alkoholische Lösung. Wenn aus dem Filtrat der Alkohol abdestillirt wird, so treten nach dem Zusatz verdünnter Mineralsäuren aus dem Rückstand nur die Basen als Salze in Wasser über, während eine in Wasser unlösliche, braune harzige Masse zurückbleibt, welche unser Rohmaterial für die Chinovingewinnung bildet.

Dasselbe wurde mit Kalkmilch bei mässiger Wärme digerirt und das Filtrat mit Salzsäure gefällt. Der nunmehr entstehende ziemlich hellgelbe Niederschlag wurde getrocknet und mit Alkohol digerirt. Ein kleiner Theil Chinovasäure bleibt hierbei als weisses Pulver ungelöst, während die Hauptmenge mit brauner Farbe in Lösung geht. Verdünnt man Letztere bis fast zur beginnenden Fällung mit Wasser, so scheiden sich nach längerem Stehen kleine, nur wenig gefärbte Kryställchen von Chinovin ab. Ein einmaliges Umkrystallisiren derselben aus verdünntem Alkohol genügt meist, es frei von Chinovasäure in Form kleiner, glitzernder weisser Schüppchen zu erhalten. Die Ausbeute an reinem Material ist nicht besonders befriedigend, (etwa 26 pCt. vom Rohprodukt), da vermittelt des amorphen Hauptprodukts ein grosser Theil krystallisirbaren Chinovins in Lösung bleibt. Von der Anwesenheit grosser Mengen des Letzteren in den Mutterlaugen überzeugt man sich leicht dadurch, dass kochende Salzsäure aus ihnen noch viel Chinovasäure abspaltet, auf welche man daher die Mutterlaugen zweckmässig verarbeitet.

In dieser Weise liess sich jedoch bei einem harzigen Rohmaterial, welches ganz wie das obige aber bei Verwendung anderer Rinden abgefallen war, kein Chinovin gewinnen. Hierbei waren statt der Cinchonarinden sogenannte Cuprearinden benutzt worden, welche von den, den Cinchonon nahe verwandten Remija-Arten abstammen. Hier war die mit Wasser verdünnte alkoholische Lösung des Harzes in keiner Weise zum Krystallisiren zu bringen, obwohl die Bildung erheblicher Mengen Chinovasäure beim Erhitzen mit Salzsäure auf die Anwesenheit grösserer Quantitäten Chinovin schliessen liess. Nach vielen vergeblichen Bemühungen durch in Alkohol schwer lösliche Salze das Chinovin zu isoliren, führte schliesslich das Ammoniaksalz zum Ziel.

Die wie oben erhaltene alkoholische Lösung wurde mit der nöthigen Menge concentrirtem Ammoniak in der Wärme versetzt, worauf nach kurzer Zeit die ganze Masse zu einem Krystallbrei von feinen Nadeln eines Ammoniaksalzes gestand. Dieselben wurden durch Abpressen von der Mutterlauge getrennt, das Ammoniak mit Essigsäure fortgenommen, in Alkohol gelöst, und nochmals mit Ammo-

niak zur Krystallisation gebracht. Nachdem die Substanz von Neuem durch Essigsäure in Freiheit gesetzt war, krystallisirte sie aus der alkoholischen bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzten Lösung in feinen, weissen Nadeln. Diese sahen zwar dem früher erhaltenen Chinovin sehr ähnlich, zeigten aber doch in der Form und Löslichkeit nicht unbedeutende Verschiedenheiten, welche unten näher besprochen werden sollen. Die weitere Untersuchung hat dann auch herausgestellt, dass die aus den Cuprearinden erhaltene Substanz zwar in der Zusammensetzung und der Spaltung zu Chinovasäure mit dem früheren Chinovin übereinstimmt, aber nicht damit identisch, sondern wohl isomer ist. Wir werden daher im Folgenden das aus den Cuprearinden gewonnene Chinovin als β -Chinovin von der aus den Cinchonarinden stammenden α -Verbindung unterscheiden. Im Uebrigen sind wir beschäftigt, verschiedene Rinden in der Richtung zu untersuchen, ob sie α - oder β -Chinovin oder beide Chinovine gleichzeitig enthalten.

Da die Verarbeitung des harzigen Rohmaterials in ziemlich grossem Massstabe stattgefunden hatte, so hatten wir, namentlich vom β -Chinovin grössere Mengen (vom α -Chinovin etwa $\frac{1}{4}$ kg, vom β -Chinovin etwa 2 kg), in reinem Zustand zur Verfügung. Es war uns daher die Möglichkeit geboten, die für die Analysen bestimmten Substanzen in weit umfassenderer Weise zu reinigen, als dies bei den früheren Bearbeitungen geschehen war. Diesem Umstand danken wir es wohl, dass wir das Chinovin, das von den meisten Autoren als eine amorphe Substanz beschrieben wird, wie zahlreiche Derivate, in krystallisiertem Zustand erhielten.

α -Chinovin. Das Chinovin stellt sich als ein weisses, sehr lockeres, leicht verstäubendes, krystallinisches Pulver dar. Es ist in kaltem Wasser ganz, in heissem fast unlöslich, löst sich aber in den kalten wässrigen Lösungen der Alkalien, des Ammoniaks, in Kalkmilch und Barytwasser auf. In Benzol, Chloroform und absolutem Aether ist es sehr schwer löslich. Leichter löst es sich in verdünntem Alkohol und wird durch geeigneten Wasserzusatz daraus in glitzernden Schüppchen gefällt. Aus stärkerem Alkohol krystallisirt es in rosettenförmig gruppirten, klaren, sehr kleinen Nadelchen. Sehr leicht löslich ist es in 98procentigem Alkohol, namentlich bei gelindem Erwärmen, 100 Th. kalten Alkohols lösen bei 15° C. mehr als 43 Th. α -Chinovins¹⁾ ohne beim Stehen etwas auszuscheiden. Beim Verdunsten des Alkohols über Schwefelsäure trocknet das Ganze schliesslich zu einer gummiartigen Masse ohne Abscheidung von Krystallen ein. Die Lösungen des α -Chinovins drehen nach rechts, der Versuch erg. b $\alpha = +56.6$. Fehling'sche Lösung reducirt es nicht; es gährt nicht

¹⁾ Ob dies schon die Grenze des Lösungsvermögens ist, wurde durch ein Vorsehen in der Anordnung des Versuchs nicht sicher entschieden.

mit Hefe. Daher ist es auch für sich sehr haltbar; es fand sich auch in einem mehr als 6 Jahre alten Rohmaterial noch unverändert vor. Verstäubendes Chinovin schmeckt sehr bitter. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich unter Kohlenoxydentwicklung mit orangegegelber Farbe. In abgblasener rauchender Salpetersäure löst es sich ohne besonders heftige Reaktion auf, führt man den Versuch in Eisessiglösung aus, so wird die Lösung schwach blau, welche Färbung auch das aus ihr durch Wasser fällbare Produkt zeigt. Die Analysen des α -Chinovins ergaben:

	I.	II.	III.	IV.	V.
C	65.15	65.26	65.29	65.75	65.92
H	8.75	8.97	8.85	8.88	8.98

Die Analysen beziehen sich auf Substanzen, welche auf verschiedene Art gereinigt waren. Das Trocknen fand bei 120° statt. Am sorgfältigsten war dies bei Probe IV und V geschehen, deren Zusammensetzung daher die massgebendste ist. Unsere Zahlen sind im Kohlenstoff um etwa 1 pCt. niedriger als die von Schnedermann¹⁾ gefundenen. Bei 160—190° zu trocknen, wie Hlasiwetz²⁾ vorschreibt, schien uns nicht rathsam, da das bei dieser Temperatur aus Glykosiden entweichende Wasser wohl schon Constitutionswasser sein könnte.

β -Chinovin. Diese Verbindung ist im Allgemeinen der vorbesprochenen sehr ähnlich, so dass die dort angegebenen Reaktionen sich auch auf das β -Chinovin beziehen. Nichtsdestoweniger fehlt es nicht an scharfen Unterschieden zwischen beiden Verbindungen. So ist die β - im Gegensatz zur α -Verbindung in absolutem Aether und in Essigäther nicht löslich. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt β -Chinovin leicht in hübschen Schuppen. Der charakteristischste Unterschied von der α -Verbindung liegt aber im Verhalten zu absolutem (39 procentigem) Alkohol. β -Chinovin ist darin auch in der Kälte sehr leicht löslich. Die Lösung findet unter Freiwerden von allerdings geringen, aber mit dem Thermometer leicht nachweisbaren, Wärmemengen statt; nach einiger Zeit beginnt dann, selbst wenn die Verdunstung des Alkohols ausgeschlossen ist, eine freiwillige Ausscheidung von Krystallen. Am auffallendsten war die Erscheinung, als einmal 100 g Chinovin in 420 g absolutem Alkohol gelöst worden waren. Am folgenden Tage hatten sich 118 g glasglänzende Krystalle ausgeschieden, welche an der Luft durch Verwitterung an Gewicht verloren, bis dasselbe nur noch 93 g betrug. In den 400 g alkoholischer Mutterlauge waren nur noch 7 g Chinovin gelöst geblieben. Das β -Chinovin fällt also aus dem absoluten Alkohol, in dem es so leicht löslich ist, fast vollständig wieder

¹⁾ Ann. der Chemie, Bd. 45, 277.

²⁾ Ebendasselbst, Bd. 79, 148.

aus; in einem genauen Versuch wurde festgestellt, dass 100 Theile Alkohol nach der freiwilligen Ausscheidung nur noch 2.7 Theile β -Chinovin gelöst halten. Den ausfallenden Gewichtsmengen nach war es klar, dass das β -Chinovin sich in Form einer Alkoholverbindung ausgeschieden haben musste. Man erhält dieselbe am schönsten, wenn man eine Lösung von β -Chinovin in etwa ihrem 25fachen Gewicht absoluten Alkohols langsam in einem tiefen Gefäss über Schwefelsäure verdunsten lässt. Die Verbindung scheidet sich in grossen, glasglänzenden, anscheinend rhombischen Prismen, welche das Pinakoïd und die Basis zeigen, ab. Leider lassen sich diese Krystalle nicht messen, da sie, aus der Flüssigkeit genommen, sofort mit erstaunlichster Schnelligkeit verwittern und porzellanartig undurchsichtig werden. Beim Erwärmen im Schmelzpunktröhrchen, namentlich wenn die obere Schicht festgestampft ist, schmelzen diese Krystalle schon bei 70—80° in ihrem Krystallalkohol, bei 120° wird, indem dann der Alkohol verdampft ist, die Substanz wieder fest, um von Neuem, wie das Chinovin selbst, gegen 235° unter Zersetzung zu schmelzen.

Zur Bestimmung des Alkoholgehalts der Krystalle, der sich qualitativ leicht nachweisen liess, wurden sie schnell zwischen Fliesspapier gepresst, etwa 10 Minuten in den Luftpumpenexsiccator gelegt und gewogen. Bei 90° verloren sie dann 23.6 pC. an Gewicht.

Das rückständige Chinovin hatte alle früher beobachteten Eigenschaften und ergab bei 130° getrocknet im Mittel:

C	66.49 pCt.
H	8.89 »

Trotz des etwas höher gefundenen C-Gehalts halten wir das β -Chinovin für ein Isomeres des α . Allerdings können aber bei diesen hohen Molekularformeln hier auch noch andere Beziehungen, z. B. Wasserabspaltung in Frage kommen.

Durch sein Verhalten zum Alkohol unterscheidet sich das β -Chinovin sehr scharf von der α -Verbindung; ja dasselbe gestattet, wenn man auch noch die verschiedene Löslichkeit beider Chinovine in Aether mit zu Hülfe nimmt, die eine Verbindung in der anderen aufzusuchen. Direkte Versuche an künstlich hergestellten Mischungen bestätigten, dass es leicht gelingt, wenige Procente α -Chinovin im β -Chinovin und umgekehrt wiederzufinden. Hierdurch gewannen wir auch die Ueberzeugung von der Reinheit unseres Ausgangsmaterials, und stellten fest, dass wenigstens bei dem von uns benutzten Verfahren die eine Rinde nur α -, die andere nur β -Chinovin geliefert hatte. Das bisher bekannte Chinovin kam mit Rücksicht auf sein Verhalten gegen Alkohol nur α -Chinovin gewesen sein.

β -Chinovin, mit concentrirter Schwefelsäure auf dem Uhrglas angerieben, giebt eine gelbe Lösung, welche an der Luft schön kirschroth wird. α -Chinovin zeigt diese Reaktion weit schwächer.

Als Verschiedenheit des β - vom α -Chinovin ist noch das spezifische Drehungsvermögens des β -Chinovins hervorzuheben. Eine 2.7procentige Lösung in absolutem Alkohol ergab nämlich $a = + 27.9$ oder gerade die Hälfte vom Drehungsvermögen der α -Verbindung.

Spaltung des α - und β -Chinovins. Die von Hlasiwetz zuerst beobachtete Spaltung in Chinovasäure und Zucker zeigt sowohl α - wie β -Chinovin. Man kann die Spaltung sowohl durch Schwefelsäure wie durch Salzsäure in alkoholischer Lösung bewerkstelligen, doch reicht eine 5 Procent Schwefelsäure haltende Lösung selbst bei mehrstündigem Erhitzen auf 100° zur vollen Zersetzung noch nicht hin. Bei der Spaltung kleinerer Mengen (10—50 g), zur Bestimmung der Ausbeute an Chinovasäure und zur Schonung der zuckerartigen Verbindung, fanden wir es am vortheilhaftesten, das Chinovin in möglichst wenig Alkohol zu lösen, und die mit Salzsäuregas gesättigte Lösung etwa 30 Stunden verschlossen stehen zu lassen. Die Zersetzung war dann vollständig; alle Chinovasäure war als schweres, weisses Krystallpulver so vollständig abgeschieden, dass die überstehende, nur wenig gefärbte Flüssigkeit mit Wasser keinen Niederschlag mehr gab.

Der grössere Theil (5 kg) der für unsere Versuche benutzten Chinovasäure wurde übrigens in einfacherer Weise so dargestellt, dass man das beim Chinovin besprochene braune, harzige Rohmaterial direkt auf Chinovasäure verarbeitete. Hierzu wurde das in Alkohol gelöste Harz mehrere Stunden auf dem Wasserbade mit viel concentrirter Salzsäure erhitzt. Die dann ausgeschiedene, schlammige Chinovasäure ist trotz der stark gefärbten Mutterlauge weiss. Sie wurde mit Alkohol, in dem sie unlöslich ist, gewaschen und dann in diesem unter Beihülfe von Ammoniak gelöst. Kocht man nun das Ammoniak fort oder setzt in der Wärme Salzsäure zu, so fällt die Chinovasäure als sandiges, rein weisses und gut filtrirbares Pulver aus. Die Ausbeute aus dem Rohmaterial ist hierbei eine sehr befriedigende; sie beträgt etwa 60 pCt. des Rohprodukts.

Unsere Untersuchung hat ergeben, dass beide Chinovine identische Spaltungsprodukte, und diese auch in fast gleichem Mengenverhältnisse liefern. Die Isomerie der Chinovine muss also wohl in einer verschiedenen Verbindung der gleichen Bestandtheile gesucht werden. Für die Chinovasäure haben wir diese Identität sehr eingehend nicht allein aus den Eigenschaften der Säure, sondern auch dadurch erweisen können, dass die gesammten, im Folgenden beschriebenen Derivate der Chinovasäure in gleicher Weise von der aus dem α - wie von der aus dem β -Chinovin dargestellten gewonnen wurden. Im Folgenden werden wir daher den Ursprung der benutzten Chinovasäure nicht weiter hervorheben.

Bei der Spaltung der Chinovine benutzten wir die Schwerlöslichkeit der Chinovasäure, um aus der ausgeschiedenen Menge der letz-

teren einen Einblick in den Verlauf der Reaktion zu erlangen. Bei mehreren im grösseren Maassstabe roh ausgeführten Versuchen erhielten wir 72—75 pCt. an Chinovasäure. Bei mit Vorsicht in kleinem Maassstabe unter Anwendung gewogener Filter angestellten Versuchen erhielten wir aus

α -Chinovin (im Mittel) 74.8 pCt. Chinovasäure
 β - " " " 77.2 " " "

Letztere Zahl ist ein wenig zu hoch, da das Trocknen bei 120° wegen Bräunung des gewogenen Filters etwas zu früh beendet werden musste.

Chinovasäure. Diese Säure ist von Hlasiwetz schon ziemlich eingehend geschildert worden. Sie stellt ein schneeweisses, aus Nadelchen bestehendes Pulver dar, das in Wasser ganz unlöslich und selbst in kochendem Alkohol und Eisessig sehr schwierig löslich ist. Grössere Mengen Chinovasäure bringt man daher am besten so in Lösung, dass man dem Alkohol etwas Ammoniak zusetzt, und nach dem Filtriren durch Zufügen von Essigsäure die Chinovasäure frei macht. In Ammoniak, den Alkalien und alkalischen Erden ist die Chinovasäure löslich, ohne sie indess ganz abzusättigen; es wird stets weit weniger Säure gelöst, als dem Alkaligehalte entspricht, auch bei grossem Ueberschuss an ungelöster Säure reagiren die Lösungen alkalisch. Das Ammoniaksalz und das Kalksalz der Chinovasäure krystallisiren aus Alkohol in Nadeln; ersteres verliert an der Luft und beim Kochen der alkoholischen Lösung sein Ammoniak. Von den Carbonaten zersetzt Chinovasäure noch die der Alkalien. Die Alkalilösungen schäumen nach Art der Seifenlösungen.

Fällt man eine alkalische Lösung der Chinovasäure mit Säuren, so scheidet sie sich so gallertartig aus, dass der Gefässinhalt erstarrt. In diesem Zustande, der offenbar ein besonderes Hydrat der Chinovasäure darstellt, ist diese Säure auffallend löslich in Aether und selbst in Alkohol; er lässt sich daher auch zum Umkrystallisiren benutzen; aus dem Aether kommt dabei die Chinovasäure in Nadeln. Beim Kochen oder längerem Stehen unter der Flüssigkeit geht die lösliche Modification in den pulverigen, unlöslichen Zustand zurück. Aether der Chinovasäure erhält man, wie aus der obigen Darstellung der Chinovasäure aus Chinovin hervorgeht, auch bei wochenlangem Stehen der mit Salzsäure gesättigten alkoholischen Lösung nicht; die Niederschläge blieben vielmehr stets in verdünnter Sodalösung leicht löslich. Einen regelmässigen Schmelzpunkt besitzt Chinovasäure nicht, bei 295° wird sie unter gleichzeitiger Entwicklung von Kohlensäure weich.

Fraktionirte Krystallisation erwies die Einheitlichkeit der Chinovasäure. Die Identität der Chinovasäure aus beiden Chinovinen zeigt sich in dem ungefähr gleich starken Drehungsvermögen der Alkalisalze

nach rechts, sowie aus den folgenden Analysen von bei 120° getrockneter Substanz:

	I.	II.	III.	IV.	V.
C	72.55	72.32	72.47	72.37	72.79
H	9.26	9.24	9.27	9.66	9.34.

(I., II. und III. aus α -, IV. und V. aus β -Chinovin bereitete Säure.)

Auch hier weichen unsere Zahlen ein wenig aber constant von den von Hlasiwetz gefundenen ab, welcher, bei 160° trocknend, im Mittel von 7 Analysen 73.60 pCt. Kohlenstoff und 9.85 pCt. Wasserstoff fand und daraus die Formel $C_{24}H_{38}O_4$ berechnete.

Salze, welche mit Sicherheit als rein bezeichnet und zur Aequivalentbestimmung der Säure hätten verwendet werden können, gelang es uns nicht aufzufinden; unter diesem Gesichtspunkte besitzen auch die von Hlasiwetz analysirten Salze der Chinovasäure keinen Werth. Der aus der Einwirkung von Jodäthyl auf alkalische Chinovasäurelösung entstehende syrupartige Aethyläther ist nach 6 Monaten strahlig erstarrt, aber noch nicht zur Analyse geeignet. Eine Acetylverbindung war durch Einwirkung mit Essigsäureanhydrid und essigsauerm Natron nicht mit Sicherheit zu erlangen; einmal erhielten wir indessen eine wohl als solche aufzufassende Verbindung, welche in Alkohol sehr leicht löslich war und in Blättchen krystallisirte. Wie Hlasiwetz schon angiebt, ist die Chinovasäure sehr beständig. Salzsäure und Jodwasserstoffsäure verändern sie bei 180° nicht, verdünnte Salpetersäure und verdünntes Alkali greifen sie wenig an. Nascirender Wasserstoff aus Natriumamalgam lässt sie in alkoholischer Lösung unverändert. Brom wirkt langsam ein, Chromsäure in Eisessig greift sie beim Kochen aber ohne allzugrosse Heftigkeit an.

Das Aufsuchen von Substitutionsprodukten führte auch dazu, die Einwirkung der rauchenden Salpetersäure auf Chinovasäure und Chinovin zu untersuchen. Beide lösen sich unter Erwärmung darin auf. Das Produkt aus Chinovasäure ist sehr beständig und krystallisirt beim Wegdestilliren eines Theils der Salpetersäure aus. Obwohl wir die entstehenden Nitroverbindungen gut krystallisirt erhalten und sie analysirt haben, wollen wir sie vorläufig übergehen, weil es noch nicht feststeht, ob sie sich von der Chinovasäure selbst oder von Spaltungsprodukten derselben ableiten.

Hier wollen wir zunächst das zweite aus der Spaltung der Chinovine neben Chinovasäure entstehende Produkt, Hlasiwetz's sogenannten Chinovinzucker ($C_6H_{12}O_4$ oder $C_{12}H_{22}O_8?$), besprechen. Zur Darstellung desselben lässt man die oben erwähnte, vor Luft und Licht geschützte, alkoholisch salzsaure Lösung des Chinovins nur so lange (etwa 24 Stunden) stehen, bis fast alle Chinovasäure abgeschieden ist.

Das Filtrat neutralisirt man genau mit starker Natronlauge und dampft sofort schnell zur Trockne. Die Salzmasse wird mit absolutem Alkohol ausgekocht, die Lösung wieder zur Trockne gebracht und noch einmal mit wenig absolutem Alkohol aufgenommen. Der Zucker befindet sich jetzt aschefrei im Alkohol, enthält aber noch ein wenig Chinovasäure, welche aus der concentrirt alkoholischen Lösung durch Aufkochen mit etwas Wasser in Flocken gefällt und abfiltrirt wird. Man muss die Operation meist mehrmals wiederholen. Zuletzt nimmt man den Chinovinzucker einige Mal mit absolutem Aether auf, worin er sich auffallenderweise löst. Arbeitet man vorsichtig, so gelingt es, den Zucker fast farblos zu erhalten; durch schliessliche Anwendung von etwas Thierkohle wird er sicher farblos. Er schmeckt süß, aber hinterher stark bitter. Im Luftpumpenexsiccator trocknet er zu einem farblosen, aber höchst hygroskopischen Glase ein. Eine Krystallisation konnten wir niemals beobachten, noch durch Hineinwerfen von Splittern anderer Zuckerarten hervorrufen. Er lässt sich bei 105° trocknen, wobei er flüssig ist und karamelartig riechende Dämpfe ausstösst. Der Zucker war aschefrei. Für die Analyse wurde er zur Vermeidung der Wasseranziehung im vorher gewogenen Platinschiffchen 5 Stunden bei 105° getrocknet und mit dem Schiffchen im verschlossenen Glasgefäss gewogen. Die Analysen beziehen sich auf Zucker von verschiedener Darstellung.

	Gefunden		Berechnet für	
			$C_6H_{12}O_4$	$C_{12}H_{22}O_8$
C	48.98	48.90	48.65	48.98 pCt.
H	8.12	8.18	8.10	7.49 »

Die Analysen weichen sehr stark von denen von Hlasiwetz ab, welcher 43.34 pCt. Kohlenstoff und 7.72 pCt. Wasserstoff fand, und daraus die Formel $C_6H_{12}O_5$ berechnete. Die Differenz kann nicht wohl durch längeres Trocknen (Hlasiwetz trocknete ebenfalls bei 100°) bedingt sein, so dass wir ein weiteres Anhydrid zu Hlasiwetz' Verbindung analysirt hätten, da Hlasiwetz noch weniger Wasserstoff fand als wir. Mannitan, wie Hlasiwetz als möglich annimmt, oder Mannid, kann der vorliegende Zucker seinem Wasserstoffgehalt nach nicht sein. Der Zucker aus α - und β -Chinovin ist identisch. Die Eigenschaften des Chinovinzuckers stimmen mit den von Hlasiwetz angegebenen, doch haben wir einige neue festgestellt. Fehling'sche Lösung reducirt der Zucker beim Erhitzen; mit Hefe gährt er, selbst nach dem Kochen mit Säure, nicht. Die Polarisationssebene dreht er nach rechts, wir fanden für Zucker aus β -Chinovin $\alpha = +78,1$. Für solchen aus α -Chinovin ergab sich, wahrscheinlich aber nur wegen nicht ganz vollkommener Reinheit des Zuckers, eine etwas höhere Zahl. Mit Salpetersäure oxydirt liefert er reichlich Oxalsäure.

Dass der Chinovazucker wirklich mit der Formel $C_6H_{12}O_4$ oder $C_{12}H_{22}O_8$ im Chinovin enthalten sei, folgt aus dem Vorstehenden nicht, da der Zucker sowohl bei den Spaltungsreaktionen invertirt als, was nach der weiter unten gegebenen Spaltungsgleichung sehr wahrscheinlich ist, dehydratisirt sein kann.

Spaltung der Chinovasäure durch trockenes Erhitzen: Brenzchinovasäure. Es ist uns geglückt, die Chinovasäure nach zwei Richtungen zu spalten. Die eine dieser Spaltungen vollzieht sich beim Erhitzen der Chinovasäure und beginnt bei gewöhnlichem Luftdruck bei ungefähr 300° . Indem die Säure schmilzt, entwickelt sie lebhaft Kohlensäure. Die Säure bräunt sich hierbei und es ist daher zur Erzielung eines guten Produkts rathsam, das Erhitzen im luftverdünnten Raum vorzunehmen, wo die Zersetzung bei niedrigerer Temperatur verläuft und schneller beendet ist. Dies geschah an der Wasserstrahlpumpe unter einem Druck von nur 10—20 mm Quecksilber. Man erhitzt mit freier Flamme nur so lange, bis die gesammte Säure eben geschmolzen ist, da sonst von hier ab neue Zersetzungen eintreten. Nach dem Erkalten bildet die Substanz eine hellgelbe, dem Geigenharz ähnliche, sehr leicht zu einem fast weissen, elektrischen Pulver zerreibliche Masse. Der Gewichtsverlust wurde mehrmals zwischen 10—11 pCt. gefunden; in zwei Versuchen wurde die Kohlensäure direkt aufgefangen und zu 8.5—8.7 pCt. der angewandten Chinovasäure bestimmt.

Durch direktes Umkrystallisiren lässt sich das in Alkohol, Aether und Eisessig sehr leicht lösliche Harz nicht rein erhalten. Schüttelt man aber die ätherische Lösung desselben mit starker Kalilauge (1 Theil Kali auf 3—4 Theile Wasser), so scheidet sich in letzterer sofort ein Kalisalz in weissen, aus Nadeln bestehenden Flocken ab. Der abgegossene Aether enthält etwas Harz, das vorher die Krystallisation verhinderte. Nachdem der Brei des Kalisalzes nochmals mit Aether ausgezogen worden, säuert man ersteren mit Salzsäure an und schüttelt von Neuem mit Aether aus, wodurch die freie Säure in den Aether übergeht. Beim langsamen Verdunsten des Letzteren bleibt dieselbe in langen, federartigen Nadeln zurück. Nochmalige Krystallisation aus Aether oder Benzol, bei dessen Verdunsten die Säure in asbestähnlichen Nadeln zurückbleibt, ergiebt die Verbindung rein. Ihre Zusammensetzung ergab sich zu:

	I.	II.	III.
C	77.28	76.97	77.54 pCt.
H	10.21	10.49	10.60 »

Aus dem harzigen Schmelzprodukt der Chinovasäure konnten wir 80 pCt. der neuen Säure rein erhalten; dies zeigt, dass die Umsetzung in der That fast glatt verläuft, und unsere Säure, da sie durch Kohlen-

säureabspaltung aus Chinovasäure entsteht, den ihr beigelegten Namen rechtfertigt.

Brenzchinovasäure schmilzt nach vorherigem Weichwerden bei etwa 216° . In kleinen Mengen ($\frac{1}{2}$ g) und bei grosser Vorsicht lässt sie sich unverändert destilliren, wie Analyse III zeigt, die von einer so behandelten Probe herrührt. Der Siedepunkt liegt über 360° . Das Destillat erstarrt glasig. Längeres Sieden verträgt die Säure nicht, sie geht dabei unter Entwicklung leuchtend brennbarer Gase allmählich in zwar wenig gefärbte aber nicht mehr erstarrende, syrupartige Destillationsprodukte über.

In Wasser ist die Säure unlöslich, sehr schwer in Petroleumäther, aber leicht löslich in kaltem Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig. Gegen letzteres Lösungsmittel verhält sie sich eigenthümlich. Die kalt bereitete Lösung scheidet nämlich nach einiger Zeit schwer lösliche, wasserklare Krystallblättchen ab, die eine Essigsäureverbindung darstellen.

Die Brenzchinovasäure ist eine Säure etwa von derselben Stärke wie Chinovasäure. Ihre Alkalilösungen schäumen seifenartig. Durch Salzsäure fällt die Säure, durch Chlorbaryum und Chlorcalcium die Erdalkalisalze flockig aus. Das Bleisalz fällt aus alkoholischer Lösung durch Bleiacetat gelatinös. Das Kalisalz lässt sich durch Fällen mit überschüssigem Alkali in Nadeln erhalten, aber nicht ohne Zersetzung auswaschen. Um wenigstens eine annähernde Metallbestimmung zu erlangen, wurde es schnell im Exsiccator auf Porzellan abgesaugt. Ein kleiner Rückstand an freiem Alkali ist aber so nicht zu vermeiden. Nachdem bei 110° in einer kohlenstofffreien Atmosphäre getrocknet worden, wurde erhalten:

K 8.34 pCt.

Aus einer verdünnten Lösung der Säure in 50 procentigem Alkohol fällt wenig Barytwasser, das Baryumsalz gallertartig aus. Dasselbe ist in Alkohol löslich und wird, nach dem Filtriren, durch Wasser in schleimigen Krystallnadeln gefällt. Bei 130° getrocknet ergab es 6.46 pCt. Baryum, wonach es ein saures Baryumsalz zu sein scheint.

Spaltung der Chinovasäure durch concentrirte Schwefelsäure. Novasäure. Fein vertheilte Chinovasäure löst sich in nitrosfreier, concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe und unter heftigem durch das Entweichen eines Gases bedingten Aufschäumen. Bei Verarbeitung grösserer Mengen darf man daher nicht die Chinovasäure mit Schwefelsäure übergiessen, sondern muss umgekehrt das Pulver unter Umrühren oder Schütteln allmählich und unter zeitweiser Kühlung in etwa sein siebenfaches Gewicht Schwefelsäure eintragen. Es empfiehlt sich die Reaktion nur so lange andauern zu lassen, bis die Gasent-

wicklung beendet ist; für 50 g Chinovasiure fordert dies etwa 20–30 Minuten Zeit. Das entweichende Gas ist reines Kohlenoxyd ohne jede Beimischung von Kohlensäure. 10 g Chinovasäure entwickeln 210 ccm Kohlenoxyd. Nach beendeter Einwirkung wird die Reaktionsmasse in kaltes Wasser gegossen und der entstehende, krümlige Niederschlag, welcher die Reaktionsprodukte enthält, auf Porzellan getrocknet. Die in Aether lösliche Masse wird durch denselben Kunstgriff wie oben die Brenzchinovasäure gereinigt; indem man die concentrirte, ätherische Lösung mit starkem Alkali schüttelt, bilden sich drei Flüssigkeitsschichten. Der Aether enthält, nachdem er von Neuem mit Alkali ausgeschüttelt worden, ein gegen Alkali indifferentes Produkt; die mittlere Schicht, welche man nochmals für sich mit Aether ausschüttelt, um sie völlig von ersterer Substanz zu befreien, besteht aus einem durch überschüssiges Kali ölig ausgeschiedenen Kalisalz, während die unterste Schicht freies Alkali neben wenig des vorigen Kalisalzes enthält.

Das ölige Kalisalz der mittleren Schicht wird in der Weise gereinigt, dass man es mehrmals hintereinander in wenig Wasser löst und mit starkem Alkali wieder abscheidet. In den alkalischen Mutterlaugen wird dadurch eine amorphe, die spätere Krystallisation der Säure hindernde Säure fortgeschafft. Endlich wird die wässrige Lösung des Kalisalzes angesäuert und mit Benzol ausgeschüttelt, welches beim Abdampfen die Säure, die wir Novasäure nennen wollen, hinterlässt. Sie krystallisirt aus Benzol in farblosen, durchscheinenden Nadeln, ebenso aus Benzin, in dem sie aber schwerlöslich ist, aus Alkohol in dickeren Krystallgruppen, und schmilzt bei 257°. Die Chinovasäure liefert bei der Spaltung etwa 20 pCt. an dieser Säure. Im Mittel mehrerer Analysen ergab diese Verbindung:

C	76.43 pCt.
H	9.16 „

Das Baryumsalz und das Bleisalz sind in Alkohol leicht löslich. Aus Alkohol krystallisirt das Baryumsalz bei geeignetem Wasserzusatz in hübschen Blättchen.

Chinochromin, ($C_{26}H_{38}O_2$?). Die bei der Verarbeitung der Reaktionsprodukte aus Chinovasäure und concentrirter Schwefelsäure erhaltene ätherische Schicht hinterlässt beim Verdunsten eine gelbe, noch harzige Krystallmasse, aus der man durch Aufkochen mit sehr wenig Alkohol ein schmieriges Produkt fortschafft. Der ungelöste Antheil wird aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, woraus er in prächtigen, gelblichen, dem Anthrachinon ähnlichen Nadeln beim Erkalten anschiesst. Letztere sind in Alkohol schwer, in kaltem Chloroform und in heissem Eisessig leicht löslich und schmelzen nach dem Erweichen gegen 252°. Die Substanz destillirt bei einiger Vorsicht

fast unzersetzt und erstarrt alsdann glasig. Die Zusammensetzung wurde

Gefunden		Berechnet
I.	II.	
81.30	82.08	81.67 pCt.
9.88	10.03	9.84 »

Den Namen Chinochromin haben wir dieser Substanz deshalb gegeben, weil dieselbe eine grosse Zahl schöner Farbenreaktionen zeigt, die hier um so erwünschter und auffallender waren, als die sämtlichen bisher beschriebenen Abkömmlinge des Chinovius farblos sind. Namentlich rufen oxydirende Reaktionen Farbenerscheinungen hervor. Setzt man z. B. zu einer Lösung von Chinochromin in Eisessig ein Körnchen festes Eisenchlorid, so färbt sie sich beim Schütteln mit Luft prächtig und dauernd übermanganroth. — Fügt man zur essigsäuren Chinochrominlösung einige Splitter Kaliumchlorat und einen Tropfen Salzsäure, so tritt ebenfalls die rothe Farbe, aber von einer höchst intensiven grünen Fluorescenz begleitet, auf, welche auch nachdem die rothe Farbe in Braun übergegangen, noch längere Zeit anhält. Wasser fällt dann einen noch nicht näher untersuchten gelben Niederschlag. — Ungemein empfindlich ist die Chloroformlösung des Chinochromins gegen geringe Mengen Bromdampf. Die Lösung färbt sich je nach den Mengen des letzteren nach einander prächtig rothviolett, dann missfarbig braun, dann schön grün und endlich wieder braun.

Diese und andere Farbenreaktionen deuten ebenso wie die Nitroverbindungen der Chinovasäure auf die Anwesenheit eines aromatischen Restes in unsern Verbindungen hin, ja sie lassen vielleicht den weiteren Schluss zu, dass das Chinochromin ein phenolartiger Körper sei. Im Hinblick auf analoge Farbenreaktionen der Alkaloide verdient ein derartiges Verhalten stickstoffreicher Begleiter jedenfalls das allergrösste Interesse, denn aus ihm lassen sich möglicherweise Zusammenhänge mit den Alkaloiden erschliessen, deren Farbenreaktionen ja keineswegs immer den stickstoffhaltigen Gruppen, sondern oft, wie z. B. beim Narkotin, der Kohlenstoffgruppierung des Moleküls angehören.

Dass die im Vorhergehenden betrachteten Verbindungen ein sehr hohes Molekulargewicht besitzen müssen, ergibt sich aus den verschiedensten Anzeichen. So liegen im Allgemeinen die Schmelzpunkte über 250° bei gleichzeitigem Eintritt von Zersetzungserscheinungen; der Siedepunkt der Brenzchinovasäure liegt über 360°. Der Metallgehalt in den Salzen ist sehr gering, die Glykoside enthalten ebenso verhältnissmässig wenig der zuckerartigen Substanz, während die Säure den ungewöhnlichen Betrag von über 75 pCt. des Glykosids erreicht. Bei

einem so hohen Atomgewicht lassen sich nun allerdings Formeln finden, welche nicht allein mit den von den Verbindungen ausgeführten Analysen, sondern auch mit den beobachteten Reaktionen in ganz befriedigendem Einklang stehen. Aber es sind stets mehrere derartige Formeln möglich, welche die Bedingungen fast gleich gut erfüllen. Die folgenden Formeln dürfen daher nicht als definitive gelten, sondern sollen hier nur bis zur Gewinnung weiterer Daten benutzt werden, um den Ueberblick über die bisherigen Resultate unserer Arbeit zu ermöglichen. Hierbei geben wir der Formel $C_{38}H_{62}O_{11}$ für das Chinovin den Vorzug, setzen aber zur Bestätigung des oben Gesagten auch noch die Berechnungen für die Formel $C_{39}H_{62}O_{11}$ bei.

Chinovin.

	Gefunden		Berechnet für	
	α (Mittel)	β (Mittel)	$C_{38}H_{62}O_{11}$	$C_{39}H_{62}O_{11}$
C	65.47	66.78	65.71	66.28 pCt.
H	8.89	8.89	8.93	8.78 »

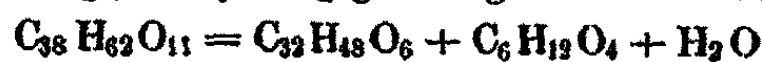
Alkoholverbindung des β -Chinovins.

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_{38}H_{62}O_{11} + 5C_2H_6O$	$C_{39}H_{62}O_{11} + 5C_2H_6O$
Alkohol	23.6	24.8	24.5 pCt.

Chinovasäure.

	Gefunden (im Mittel)	Berechnet für	
		$C_{32}H_{48}O_6$	$C_{33}H_{48}O_6$
C	72.50	72.73	73.33 pCt.
H	9.35	9.09	8.89 »

Die aus der Spaltung der Glykoside erhaltenen Mengen Chinovasäure machen folgende Spaltungsgleichung wahrscheinlich:



und entsprechend mit Chinovin von der Formel $C_{39}H_{62}O_{11}$.

	Gefunden		Berechnet für	
	α	β	C_{38}	C_{39}
Chinovasäure	74.8	77.2	76.1	76.1 pCt.

Brenzchinovasäure.

	Gefunden (im Mittel)	Berechnet für	
		$C_{31}H_{48}O_4$	$C_{32}H_{48}O_4$
C	77.26	76.86	77.42 pCt.
H	10.43	9.92	9.67 »

Brenzchinovasäure würde sich bilden gemäss der Gleichung



oder entsprechend mit Chinovasäure von der Formel $C_{33}H_{48}O_6$, und würde verlangen an Kohlensäure:

	Gefunden (im Mittel)	Berechnet für	
		C ₃₁	C ₃₃
CO ₂	8.6	8.4	8.2 pCt.

Das nicht ganz frei von überschüssigem Kali (siehe oben) erhaltene bronzechinovasäure Kali würde sich bei völliger Reinheit wohl auch mit dieser Formel in Einklang stellen

	Gefunden	Ber. für C ₃₁ H ₄₇ O ₄ K
K	8.3	7.5 pCt.

Für die aus der Chinovasäure mit concentrirter Schwefelsäure erhaltenen Produkte, die Novasäure und das Chinochromin lässt sich die Bildung gegenwärtig noch nicht ableiten, dagegen berechtigt gerade das Chinochromin mit seiner schon sehr geringen Zahl von Sauerstoffatomen zu der Hoffnung, der Aufklärung dieser Verbindungen bald näher treten zu können.

Berlin, (Technische Hochschule) und Braunschweig, (Chinin-fabrik).

193. H. Klinger: Ueber die Reduktion von Nitrotoluol und Nitrobenzol.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 13. April.)

Bereits früher¹⁾ theilte ich mit, dass bei der Einwirkung von Natriummethylat auf *p*-Nitrotoluol weder Azoxy- noch Azotoluol entsteht, sondern — neben Säuren — eine rothe, amorphe, indifferente Substanz, die auch schon von Perkin²⁾ beobachtet, aber noch nicht näher untersucht worden ist.

In diese Verbindung wird das Nitrotoluol fast vollständig verwandelt, wenn man in folgender Weise verfährt. Man löst 30 g

¹⁾ Diese Berichte XV, 866. Hr. Moltschanowsky, dessen Arbeit mir leider nur durch das Referat in diesen Berichten XVI, 81 bekannt ist, hat darin ganz recht, dass die theoretische Ausbeute an Azoxybenzol aus 60 g Nitrobenzol 48.2 g beträgt und in dieser Hinsicht ist diese Berichte XV, 866 zu corrigiren. Warum Hr. Moltschanowsky nach meinen Angaben aus Nitrobenzol nur 32 pCt. Azoxybenzol erhalten konnte, ist mir um so unerklärlicher, als er mit einem Nitrobenzol arbeitete, aus dem durch Natriumamalgam 87 pCt. Azoxybenzol gewonnen wurden — eine sehr beachtenswerthe Leistung, da selbst die theoretische Ausbeute nur 80.4 pCt. beträgt. Im übrigen habe ich nach meiner Methode aus 60 g Nitrobenzol bei oft wiederholten Versuchen nie unter 41 g Azoxybenzol erhalten.

²⁾ Diese Berichte XIII, 1875.

Natrium in 400—500 cem Methylalkohol und lässt alsdann zu dieser Lösung eine solche von 60 g *p*-Nitrotoluol in 250 cem Methylalkohol hinzuströmen. Beim Erwärmen am Rückflusskühler auf dem Wasserbade färbt sich die Mischung anfänglich purpurroth, später rothbraun und nach und nach scheiden sich aus ihr erst gelbliche, dann rothe Flocken ab. Nach 3—4tägigem Erhitzen filtrirt man unter Dekantation den Niederschlag ab und wäscht denselben mit dem durch Destillation der Filtrate gewonnenen Methylalkohol so lange aus, bis die durchgehende Flüssigkeit nur noch ganz schwach gelb gefärbt erscheint. Dann wird die rothe Verbindung andauernd mit Wasser ausgekocht, worauf sie für weitere Verarbeitung rein genug ist; für die Analyse habe ich sie noch mit Alkohol und mit Aether, zum Theil in Extraktionsapparate ausgezogen und dann bei 150° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Bei dieser Art der Reinigung musste ich es bewenden lassen, da sich die Substanz in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Toluol, Aceton, Eisessig u. s. w. nur ungemein wenig löst; von siedendem Nitrobenzol und Anilin wird sie zwar reichlicher aufgenommen und scheidet sich aus diesen Flüssigkeiten beim Erkalten in Form einer röthlichen Gallerte wieder ab; diese lässt sich jedoch nur sehr schwer auswaschen und schrumpft beim Trocknen zu einem dunkelbraunen Pulver zusammen; ich habe deshalb vorgezogen, die rothe, auf obige Weise gereinigte Substanz zu analysiren und habe die folgenden Zahlen erhalten:

	I.	II.	III.	$C_{14}H_{13}N_2O$	Berechnet für $C_{14}H_{14}N_2O$ (Azoxytoluol)		
C	74.32	74.33	74.10	74.52	74.66	74.34	75.00 pCt.
H	4.92	5.14	5.52	5.03	5.78	6.19	5.36 »
N	12.59	—	—	—	12.44	12.39	12.50 »

Diese Verbindung besteht im trockenen Zustande aus einem lebhaft ziegelrothen Pulver, welches beim Reiben Metallglanz annimmt und elektrisch wird; beim Erhitzen zersetzt sie sich unter Verkohlungs- und Entwicklung gelbrother Dämpfe; ihre Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist anfangs intensiv blau gefärbt und wird allmählich röthlich braun; mit concentrirter Salpetersäure und mit Brom entstehen gelbe, amorphe Nitro- und Bromverbindungen, die noch nicht näher untersucht sind.

Gegen concentrirte Salzsäure verhält sich die rothe Verbindung ganz ähnlich wie das von Barsilowsky¹⁾ durch Oxydation von *p*-Toluidin mit Ferridcyankalium dargestellte Tolydehydro-*p*-azotoluol $C_{14}H_{13}N_2$; sie färbt sich sofort schwarz und giebt selbst bei längerem Erwärmen mit der Säure an diese nur sehr wenig Substanz ab, die

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 207, 102, 118.

zum Theil aus einem amorphen, rothbraunen, nicht basischen, zum Theil aus einem basischen, gleichfalls amorphen Körper besteht; der schwarze Rückstand nimmt beim Auswaschen mit heissem Wasser wieder eine rothe Farbe an und zeigt nach dem Trocknen fast dasselbe Gewicht wie früher.

Aus den Analysen dieser Substanz geht meiner Ansicht nach mit grosser Wahrscheinlichkeit hervor, dass dieselbe durch Condensation von Azoxytoluol unter Verlust von Wasserstoff entstanden ist; dieser letztere erklärt sich so, dass der Sauerstoff der Nitrogruppe im Nitrotoluol nicht nur die Methylgruppe des Natriummethylats, sondern auch den Wasserstoff des Nitrotoluols selbst oxydirt, wofür auch das schon oben erwähnte Auftreten fester Säuren (neben Ameisensäure) bei der Reduktion von Nitrotoluol spricht; eine derselben werde ich weiter unten beschreiben.

Ich vermuthete daher, dass die rothe Verbindung ein Tolylen-azoxytolyl ($C_7H_6-N_2O-C_7H_7$)_n oder etwas Aehnliches sei und in der That spaltet sich bei der Reduktion die in Rede stehende Substanz in *p*-Toluidin und eine Base von der Formel $(C_7H_6 \cdot NH_2)_n$.

Wenn die neue Verbindung nicht getrocknet worden ist, so wird sie durch Zinn und Salzsäure ziemlich leicht reducirt; es geht z. B. die aus 60 g Nitrotoluol gewonnene Menge nach 3—4tägigem Erwärmen bis auf einen sehr geringen kohligen Rückstand in Lösung. Diese letztere, von gelber oder gelbrother Farbe, filtrirt man heiss und versetzt sie mit rauchender Salzsäure, wobei sich das Zinndoppelsalz der neuen Base als gelblichweisser Niederschlag abscheidet, während die Hauptmenge des Toluidinsalzes in Lösung bleibt. Nach dem Waschen mit concentrirter Salzsäure löst man die Zinnverbindung in heissem Wasser, zersetzt sie mit Schwefelwasserstoff und füllt aus der so gewonnenen zwiebelrothen Lösung des salzsauren Salzes dieses durch rauchende Salzsäure als weisses Krystallmehl aus. In der stark sauren Lösung ist neben Toluidin in geringer Menge noch eine andere Base enthalten, die bis jetzt nicht näher untersucht worden ist.

Die aus dem salzsauren Salz durch Ammoniak abgeschiedene Base krystallisirt aus Alkohol in glänzenden gelben Blättchen oder Nadeln, welche bei 227—228° zu einer rothen Flüssigkeit schmelzen. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt die Base in glänzenden Blättchen und scheint auch zum Theil unzersetzt zu destilliren. Ihre Zusammensetzung ist $(C_7H_8N)_n$.

	Gefunden	Berechnet für C_7H_8N
C	79.38	79.22 pCt.
H	7.59	7.54 »
N	13.60	13.24 »

Diese Base krystallisirt aus heissem Wasser, in dem sie sich nur schwer löst, in glänzenden Flittern, die sich beim Trocknen schnell bräunlich färben; in Methylalkohol löst sie sich ziemlich leicht, in Schwefelkohlenstoff und in Benzol nur schwierig; aus letzterem krystallisirt sie in gelben Prismen, welche sehr schnell an der Luft verwittern. Durch Eisenchlorid wird die trockene Base sofort grünlichschwarz gefärbt; in ihrer alkoholischen Lösung ruft Eisenchlorid vorübergehend eine blaugrüne Färbung hervor.

Die Salze dieses Tolaylenamins, wie die Base einstweilen genannt werden mag, sind zum grössten Theil schwer löslich, das salzsaure Salz $C_7H_8N \cdot HCl$ oder wahrscheinlich $C_{14}H_{16}N_2 \cdot 2HCl$ krystallisirt aus verdünnter Salzsäure in glänzenden gelben Nadeln oder gelben, braun fluorescirenden Tafeln, welche am Licht ihren Glanz verlieren, vielleicht unter partieller Dissociation. Auch durch Wasser wird das Salz theilweise dissociirt.

	Gefunden	Berechnet
Cl	24.86	24.86 pCt.

Bei 100—110° verliert das Salz nichts an Gewicht; es zersetzt sich gegen 234°.

Das Chloroplatinat, $C_{14}H_{16}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$, scheidet sich entweder in gelblichen Nadeln oder als braunrother Niederschlag ab; der letztere besteht aus Oeltröpfchen, die sich, wie man durch das Mikroskop beobachten kann, nach und nach in gelbe Prismen verwandeln. Das bei 100—110° getrocknete Salz ist ein sammtglänzendes, rothbraunes Pulver.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	
Pt	31.69	31.60	31.32	31.80
				31.60 pCt.

Das Sulfat der Base, mikroskopische, gekrümmte und verzweigte Nadeln, ist in Wasser und Säuren sehr schwer löslich; das Phosphat und Oxalat sind weisse Niederschläge, die sich in verdünnter Salzsäure, nicht aber in Essigsäure lösen.

Eine verdünnte, schwach salzsaure Lösung der Base zeigt folgende Reaktionen: mit Arsensäure: schillernder Niederschlag; mit Phosphormolybdänsäure; erst violetter, dann grünlicher, missfarbener Niederschlag; mit Ferrocyankalium: weissgelber; mit Ferridcyankalium: grünbrauner Niederschlag; Kaliumchromat erzeugt eine grünbraune, Dichromat eine rothbraune Fällung.

Das Zinnchlorürdoppelsalz krystallisirt aus verdünnter Salzsäure in schiefwinkligen Tafeln; die Verbindungen des salzsauren Salzes mit Zinkchlorid und mit Quecksilberchlorid scheiden sich allmählich in langen, röthlichen Nadeln aus, die sich beim Waschen

mit Wasser sofort citronengelb und dann, nach dem Trocknen und am Licht, oberflächlich graugelb färben.

Beim Erhitzen der Base mit Essigsäureanhydrid entsteht eine Acetylverbindung $C_{14}H_{14}N_2(C_2H_3O)_2$, welche aus Alkohol in perlmutterglänzenden, schwach bräunlichen Blättchen krystallisiert. Sie beginnt bei 212° unter Zersetzung zu schmelzen; bei 216° ist sie geschmolzen.

	Gefunden	Berechnet
C	72.73	72.97 pCt.
H	6.85	6.76 >

Das Toluylenamin liefert beim Behandeln mit Quecksilberchlorid, mit Bleisuperoxyd und Salpetersäure, mit alkoholischem Chloranil keine Farbstoffe und ist also nicht, was seiner Zusammensetzung und Entstehungsweise nach wohl möglich war, ein methyliertes Leukanilin.

Mit einer der bis jetzt bekannten Verbindungen, $C_{14}H_{16}N_2$, von denen hier nur die zum *p*-Toluidin in Beziehung stehenden erwähnt werden sollen¹⁾, ist die Base nicht identisch.

Da dieses Toluylenamin aus einem Toluylenazoxytolyl $(C_7H_6---N_2O---C_7H_7)_n$ entstanden ist, so war die Möglichkeit, dass in ihm ein neues Tolidin vorliege, nicht ausgeschlossen. Nun liefert aber, wie ich gefunden habe, die rothe Substanz bei der Destillation mit Natronkalk neben *p*-Toluidin auch das Toluylenamin und hiernach ist es wohl sehr wahrscheinlich, dass das Radikal $C_{14}H_{12}$ dieses letzteren in der Azoxyverbindung bereits enthalten sei.

Da nun ferner die schon mehrfach erwähnte Entstehung von Säuren bei der Reduktion von Nitrotoluol²⁾ eine Beteiligung der Methylgruppe des letztern an der Reaktion beweist, so glaube ich, dass die in Frage stehende Base ein Diamido-phenyltolylmethan $C H_2 \begin{matrix} \diagup C_6H_4---NH_2 \\ \diagdown C_6H_3(CH_3)---NH_2 \end{matrix}$ ist. Mit der experimentellen Prüfung dieser Ansicht bin ich noch beschäftigt.

Wenn Natriumäthylat auf nitrotoluolhaltiges Nitrobenzol längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur einwirkt, so bildet sich eine Tolylo-azo-phenylcarbonsäure, $C_7H_7---N_2---C_6H_4---COOH$, welche

¹⁾ *p*-Diamidodibenzyl (Schmelzp. 132°) von Stelling und Fittig, Ann. Chem. Pharm. 137, 260; Tolidin (Schmelzp. 103°) von Melms, diese Berichte III, 554, und Goldschmidt, diese Berichte XI, 1626; Tolidin (Schmelzp. 129°) von Petriew (Zeitschr. f. Chem. 1870, 265); Diamido-*p*-benzyltoluol von Zincke, diese Berichte V, 683. Vergl. auch Barsilowsky, Ann. Chem. Pharm. 207, 108.

²⁾ Dieselben entstehen auch beim Erhitzen von Nitrotoluol mit wässrigem Alkali auf $160-180^\circ$; bei Anwendung von *o*-Nitrotoluol wird hierbei Ammoniak entwickelt.

durch Säuren aus den gelben Lösungen ihrer Alkalisalze als fleischfarbener Niederschlag abgeschieden wird. Dieselbe ist in Alkohol, Eisessig und Benzol ziemlich leicht löslich und setzt sich aus diesen Lösungen in weissgelben Flocken wieder ab. Sie sintert bei 230° zusammen und schmilzt bei 237°; bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt sie fast unzersetzt in glänzenden rothgelben Flittern, welche gleichfalls bei 237° schmelzen. Die Lösung ihres Ammoniaksalzes giebt mit Baryt-, Blei-, Eisenoxyd- und Silbersalzen bräunlichgelbe Niederschläge; die Zusammensetzung des bei 100—110° getrockneten Silber-
salzes ist $C_7H_7 \cdots N_2 \cdots C_6H_4 \cdots CO_2 Ag$.

	Gefunden		Berechnet
Ag	31.18	31.32	31.12 pCt.

Schliesslich sei es erlaubt noch eines Versuches zu erwähnen, der mit dem Vorhergehenden insofern im Zusammenhang steht, als auch er einen Beitrag zur Kenntniss der Reduktion der Nitrogruppe liefert.

Meines Wissens liegen Angaben über die Einwirkung substituirtten Schwefelwasserstoffs auf Nitroverbindungen noch nicht vor. Es hat sich nun gezeigt, dass Nitrobenzol (1 Theil) und Schwefeläthyl (3 Theile) bei 6—8stündigem Erhitzen auf 160—180° unter Bildung von Schwefelwasserstoff und von Basen aufeinander reagiren, welche letztere von 198 bis über 240° sieden. Die Platinsalze der bei 198—208° und der von 210—215° siedenden Fraktionen geben die folgenden Zahlen:

	198—208°	210—215°	$(C_6H_5NHC_2H_5)_2PtCl_6H_2$	$[C_6H_5N(C_2H_5)_2]_2PtCl_6H_2$	
Pt	29.74	27.46	27.98	30.15	27.77 pCt.

Ich gedenke diese Versuche fortzusetzen.

Referate.

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ueber die Dissociation des Bromphosphoniums von F. Isambert (*Compt. rend.* 96, 643). Verfasser hat die Dampfspannung des Bromphosphoniums in derselben Weise untersucht, wie früher diejenige des Ammoniumsulfhydrats (*diese Berichte* XIV, 1192) und dabei ganz analoge Resultate gefunden. Die Spannung im leeren Raume beträgt z. B. bei 7.6° 118.6 mm, bei 19.8° 266.8 mm. Wenn einer der Bestandtheile des Dampfes (HBr oder PH₃) im Ueberschuss hinzugefügt wird, so vermindert sich die Spannung. Der Gesamtdruck beträgt $P = \sqrt{p^2 + h^2}$, wenn p die Spannung ohne Ueberschuss bei derselben Temperatur und h der Druck des überschüssigen Bestandtheils ist. (Vergl. *diese Berichte* XIV, 1242). Horstmann.

Ueber die Chlorsulfonsäure (chlorhydrate sulfurique) von J. Ogier (*Compt. rend.* 96, 646). Chlorsulfonsäure wurde aus Schwefeltrioxyd und Chlorwasserstoff dargestellt. Das Präparat siedete unter 755 mm bei 150.5 — 151. Bei der Zersetzung durch Wasser entwickelten sich 40.3 Cal. für SO₃HCl. Die specifische Wärme zwischen 15 und 18° giebt Verfasser zu 0.282, die Verdampfungswärme zu 12.8 Cal. an. Der Wärmewerth für die Vereinigung der gasförmigen Bestandtheile würde demnach etwa 13.4 Cal. betragen. Die Dampfdichte fand Verfasser bei 180° und 216° zwischen 2.35 und 2.46. Bei vollständiger Zersetzung in SO₃ und HCl müsste sich 2.02 ergeben.

Die Chlorsulfonsäure entsteht aus Pyrosulfurylchlorid durch Wasseraufnahme (unter Entwicklung von ca. 27 Cal.); durch wasserentziehende Mittel (Phosphorpentoxyd) wird aber aus Chlorsulfonsäure wieder Pyrosulfurylchlorid. (Vergl. G. Billitz und K. Heumann, *diese Berichte* XVI, 483). Horstmann.

Ueber das Pyrosulfurylchlorid von J. Ogier (*Compt. rend.* 96, 648). Verfasser verwarft sich nochmals (vergl. *diese Berichte* XVI, 220) gegen die Ansicht Konowalow's, dass das Pyrosulfurylchlorid, dessen Dampfdichte er gemessen, mit Chlorsulfonsäure verunreinigt gewesen

sei. Er stellt die thermischen Eigenschaften der beiden Verbindungen zusammen, welche die Möglichkeit einer solchen Verwechslung unwahrscheinlich machen sollen. Er wiederholt auch die Dampfdichtebestimmung, mit demselben Resultat wie früher. (Die Versuche von K. Heumann und P. Köchlin, *diese Berichte* XVI, 479, haben inzwischen dargethan, dass Pyrosulfurylchlorid keine konstante Dampfdichte zeigt).

Horstmann.

Bildungswärme der Glycolate im festen Zustand von de Forcrand (*Compt. rend.* 96, 649). Verfasser hat die Lösungswärme und Neutralisationswärme einiger Salze der Glycolsäure gemessen. Die erhaltenen Zahlen hier anzuführen, hat kein Interesse.

Horstmann.

Thermochemische Untersuchungen von Eilhard Wiedemann (*Ann. Chem. Pharm.*, N. F., 18, 608). Theoretische Betrachtungen über die spezifische Wärme von Salzlösungen.

Horstmann.

Ueber die Lösungswärme gemischter Salze und über die Regel der Maximalarbeit von Chruschtschow (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1883, [1], 65). In vorliegender Arbeit macht Verfasser, in Anbetracht einiger Unbestimmtheit, die seiner Ansicht nach in der letzten Zeit bei Erläuterungen und der Anwendung des Prinzips der Maximalarbeit zu bemerken ist, einige dieses Prinzip betreffende Bemerkungen und führt folgende kalorimetrische Versuche an, die er nach Rüdorff und Winkelmann ausführte, um aus der beim Lösen von Salzgemengen absorbirten Wärmemenge einen Schluss über den Charakter des zuletzt in der Lösung eintretenden Gleichgewichts ziehen zu können. Es wurden zu dem Zwecke unter Anwendung eines offenen Platinkalorimeters je 10 g der trocknen Salzgemische $2 \text{KCl} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und $2 \text{NH}_4\text{Cl} + \text{K}_2\text{SO}_4$ in 500 ccm Wasser gelöst. Gleichzeitig wurde auch die Lösungswärme der einzelnen Bestandtheile der Salzgemische bestimmt. Auf diese Weise wurde gefunden:

die Lösungswärme des Systems $2 \text{KCl} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = -12.76 \text{ Cal.}$
 » » » » $2 \text{NH}_4\text{Cl} + \text{K}_2\text{SO}_4 = -15.51 \text{ »}$

Aus den schon benutzten Lösungen wurden die Salzgemenge entweder durch Eindampfen (I) oder durch Verdunsten unter der Luftpumpe (II) wieder ausgeschieden und zu nochmaligen Bestimmungen benutzt, wobei man erhielt:

I bei 12° II bei 17°

beim Lösen des Gemisches $2 \text{KCl} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = -13.70$ und -12.95 Cal.
 » » » » $2 \text{NH}_4\text{Cl} + \text{K}_2\text{SO}_4 = -13.94 \text{ » } -13.20 \text{ »}$

Nimmt man an, dass in der Lösung 4 Salze vorhanden sind, so erhält man für das erste System $= -13.65 \text{ Cal.}$; für das zweite

= -13.92 Cal. Es ist also der Schluss zulässig, dass in Lösungen von Salzmengen die Ammonsalze enthalten, keines von den ursprünglich angewandten Systemen mehr vorhanden ist. Ein ganz anderes Bild bieten die Salze, die sich beim Lösen nicht zersetzen. Die Summe der Lösungswärmen folgender einzelner Salze z. B. beträgt:
 $K_2SO_4 + 2NaCl = -8.27 \text{ Cal.}$ } bei $KCl + NaNO_3 = -9.22 \text{ Cal.}$ } bei
 $Na_2SO_4 + 2KCl = -7.60$ » } $22^\circ NaCl + KNO_3 = -9.43$ » } 19° .

Während für die Lösungswärmen der Gemische gefunden wurde:
 $K_2SO_4 + 2NaCl = 8.33$ } bei 22° $KCl + NaNO_3 = -9.41$ } bei 19° .
 $Na_2SO_4 + 2KCl = 8.30$ } $NaCl + KNO_3 = -9.43$ }

Wenn also keine Dissociation stattfindet, so befinden sich in der Lösung nicht 4, sondern nur 2 Salze. Der eben angeführte Weg lässt sich auch zur Beurtheilung des Zustandes geschmolzener Salze benutzen. Chruschtschow bereitete (wie es aus den Versuchen von Ostwald bekannt ist) Gemische trockner Salze in äquivalenten Mengen und bestimmte die Lösungswärme derselben vor und nach dem Schmelzen. Das nur gemischte System $BaCl_2 + K_2SO_4$ gab bei $19^\circ = +0.99 \text{ Cal.}$, das System $BaCl_2 + Na_2SO_4$ gab bei $20^\circ = +6.80 \text{ Cal.}$, während die Lösungswärme nach dem Schmelzen für ersteres = -8.60 und für letzteres = -1.90 Cal. ergab. Die Lösungswärme von 2 KCl beträgt = -8.60, und die von 2 NaCl = -1.95 Cal. Aus diesen Versuchen schliesst Chruschtschow, dass flüssige Salze, wenn kein Lösungsmittel vorhanden ist, nur ein System von 2 Salzen bilden.

Jaweln.

Ueber die specifische Wärme und die latente Verdampfungswärme einiger fraktionirter Destillationsprodukte der Naphta von E. Kuklin (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1883 (1), 106). Da bis jetzt noch gar keine Angaben über die specifische Wärme und die latente Verdampfungswärme der Destillationsprodukte der Naphta vorliegen, wurden dieselben an folgenden zwei Kohlenwasserstoffen ausgeführt, die als Produkte der ersten Fraktionirung der Naphta von Baku erhalten worden waren und von denen der eine mit dem specifischen Gewicht 0.7435 (20°) zwischen $91-95^\circ$ siedete, während der andere einen Siedepunkt von $109-112^\circ$ und das specifische Gewicht 0.753 (22°) zeigte. Die ersten Bestimmungen wurden nach Berthelot mit Hülfe seines in seiner Thermochemie beschriebenen Calorimeters ausgeführt. Als Mittel aus 8 Versuchen wurde auf diesem Wege für die specifische Wärme des ersten Kohlenwasserstoffes 0.508 gefunden, während die grössten Abweichungen + 0.051 und - 0.033 betragen; für die des zweiten = 0.520 mit Abweichungen von + 0.066 bis - 0.036. Die latente Verdampfungswärme betrug 79.6 und 72.0 Cal. mit Abweichungen vom Mittel bis zu 2.4 und - 4.1, resp. + 1 bis - 0.9. Bei den Bestimmungen der specifischen Wärme nach

der Erkaltungsmethode wurde nach den schon von Regnault beschriebenen Vorschriften (*Ann. chim. et phys.* 1843, IX, 327), jedoch mit mehreren Abänderungen, verfahren. Benutzt wurden zu diesen Bestimmungen Naphtadestillationsprodukte von folgenden Siedetemperaturen und Dichten: I. Sdp. = 100—105°, Dichte = 0.7524. II. Sdp. = 165—170°, Dichte = 0.8045. III. Sdp. = 170—175°, Dichte = 0.8089. IV. Sdp. = 235—240°, Dichte = 0.8432. V. Dichte = 0.869 bei 19.5°. VI. Ein Schmieröl, Dichte = 0.9095 (20°). Folgende kleine Tabelle zeigt die als Mittel aus mehreren Beobachtungen für diese 6 Produkte gefundenen spezifischen Wärmen:

Temperatur	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
40—35°	0.505	0.501	0.488	0.465	0.479	0.571
35—30°	0.490	0.489	0.480	0.463	0.475	0.566
30—25°	0.475	0.481	0.469	0.460	0.471	0.559
25—20°	0.469	0.474	0.459	0.459	0.463	0.550
20—15°	0.459	0.469	0.457	0.449	0.452	0.550
40—15°	0.479	0.483	0.470	0.459	0.468	0.559.

Die Berechnungen waren nach der Formel $\frac{A + pc}{A + p'c'} = \frac{t}{t'}$ ausgeführt worden, in der A eine constante, durch Bestimmungen der spezifischen Wärme von Wasser und Benzol gefundene Grösse, bezeichnet.

Jaweln.

Ueber das Lichtbrechungsvermögen organischer Verbindungen in Lösungen von J. Kanonnikow (Vorl. Mitth. *J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1883 (1), 112). Verfasser findet, dass unter Zugrundelegung der Formel von Biot das spezifische resp. molekulare Lichtbrechungsvermögen einer Substanz ganz genau aus dem spezifischen Lichtbrechungsvermögen der Lösung desselben berechnet werden kann. So z. B. fand er für Lösungen von Rohrzucker:

Versuche	Procentgehalt	$\frac{n_{\alpha} - 1}{d}$	$P \frac{n_{\alpha} - 1}{d}$
1.	8.70	0.3509	120.00
2.	11.48	0.3541	120.17
3.	15.00	0.3500	119.70
4.	20.30	0.3493	119.40

Für Chinasäure Lösungen:

1.	17.95	0.3532	67.81
2.	9.98	0.3537	67.91

Während nach der Berechnung aus der Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$, $R_{n\alpha} = 119.4$ und aus $C_7H_{12}O_6 = 68.00$ ist. Dieselben Resultate erhielt Kanonnikow für Lösungen von Dulcit, Erythrit, Quercit, Oxalsäure, Kampfersäure, Kampfer, Chlorhydrat und anderen Verbindungen.

Jaweln.

Untersuchungen über die Vertheilung der Säuren und der Basen in Lösungen durch die Methode des Gefrierenlassens des Lösungsmittels von F. M. Raoult (*Compt. rend.* 96, 560). Verfasser benutzt die Erniedrigung des Gefrierpunkts von Wasser, welches irgend welche Stoffe gelöst enthält, um zu untersuchen, in welcher Weise eine Base sich auf zwei Säuren, oder eine Säure sich auf zwei Basen vertheilt. Wenn z. B. zu einer verdünnten Lösung von Natriumacetat die äquivalente Menge Säure hinzugefügt wird, so werden in der Lösung vorhanden sein $x \text{ NaCl} + x \text{ C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ und $(1-x) \text{ NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 + (1-x) \text{ HCl}$. Nun aber beträgt die Erniedrigung des Gefrierpunkts einer Lösung von

1 Aeq. = 58.5 g NaCl . . in 2 L Wasser	— 1.748°
1 » = 60 g C ₂ H ₄ O ₂ . in 2 L »	— 0.952°
1 » = 82 g NaC ₂ H ₃ O ₂ in 2 L »	— 1.580°
1 » = 36.5 g HCl . . . in 2 L »	— 1.956°
1 » NaC ₂ H ₃ O ₂ u. 1 Aeq. HCl in 2 L Wasser	2.742°.

Die Gleichung $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 + \text{HCl} = x(\text{NaCl} + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2) + (1-x)(\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 + \text{HCl})$ lautet demnach in Zahlen 2.742 = $x(1.748 + 0.952) + (1-x)(1.580 + 1.956)$, folglich $x = 0.95$, oder mit anderen Worten: Auf Zusatz der äquivalenten Menge Salzsäure zu Natriumacetatlösung setzen sich 95 pCt um, nur 5 pCt. des Natriumacetats und 5 pCt. der Salzsäure bleiben nebeneinander. Herr Raoult glaubt daraus ableiten zu dürfen, dass sämtliches Natriumacetat durch die Salzsäure zersetzt wird, und damit einen Beweis zu liefern für die Richtigkeit der Hypothese von Berthelot. Ohne Zahlenangabe wird ferner als sich völlig umsetzend angeführt: Salzsäure und Cyankalium, Salpetersäure und neutrales Natriumtartrat, Natriumhydrat und Salmiak, Natriumhydrat und salzsaures Trimethylamin, dagegen nur partiell (zu $\frac{1}{2}$) sich umsetzend: Schwefelsäure und Kupferchlorid; selbstverständlich sind die Stoffe stets in äquivalenten Mengen in der Lösung vorhanden.

Plüner.

Ueber die Dampfspannung der Sulphydrate des Aethylamins und des Diäthylamins von Isambert (*Compt. rend.* 96, 708). In Fortsetzung seiner Studien über die Tension dissociirbarer Verbindungen beim Vorhandensein eines Ueberschusses eines der beiden Bestandtheile hat Verfasser die Sulphydrate des Diäthylamins und des Aethylamins nach dieser Richtung hin untersucht. Leitet man Schwefelwasserstoff in Diäthylamin, so scheidet sich sofort weisses krystallinisches Sulphydrat ab. Die Tension des reinen Sulphydrats beträgt bei 10° 150 mm, die des Diäthylamins 120 mm. Wird nun der Versuch in der Barometerröhre ausgeführt, so bleibt die Tension 120 mm, so lange noch flüssiges Diäthylamin vorhanden ist. Ganz anders ist das Resultat beim Aethylamin. Beim Einleiten von Schwefelwasser-

stoff wird dieser absorbirt, ohne dass Krystalle sich ausscheiden, zugleich vermindert sich die Tension des Aethylamins, die bei 13° 615 mm beträgt, schnell, um schliesslich fast bis zur Tension des Sulphydrats (bei 13° 48 mm) zu sinken.

Pinner.

Ueber die Volumänderung bei der Mischung von Salzlösungen von W. W. J. Nicol (*Journ. Chem. Soc.*, 1883, 135—140). Verfasser unternahm sehr genaue Bestimmungen der Volumänderungen, welche bei der Mischung von Salzlösungen eintreten. Aus seinen Versuchen, bei welchen er die Lösungen von Chlorkalium und Chlornatrium, Kaliumnitrat und Chlornatrium, Natriumnitrat und Chlorkalium, sowie der Sulfate von Kupfer und Kali mischte, zieht er den Schluss: 1) dass, wenn zwei Salzlösungen, welche doppelter Zersetzung unfähig sind, gemischt werden, eine Volumänderung stattfindet, bedingt durch die verschiedene Affinität der beiden Salze zu Wasser; 2) dass doppelte Zersetzung in Lösung stattfindet und dass die Volumänderung dafür Anzeichen und Maass ist.

Schertel.

Neuer und verbesserter Apparat zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes von W. W. Nicol (*Chem. News* 47, 85). Eine Modifikation des von H. Sprengel (*Zeitschr. anal. Chem.* 18, 162) beschriebenen Apparates zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Flüssigkeiten und die Anpassung desselben zur Ermittlung des Volumgewichtes fester Körper bildet den Gegenstand der Abhandlung, zu deren Verständniss die dem Originale beigegebene Zeichnung nothwendig ist.

Schertel.

Ein modificirter Liebig'scher Kühler von W. A. Shenstone (*Journ. Chem. Soc.* 1883, 123—125). Die Abänderung bewirkt, dass der Kühler ohne Veränderung der Stellung oder Verbindung sowohl als Rückflusskühler, als auch zur Destillation verwendet werden kann. Es muss jedoch auf die dem Originale beigegebene Zeichnung verwiesen werden.

Schertel.

Ueber die Einwirkung des Chlors auf gewisse Metalle von Richard Cowper (*Journ. Chem. Soc.* 1883, 153—155). Wanklyn hat beobachtet, dass trockenes Chlor auf metallisches Natrium, selbst wenn dieses über den Schmelzpunkt erhitzt ist, nicht einzuwirken vermöge. Verfasser fand, dass Chlor, welches eine Reihe von Chlorcalciumröhren durchstrichen hatte, auch Rauschgold — bei mehrmonatlicher Berührung im geschlossenen Rohre — Zink in Blattform und Magnesiumdraht nicht angreife. Wismuth wird nur oberflächlich, Blattsilber sehr langsam in Chlorid umgewandelt; dagegen verbrennen Zinnfolie, gepulvertes Antimon und Arsen unter Feuererscheinung. Quecksilber verhält sich gegen trockenes Chlor ebenso wie gegen feuchtes. Kalium bedeckt sich im Strome des kalten getrockneten Chlorgases mit einem Ueberzuge von purpurfarbigem Subchlorid; weit über den

Schmelzpunkt erhitzt, beginnt es zu brennen. (Vergleiche auch: Merz und Weith, *diess Berichte* VI, 1518.) Schertel.

Ueber das Absorptionsspectrum einer Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff von Abney und Festing (*Chem. News* 47, 63). Schertel.

Ueber das Volumgewicht der höchst concentrirten Schwefelsäuren von G. Lunge und P. Naef (*Chem. Industrie* 1883, 37—42). Die über diesen Gegenstand erschienenen neueren Arbeiten von F. Kohlrausch (*Pogg. Ann., Ergänzungsband* 8, 675), W. Kohlrausch (*Pogg. Ann., N. F.*, 17, 69, *diess Berichte* XV, 2351), Schertel (*diess Berichte* XV, 2734) und Cl. Winkler (*Maassanalyse*, Freiberg 1882, 93) haben gut übereinstimmende Werthe nicht ergeben, weshalb die Verfasser eine neue Bestimmungsreihe unter sorgfältigster Beobachtung aller Cautelen ausgeführt haben. Das Maximum der Dichtigkeit wurde bei einem Gehalte von 97.7 pCt. H_2SO_4 — dieses in Uebereinstimmung mit F. und W. Kohlrausch —, das Minimum bei Monohydrat gefunden. Der Ausdehnungscoefficient wurde, übereinstimmend mit Bineau, Kolb und Schertel = 0.0010 ermittelt (W. Kohlrausch: 0.00055). Aus den Resultaten ergibt sich die folgende Tabelle der Volumgewichte der höchst concentrirten Schwefelsäuren für die Temperatur von 15° (auf Wasser von 4° und luftleeren Raum reducirt):

Procente H_2SO_4	Reine Säure Spec. Gew.
90	1.8185
*90.20	1.8195
91	1.8241
*91.48	1.8271
92	1.8294
*92.83	1.8334
93	1.8339
94	1.8372
*94.84	1.8387
95	1.8390
*95.97	1.8406
96	1.8406
97	1.8410
*97.70	1.8413
98	1.8412
*98.39	1.8406
*98.66	1.8409
99	1.8403
*99.47	1.8395
*100.00	1.8384
*100.35	1.8411

Die mit * bezeichneten Zahlen sind direkt beobachtet. Das mit grosser Sorgfalt dargestellte Monohydrat war ein prachtvoll krystallisirender Körper, der beim Ausgiessen bereits bei einer Temperatur von 18—20° schwach, aber deutlich rauchte. Durch Eindampfen im Vacuum konnte keine höhere Concentration als 98.6 pCt., H_2SO_4 , erreicht werden. (Vergl. Dittmar, *Zeitschr. f. Chemie*, N. F., VI, 1 und Pfandler, *ebendasselbst*, VI, 66). Die durch Eindampfen concentrirte Säure zeigte kein wesentlich verschiedenes Volumgewicht gegenüber einer aus schwächerer und anhydridhaltiger Säure dargestellten Mischung von gleicher Stärke — 1.8406 für 98.39 pCt. gemischte, und 1.8409 für 98.66 pCt. durch Eindampfen concentrirte Säure; siehe Tabelle. Die aus Schwefelkies dargestellten Säuren des Handels zeigen, namentlich in Folge des Arsengehaltes ein nicht unbedeutend höheres Volumgewicht (bis + 0.005) als die reinen Säuren von gleichem Gehalte.

Schertel.

Ueber phosphorsaure Doppelsalze des Baryums mit Kalium und Natrium von A. de Schulten (*Compt. rend.* 96, 706). Verfasser hat durch Auflösen von Baryumhydrat in kochender Kaliumsilicatlösung und Zusatz einer Lösung von Kaliumphosphat in Kaliumsilicat das Doppelsalz $KBaPO_4 + 10H_2O$ in cubischen Krystallen erhalten. In entsprechender Weise wurde dann mit Hilfe von Natriumsilicat das Natriumsalz $NaBaPO_4 + 10H_2O$ in regulären Tetraëdern dargestellt. Beide Salze enthielten etwas Kieselsäure (1—2 pCt.), die bei der Berechnung der Analyse nicht berücksichtigt wurden. Pinner.

Ueber selenigsaures Chromoxyd von Ch. Taquet (*Compt. rend.* 96, 707). Durch Versetzen einer Chromchloridlösung mit selenigsaurem Kalium hat Verfasser das Salz $Cr_2(SeO_3)_3$ als blaugrünen, sehr wenig in Wasser löslichen Niederschlag erhalten. Derselbe löst sich in heisser concentrirter Salzsäure und ein wenig in heisser überschüssiger seleniger Säure.

Pinner.

Ueber das allotropische Arsen von R. Engel (*Compt. rend.* 96, 497). Verfasser hat gefunden, dass alles auf nassem Wege durch Reduktion aus seinen Verbindungen abgeschiedene Arsen amorph ist mit dem specifischen Gewicht 4.6—4.7 und ebenso wie das bei der Sublimation neben dem krystallisirten Arsen (spec. Gew. 5.7) sich bildende amorphe Metalloïd bei 360° in diese schwerere Modifikation übergeht. Die von Bettendorff angenommenen zwei weiteren Modifikationen des Arsens, welche bei der Sublimation an den kältesten Theilen des Apparats sich absetzen, die gelbe und die graue hält Verfasser identisch mit der amorphen Modifikation.

Pinner.

Ueber ammoniakalische Bromide und über Oxybromide des Zinks von G. André (*Compt. rend.* 96, 703). Beim Auflösen von gefälltem Zinkoxydhydrat in 33procentiger kochender Bromammonium-

Lösung und Erkaltenlassen der Lösung scheidet sich das Salz $3\text{ZnBr}_2 \cdot 6\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in weissen, warzenförmigen Krystallen aus. Dasselbe wird durch Wasser leicht zersetzt. Erhitzt man das Salz in geschlossenem Gefäss mit Wasser auf 200° , so bedecken sich die Wände des Gefässes mit sehr glänzenden leichten Schuppen, welche die Zusammensetzung $\text{ZnBr}_2 \cdot 3\text{ZnO} \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ besitzen. Beim Auflösen von Bromzink in heissem Ammoniak und Erkaltenlassen der Lösung soll nach Verfasser nicht, wie Rammelsberg (*Pogg. Ann.* 55, 240) angiebt, ein wasserfreies Salz, sondern die Verbindung $\text{ZnBr}_2 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ entstehen. Dagegen soll beim Auflösen von Bromzink in kaltem Ammoniak und Verdunstenlassen der Lösung die Verbindung $3\text{ZnBr}_2 \cdot 8\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sich bilden. Endlich erhält man beim Durchleiten von Ammoniakgas durch eine concentrirte Bromzinklösung, bis der Niederschlag sich wieder gelöst hat, beim Verdunsten der Lösung die Verbindung $3\text{ZnBr}_2 \cdot 10\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Alle diese Verbindungen werden durch Wasser leicht zersetzt. Löst man Bromzink in sehr stark gekühltem Ammoniak und leitet man durch die Lösung Ammoniakgas, bis ein krystallinischer Niederschlag in reichlicher Menge sich gebildet hat, so erhält man durch schwaches Erwärmen, bis der Niederschlag sich gelöst hat und Wiederabkühlen die Verbindung $2\text{ZnBr}_2 \cdot 10\text{NH}_3$ in glänzenden Krystallen, die an der Luft sehr schnell ihren Glanz verlieren und stark nach Ammoniak riechen.

Erhitzt man Zinkoxyd mit einer concentrirten Bromzinklösung, so scheidet sich beim Erkalten das Oxybromid $\text{ZnBr}_2 \cdot 4\text{ZnO} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ in perlmutterglänzenden Blättchen ab. Erhitzt man Bromzink mit Zinkoxyd und setzt man Bromammonium bis zur klaren Lösung hinzu, so scheidet sich die Verbindung $\text{ZnBr}_2 \cdot 4\text{ZnO} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ab, die anhaltend mit kaltem Wasser gewaschen in die Verbindung $\text{ZnBr}_2 \cdot 6\text{ZnO} \cdot 35\text{H}_2\text{O}$ übergeht. Doch enthalten beide Verbindungen etwas Ammoniak. Durch Erhitzen von Bromzink mit Zinkoxyd auf 200° entsteht die Verbindung $\text{ZnBr}_2 \cdot 5\text{ZnO} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Pinner.

Ueber einige Fluorverbindungen des Urans von Arthur Smithells (*Journ. Chem. Soc.* 1883, 125—35). Die Reaktion von Flusssäure auf das grüne Uranoxydoxydul ist nach Berzelius von Carrington Bolton (*Zeitschr. f. Chemie* [2] 2, 353) und neuerlich von Ditte (*diese Berichte* XIII, 1977) mit sehr abweichenden Resultaten studirt worden. Der Verfasser bestätigt die Angaben von Bolton, dass das als Produkt der Einwirkung entstehende voluminöse grüne Pulver Uranfluorid UF_4 (nicht Uranylfluorid nach Ditte) sei. Wird dasselbe im bedeckten Tiegel erhitzt, so erhält man, wie bereits Ditte beobachtet hat, ein weisses, voluminöses Sublimat, das zur Vermeidung von Zersetzung von Zeit zu Zeit entfernt werden muss, nachdem man den Tiegel hat erkalten lassen. Die Verbindung, welcher meist einige

sehr kleine Krystalle von Uranoxydul beigemengt sind, zeigte die Zusammensetzung UO_2F_2 und wird vom Verfasser als α -Uranoxyfluorid bezeichnet. (Ditte hatte dem Sublimate die Formel UOF_4 zugeschrieben.) Dasselbe ist in Wasser ausserordentlich leicht löslich mit gelber Farbe und wird durch Erhitzen an der Luft in das grüne Oxyd verwandelt. Wird eine Lösung von neutralem und saurem Fluorkalium im Ueberschuss zu dem gelösten α -Uranoxyfluorid gegeben und die Mischung bei gelinder Wärme verdunstet, so erhält man Krystalle des Doppelsalzes $\text{UO}_2\text{F}_2 \cdot 3\text{KF}$ (Bolton, a. a. O.). — Wird die gelbe Lösung, welche bei Behandlung des grünen Oxydes mit Flusssäure entsteht, eingedampft, so bleibt eine lichtgelbe, seifenartige Masse, die Verfasser nur einmal in einem halbkristallinen Zustand — Schüppchen von Perlmutterglanz — erhalten konnte. Die bei der Analyse gewonnenen Zahlen schliessen die von Ditte dem Körper zugeschriebene Zusammensetzung $\text{UF}_6 \cdot 8\text{HF}$ völlig aus, und kommen nahe mit der Formel UO_2F_2 überein. Verfasser bezeichnet die aus Lösungen abgetrennte Verbindung als β -Uranoxyfluorid, unter Hinweis darauf, dass auch das Molybdänoxychlorid in zwei isomeren Formen existire. — Durch Schmelzen des grünen Uranoxydoxyduls U_3O_8 mit einem Alkali-fluorid behauptet Ditte eine Reihe unlöslicher krystallischer Salze von der allgemeinen Formel $\text{UO}_2\text{F}_2 \cdot 4\text{MF}$ erhalten zu haben (*diese Berichte* XIII, 1978). Bei genauer Beobachtung der von Ditte gegebenen Vorschriften wurden zwar Körper von demselben Ansehen erhalten, welche aber nur 0.1—0.2 pCt. Fluor enthielten und wahrscheinlich mit den von Zimmermann (*diese Berichte* XIV, 440) beschriebenen Diuranatin identisch waren. Auch die durch Schmelzen von Uranoxydoxydul mit Fluorwasserstofffluoralkalien von Ditte angeblich erhaltenen Salze $\text{UOF}_4 \cdot 4\text{MF} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ konnten vom Verfasser nicht dargestellt werden. Wird die Masse sofort nach dem Schmelzen mit Wasser behandelt, so resultirt eine gelbe Lösung von $\text{UO}_2\text{F}_2 \cdot 3\text{KF}$ und als Rückstand bleibt grünes Uranofluorid; ist durch fortgesetztes Schmelzen die Masse blassgelb geworden, so ist sie in Wasser vollkommen löslich, durch weiteres Erhitzen entstehen die erwähnten Diuranate.

Schertel.

Ueber die Darstellung einiger krystallisirter zinn-saurer Salze von A. Ditte (*Compt. rend.* 96, 701). Eine Lösung von Kaliumstannat giebt mit überschüssiger Chlorcalciumlösung einen weissen gelatinösen Niederschlag, der sich beim Kochen der Flüssigkeit in kleine durchsichtige, farblose, anscheinend cubische Krystalle der Zusammensetzung $\text{CaSnO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ unwandelt. Dieselbe Verbindung erhält man wasserfrei durch mehrstündiges Erhitzen von Zinnoxid mit Chlorcalcium und etwas Kalk zur hellen Rothgluth und Behandeln der erkalteten Masse mit Wasser und sehr verdünnter Salzsäure in

durchsichtigen Blättchen oder kleinen Würfeln. Ohne Kalkzusatz kann dieses Salz nicht gewonnen werden. — In Strontianlösungen erzeugt Kaliumstannat einen gelatinösen Niederschlag, der nach einiger Zeit sich in glänzende, farnkrautartig verwachsene Blättchen von der Zusammensetzung $2\text{SnO}_2 \cdot 3\text{SrO} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ unwandelt. In gleicher Weise verwandelt sich der in Barytlösungen erzeugte Niederschlag schon nach einigen Stunden in perlmutterglänzende Blättchen von der Zusammensetzung $\text{SnO}_2 \cdot 2\text{BaO} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Fügt man zu einer ammoniakalischen Nickelsalzlösung Kaliumstannat bis die Flüssigkeit sich zu trüben beginnt, so scheidet sich beim ruhigen Stehen das Nickelsalz $\text{NiSnO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in durchsichtigen, hellgrünen, würfelförmlichen Kryställchen aus. Das in gleicher Weise entstehende Kobaltsalz $\text{CoSnO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ist rosafarben, das Zinksalz $2\text{SnO}_2 \cdot 3\text{ZnO} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ farblos, das Silbersalz Ag_2SnO_3 ist gegen Hitze sehr beständig. Endlich geht das in gleicher Weise gewonnene hellblaue Kupfersalz $\text{CuSnO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ beim Verweilen in der ammoniakalischen Mutterlauge in das tiefblaue Salz $\text{CuSnO}_3 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ über, das seinerseits an Wasser sein Ammoniak allmählich wieder abgibt.

Pinner.

Ueber die Darstellung von gebromten Apatiten und Wagneriten von A. Ditte (*Compt. rend.* 96, 575). Durch Zusammenschmelzen von Calciumphosphat mit Kochsalz hat Verfasser früher (vergl. diese Berichte XV, 1750) je nach den Mengenverhältnissen Apatit, $3\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_8 \cdot \text{CaCl}_2$, oder Wagnerit, $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 \cdot \text{CaCl}_2$, in krystallisirtem Zustande darzustellen vermocht. Nach denselben Methoden hat er jetzt analoge Verbindungen, die statt des Chlors Brom und statt Phosphor Arsen oder Vanadin enthalten, gewonnen. Hält man eine Mischung von Calciumphosphat und Bromnatrium eine Stunde bei der Schmelztemperatur des letzteren, so bilden sich durchsichtige hexagonale Prismen von gebromtem Apatit, $3\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 \cdot \text{CaBr}_2$. Wagnerit lässt sich auf diesem Wege nicht darstellen, man erhält ihn in langen, feinen, glänzenden Nadeln, wenn man phosphorsauren Kalk in kleiner Menge mit reinem Bromcalcium zusammenschmilzt. Ersetzt man den phosphorsauren Kalk durch arsensauren Kalk, so erhält man beim Zusammenschmelzen desselben mit Bromnatrium die dem Apatit entsprechende Verbindung $3\text{Ca}_3\text{As}_2\text{O}_8 \cdot \text{CaBr}_2$ in glänzenden hexagonalen Prismen, beim Zusammenschmelzen mit sehr vielem Bromcalcium die dem Wagnerit entsprechende Verbindung $\text{Ca}_3\text{As}_2\text{O}_8 \cdot \text{CaBr}_2$, alsdann jedoch fast stets mit der vorhergehenden Verbindung vermischt. Vanadinsaurer Kalk giebt beim Schmelzen mit Bromnatrium den Vanadin-Apatit, mit vielem Bromcalcium den Vanadin-Wagnerit; nur darf beim Vanadin das Erhitzen nicht zu lange fortgesetzt werden, weil leicht Reduktion und Schwarzfärbung der Krystalle eintritt.

Pinner.

Zwei neue Mineralien des Aluminiums, Evigtokit und Liskeardit von Walther Flight (*Journ. Chem. Soc.* 1883, 140). Evigtokit vom Kryolithlager in Grönland ist ein Aggregat kleiner, weisser, durchscheinender Krystalle, welche nach jeder Richtung durcheinander gebettet sind, ohne begleitende Mineralien. Die Analyse führt zu der Formel $\text{Al}_2\text{F}_6 \cdot 2\text{CaF}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. — Liskeardit von Chyandour, Cornwall, in Schichten von $\frac{1}{4}$ Zoll Stärke, weisser Farbe und faseriger Struktur vorkommend, ergab nach einer Analyse des Verfassers Zahlen, welche der Formel $\text{R}_2\text{AsO}_4 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (worin R Aluminium und in geringerem Betrage Eisen bedeutet) ungefähr genügen.

Schertel.

Organische Chemie.

Ueber die Bedingungen der Umwandlung des primären Propylradikals in das sekundäre von G. Gustavson (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1883 (1), 61). Die Umwandlung des primären Propylbromürs in das sekundäre unter dem Einflusse des Bromaluminiums geht schon bei Zimmertemperatur vor sich. Zur vollständigen Umwandlung genügt eine 4procentige Lösung von Bromaluminium in dem primären Propylbromür einen Tag lang stehen zu lassen oder eine 10procentige Lösung 5 Minuten lang zu kochen. Wird aber eine einprocentige Lösung einen Tag über bei Zimmertemperatur stehen gelassen, so geht nur ein Theil des Bromürs in das sekundäre über. Die Umwandlung wird also durch die Temperatur und Quantität der reagirenden Verbindungen beeinflusst. Parallel mit der Umwandlung geht aber auch noch zwischen dem Bromaluminium und dem Propylbromür eine Einwirkung vor sich, die sich durch das Ausscheiden von Bromwasserstoff und von Grenzkohlenwasserstoffen und durch das Verringern der Bromürmenge offenbart. Bringt man z. B. eine 12procentige Lösung von Bromaluminium in dem Bromür in ein zuge-schmolzenes Glasrohr, so kann man am folgenden Tage im Rohre zwei Schichten wahrnehmen: eine obere aus dem sekundären Bromür bestehende, deren Volum beim Oeffnen des Rohres merklich abnimmt, und eine untere, die eine Verbindung von Bromaluminium mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen darstellt. Um zu entscheiden, ob die Umwandlung des Propylbromürs nur in Gegenwart von freiem Bromaluminium vor sich geht, wurde die in der oben erwähnten unteren Schicht erhaltene Verbindung (4.2 g), nachdem sie von freiem Aluminiumbromid durch Waschen mit Petroleumäther befreit und letzterer durch einen Kohlensäurestrom entfernt worden war, mit 12 g des

primären Propylbromürs in ein zugeschmolzenes Rohr gebracht. Beim Öffnen desselben am folgenden Tage entwichen Bromwasserstoff und Kohlenwasserstoffe und man erhielt 8—9 g des sekundären Propylbromürs und ausserdem weit über 100° siedende Kohlenwasserstoffe. Dasselbe Resultat ergab ein zweiter mit 3.1 g der Verbindung $\text{AlBr}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_8$ und 12 g des primären Propylbromürs angestellter Versuch. Die Umwandlung des primären Bromürs geht also während der Reaktion des Bromürs auf die Verbindung des Bromaluminiums mit dem ungesättigten Kohlenwasserstoffe, auch ohne Gegenwart von freiem Aluminiumbromid, vor sich. Danach war nun a priori zu erwarten, dass die Umwandlung des Bromürs auch dann vor sich gehen müsste, wenn Verbindungen des Aluminiumbromids mit aromatischen Kohlenwasserstoffen zugegen sind. Diese Erwartung fand aber, wie folgende Versuche zeigen, keine Bestätigung. Es wurden 80 g des primären Propylbromürs allmählich zu einer Lösung von 20 g Aluminiumbromid in 70 g Toluol zugegossen. Schon die ersten Tropfen veranlassten eine Trennung der Flüssigkeit in zwei Schichten und beim Schütteln begann eine reichliche Bromwasserstoffausscheidung. Als nun nach Ablauf von 3 Stunden das Gemisch in Wasser gegossen und das aufschwimmende Oel fraktionirt wurde, erhielt man 17 g des primären Propylbromürs zurück. Unverändertes Propylbromür wurde auch erhalten bei, einen Tag lang währendem, Stehenlassen von 1.6 g der reinen Verbindung $\text{AlBr}_3 \cdot 3\text{C}_7\text{H}_8$ mit 10 g des primären Propylbromürs in einem zugeschmolzenen Rohre und bei der gleichen Behandlung von 2 g $\text{AlBr}_3 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_6$ mit 13 g des Bromürs. Wenn das primäre Propylbromür also an der synthetischen Reaktion nicht Theil nimmt, so erleidet es auch keine Umwandlung. Zieht man hierbei noch die gleichfalls von Gustavson beobachtete Thatsache der Entstehung des Isopropylbenzols aus dem primären Propylbromür, Benzol und Aluminiumbromid in Betracht, so kommt man zum Schluss, dass die Umwandlung des primären Propylradikals in das sekundäre gerade während des Verlaufs der Reaktion stattfindet. Die angeführten Versuche bestätigen ausserdem die schon früher von Gustavson vorgeschlagene Erklärung, dass die einzige bedingende Ursache der in Gegenwart von Brom- oder Chloraluminium vor sich gehenden Reaktionen — wie es bei der Synthese der Kohlenwasserstoffe nach der Methode von Friedel und Crafts der Fall ist — die immer entstehenden Verbindungen von Chlor- oder Bromaluminium mit aromatischen Kohlenwasserstoffen sind.

Jaweln.

Zur Frage über die Struktur der Nitroprodukte der Fettreihe von J. Kissel (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1883 (1), 90). Die Erforschung der bei gewöhnlicher Temperatur und beim Erwärmen durch Natriumamalgam bewirkten Reduktion alkalischer Lösungen des

Nitroäthans sich vorbehaltend, untersuchte Verfasser zuerst, wie diese Reaktion unter Abkühlung verläuft. In einen Schnee oder Eis enthaltenden Kolben wurden zuerst 5 g Nitroäthan und dann 10 ccm einer KalilaugeLösung, 100 g 4procentigen Natriumamalgams und 200 ccm Wasser gebracht, worauf das ganze in eine Kältemischung oder Schnee gestellt wurde. Nach 24 Stunden wurde der Inhalt des Kolbens filtrirt und mit abgekühlter, schwacher Schwefelsäure zersetzt. Dabei entwichen Kohlensäure und Stickstoff, während die Flüssigkeit sich blau färbte. Aether entzog letzterer feine, nadelförmige Krystalle von gelblicher Farbe, die aus Chloroform umkrystallisirt wurden. Die Ausbeute dieser Krystalle betrug nur 6 pCt. des angewandten Nitroäthans. Dieselben schmolzen bei 75° und zeigten die Zusammensetzung der Aethylnitrolsäure, $C_2H_4N_2O_3$, stellten aber eine der letzteren isomere Säure dar, denn beim Versetzen mit Alkalien nahmen sie nicht die für die Nitrolsäuren charakteristische rothe Färbung an, sondern gaben feste Salze. Das Vorhandensein einer isomeren Aethylnitrolsäure lässt sich nur dann erklären, wenn man annimmt, das letztere die Nitrosoacethydroxamsäure, $CH_3CO \cdot (NO)N(HO)$, ist (*diese Berichte* XV, 1575). Zieht man zugleich die Untersuchungen von Lossen in Betracht, so wird der neuen isomeren Säure, da sie aus demselben Nitroäthan wie die Aethylnitrolsäure entsteht, entweder die Formel $CH_3CO \cdot N(NO)(HO)$ oder $CH_3CO \cdot NH[(NO)O]$ zukommen. Das genau in derselben Weise wie das Nitroäthan behandelte sekundäre Nitropropan gab das Pseudonitrol von V. Meyer, jedoch mit dem Schmelzpunkte 68° und nicht 81°. Die Ausbeute erreichte nur 2 pCt. des benutzten Pseudonitropropan.

Juwein.

Untersuchung der zwischen 165—185° überdestillirenden Substanz, die als Nebenprodukt bei der Darstellung des Allyldimethylcarbinols erhalten wird, von W. Diëw (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1883 (1), 113). Zur Feststellung der Natur des sich bei der Darstellung des Allyldimethylcarbinols beständig bildenden Nebenproduktes, das grösstentheils zwischen 165—185° überdestillirt, wurde dasselbe zuerst einer wiederholten fraktionirten Destillation unterworfen und dann erst die zwischen 174—176° und zwischen 176—177° und weiterhin noch die bei 175—176° und bei 170° siedenden Fraktionen analysirt. Die erhaltenen Resultate führten im Verein mit nach V. Meyer ausgeführten Dampfdichtebestimmungen zu der Formel $C_9H_{18}O$. Aus dem Lichtbrechungsvermögen der Substanz musste auf das Vorhandensein einer Doppelbindung in derselben geschlossen werden. Brom wurde von der ätherischen Lösung der Substanz sehr energisch absorbirt, doch gaben Brombestimmungen keine mit der Formel $C_9H_{18}OBr_2$ gut übereinstimmende Zahlen, was sich wohl durch die leichte Zersetzbarkeit des entstandenen Bromürs

erklären lässt. Beim Einwirken von Phosphorpentachlorid wurde eine ölige bei 175—185° siedende Flüssigkeit von der Zusammensetzung $C_9H_{17}Cl$ erhalten, was, trotzdem eine vollkommene Reinigung des Chlorids nicht gelang, zu der Annahme zwingt, dass die fragliche Substanz eine Hydroxylgruppe enthält. Diesem widersprechen aber wieder die negativen Resultate, die bei den zur Darstellung des Essigesters $C_9H_{17}(C_2H_3O)O$ angestellten Versuchen erhalten wurden. Die aus der Substanz durch Erwärmen derselben mit Essigsäureanhydrid erhaltene, bei 180—195° siedende Flüssigkeit war aber jedenfalls weder Valeron (*diese Berichte* V, 600), noch der Isopropyläther des Allyldimethylcarbinols, was durch Vergleichen mit diesen beiden zu dem Zwecke bereiteten Körpern bewiesen wurde. Nicht entscheidende Resultate wurden auch bei der sowohl mittelst Chamäleonlösung, als auch Chromsäuregemisch ausgeführten Oxydation erhalten. Von der Voraussetzung ausgehend, dass die Substanz $C_9H_{18}O$ beim Einwirken von Isopropyljodid und Zink auf Aceton entstanden sein konnte, führte Verfasser diese Reaktion aus, erhielt aber dabei hauptsächlich Mesityloxyd. Keine Spur der fraglichen Verbindung entstand auch bei der Einwirkung von Jodallyl und Zink auf Mesityloxyd. Wohl aber wurde die erwartete Substanz beim Einwirken eines Gemisches von Allyljodid mit Isopropyljodid in Gegenwart von Zink auf Aceton zugleich mit dem Allyldimethylcarbinol erhalten. Dieselbe entstand auch beim Zugießen eines Gemisches von Allyldimethylcarbinol (30 g) mit Isopropyljodid (50 g) zu frisch ausgeglühtem Zink. Aus dem Mitgetheilten folgt also, dass die Substanz, deren Natur festgestellt werden sollte, ein ungesättigter, einwerthiger Alkohol von der Formel $C_9H_{18}O$ ist, der beim Einwirken von Isopropyljodid in Gegenwart von Zink auf das Allyldimethylcarbinol, wahrscheinlich der Gleichung $2C_6H_{12}O + 2C_3H_7J + Zn = 2C_9H_{18}O + ZnJ_2 + H_2$ entsprechend, entsteht.

Jawein.

Ueber das Rhodanpropimin von J. Tscherniak und T. H. Norton (*Compt. rend.* 96, 494) ist von den Verfassern in *diesen Berichten* (XVI, 345) mitgetheilt.

Pinner.

Untersuchungen über die Einwirkung von Zinkäthyl auf die Amine und Phosphine. Neue Methode zur Charakterisirung dieser Körper von H. Gal (*Compt. rend.* 96, 578). Frankland hat zuerst beobachtet, dass Zinkäthyl auf Anilin im Sinne folgender Gleichung: $2C_6H_5NH_2 + (C_2H_5)_2Zn = (C_6H_5NH)_2Zn + 2C_2H_6$ einwirke. Später haben Drechsel und Finkelstein (*diese Berichte* IV, 352) analoge Einwirkung des Zinkäthyls auf Phosphorwasserstoff nachgewiesen. Nach Verfasser ist nun diese Reaktion auf Amine und Phosphine mit Ausnahme der tertiären Basen, auf welche Zinkäthyl gar nicht reagirt, ganz allgemein, und da sie in heftiger Weise und

unter Gasentwicklung, (C_2H_6), sich vollzieht, so schlägt Verfasser das Zinkäthyl als Reagens zur Unterscheidung von tertiären Basen von den primären und sekundären vor. Was die Pflanzenalkaloide betrifft, so sind die sauerstofffreien ohne Wirkung auf Zinkäthyl, die meisten sauerstoffhaltigen aber liefern damit durch Wasser leicht zersetzbare Zinkverbindungen.

Pinner.

Ueber die Zersetzungsprodukte des α -Fluorborsäureacetons durch Wasser von Fr. Landolf (*Compt. rend.* 96, 580). Das vom Verfasser früher beschriebene sogenannte α -Fluorborsäureaceton, welches die Zusammensetzung $C_3H_6O \cdot B_4O_4Fl_3H_3$ besitzen soll (vergl. *diese Berichte* XII, 1580), wird durch Wasser sofort in Borsäure und in zwei Verbindungen zerlegt, von denen die eine flüssig, die andere gasförmig ist, beide leicht löslich in Wasser und von angenehmem Geruch. Die flüssige Verbindung ist $C_3H_6O \cdot HFl$ zusammengesetzt und siedet bei 55° , während die gasförmige $C_3H_6O \cdot 2HFl$ sein soll, obwohl ihre Dampfdichte halb so gross ist, als die Formel verlangt und nach Ansicht des Verfassers ein Kohlenstoffatom als sechswerthig angenommen werden musste. Diese Substanz verdichtet sich in einer Kältemischung und kocht bei -15° bis -12° . Beide Verbindungen bewirken starke Nervenreizung, deutliche Fiebererscheinungen, vermehrte Speichelabsonderung und greifen das Zahnfleisch heftig an.

Pinner.

Ueber das Sulfoeyanaceton von J. Tscherniak und R. Hellon (*Compt. rend.* 96, 587) ist von den Verfassern in *diesen Berichten* bereits mitgetheilt.

Pinner.

Ueber die Neutralisation der Glycolsäure durch Basen von de Forcrand (*Compt. rend.* 96, 582). Verfasser hat die Wärmetönung bei der Neutralisation der Glycolsäure durch verschiedene Basen bestimmt. Die Wärmetönung beim Auflösen der Säure in circa $400 H_2O$ ist $= -2.76$ Cal. bei $8-10^\circ$. Bei der Neutralisation werden folgende Wärmemengen entwickelt:

$C_2H_4O_3$ gelöst + KHO	gelöst $= 13.74$ Cal.
» » + NaHO	» $= 13.60$ »
» » + NH_3	» $= 12.23$ »
» » + $\frac{1}{2}Ba(OH)_2$	» $= 13.90$ »
» » + $\frac{1}{2}Sr(OH)_2$	» $= 14.00$ »
» » + $\frac{1}{2}Ca(OH)_2$	» $= 13.90$ »
» » + $\frac{1}{2}PbO$ fest	$= 7.55$ »
» » + $\frac{1}{2}MgO$ »	$= 13.71$ »
» » + $\frac{1}{3}CuO$ »	$= 7.61$ »
» » + $\frac{1}{2}ZnO$ »	$= 10.70$ »

Pinner.

Ueber die von Glycolsäure gebildeten Salze von de Forcrand (*Compt. rend.* 96, 710). Verfasser zieht aus einer Reihe von Bestimmungen der Wärmetönung des glycolsauren Natriums auf Zusatz überschüssiger Säure und überschüssiger Basis den Schluss, dass die Glycolsäure ausser den neutralen, durch Verdünnung mit Wasser nicht zersetzbaren Salzen noch saure und basische Salze zu liefern vermag, die durch viel Wasser zersetzt werden. Pinner.

Notiz über die trockene Destillation von Weinsäure und Citronensäure mit überschüssigem Kalk von Julian Freydl (*Monatsh. für Chem.* 4, 149—152). Verfasser hat als Produkte der Destillation von Weinsäure mit Kalk, Wasserstoff, Aceton und etwas Benzol, bei der Destillation von Citronensäure mit Kalk, Aceton nachgewiesen. Pinner.

Ueber die Oxydation der aus Thioharnstoffen durch Einwirkung von Halogenverbindungen entstehenden Basen von Rudolf Andreasch (*Monatsh. für Chem.* 4, 131—148). Durch Oxydation des Sulphydantoins mit Kaliumchlorat und Salzsäure hat Verf. früher (vergl. *diese Berichte* XIII, 1423) eine als Carbamidsulfonessigsäure, $C_3H_6N_2SO_5$, bezeichnete Verbindung erhalten, deren Constitution er jetzt definitiv als $CO \begin{matrix} NH_2 \\ | \\ NH \end{matrix} . CO . CH_2 . SO_3H$ festgestellt hat.

Beim Kochen mit Barytwasser wird nämlich die Verbindung zerlegt in Harnstoff und in Sulfonessigsäure, $CO_2H . CH_2 . SO_3H$. — Versuche, die von Salkowski beschriebene Taurocarbaminsäure,

$CO \begin{matrix} NH_2 \\ | \\ NH \end{matrix} . CH_2 . CH_2 . SO_3H$, durch Oxydation in die Carbamidsulfonessigsäure überzuführen, hatten negatives Resultat. Dagegen gelang es, durch Oxydation des Diphenylhydrosulphydantoins,

$C(NC_6H_5) \begin{matrix} S . CH_2 \\ | \\ NC_6H_5 . CH_2 \end{matrix}$, (*diese Berichte* XIV, 1490) das Anhydrid

der Diphenyltaurocarbaminsäure, $C_{15}H_{14}N_2SO_3$, zu gewinnen, welches in der Kälte aus dem Reaktionsproduct allmählich vollständig sich abscheidet, aus kochendem Alkohol in farblosen glänzenden Nadeln oder Blättchen krystallisirt, in Wasser, Aether und Chloroform unlöslich ist, bei $186-187^\circ$ unter Braunfärbung und Zersetzung schmilzt und beim Kochen mit Barytwasser in Kohlensäure, Anilin und Phenylamidoisäthionsäure oder Phenyltaurin, $C_8H_{11}NSO_3$, zerlegt wird. Das Barymsalz dieser Säure, $(C_8H_{10}NSO_3)_2Ba + 3H_2O$, bildet zu Warzen vereinigte Blättchen, die ziemlich leicht in Wasser löslich sind, das Kaliumsalz dünne glänzende Schüppchen. Die freie Säure, das Phenyltaurin, $NHC_6H_5 . CH_2 . CH_2 . SO_3H$, ist leicht in Wasser, nicht in Alkohol und Aether löslich, krystallisirt in farblosen silberglänzenden Blättchen, schmilzt bei circa 260° und ist

im Gegensatz zum Taurin selbst eine ausgesprochene Säure, welche Carbonate zu zersetzen vermag. — Endlich hat Verf. das Hydrosulf-

hydantoin, $C(NH) \begin{matrix} S \cdot CH_2 \\ \diagdown \\ NH \cdot CH_2 \end{matrix}$, durch Einwirkung von Aethylen-

bromid auf Thioharnstoff darzustellen versucht, um dessen Oxydationsproducte zu studiren, hat jedoch statt dessen stets nur

das Bromhydrat des Imidocarbamidothiosäureäthylensäthers, $C \begin{matrix} NH \\ \diagdown \\ S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \end{matrix} \begin{matrix} HN \\ \diagup \\ H_2N \end{matrix} \cdot C \cdot 2H Br$, erhalten. Dasselbe krystallisirt

aus heissem Wasser in grossen weissen Prismen, die dem Thioharnstoff sehr ähnlich sehen und leicht in Wasser, weniger in Weingeist sich lösen. Mit Kalilauge giebt das Salz einen weissen Niederschlag, wahrscheinlich die freie Base, zugleich entwickelt sich aber intensiver Mercaptangeruch. Durch Chlorsilber wird das Salz in das Chlorhydrat übergeführt. Mit der berechneten Menge Kaliumchlorat und Salzsäure oxydirt, liefert es Harnstoff und Aethylendisulfonsäure. Pinner.

Oelsäures Uran wurde von Walter Gibbons (*Pharm. Journ. u. Trans.* 1883, 737) bereitet, indem er reine Oelsäure mit dem etwa doppelten Gewicht Uranoxyd vermischt in einer Wasserstoffatmosphäre stehen liess, in welcher die anfangs halbflüssige Masse nach 12 Stunden erstarrte: nach 6 Tagen wurde das Product durch Lösen in Aether vom überschüssigen Uranoxyd befreit, aus Alkohol unkrystallisirt und im Vacuum getrocknet. Das Salz zeigte die Zusammensetzung $UO_2 \cdot 2C_{18}H_{33}O_2$, besitzt das spezifische Gewicht 1.13, verändert sich schnell an der Luft, kann aber im Wasserstoffgas aufbewahrt werden, erweicht bei 85° und geht allmählich in eine zähflüssige Masse über, bis die Zersetzungstemperatur erreicht ist. Gabriel.

Ueber einige neue, zur Rosanilingruppe gehörigen Farbstoffe von Raphael Meldola (*Chem. News* 47, 133). Durch Erhitzen (10—15 Minuten) von Rosanilinbase mit überschüssigem β -Naphtylamin bis auf eine etwas über dem Schmelzpunkt des letzteren liegende Temperatur unter Zusatz von etwas Benzoes- oder Essigsäure bildet sich unter Ammoniakentwicklung eine blaue Schmelze, aus welcher ein Farbstoff isolirt werden kann, welcher, röthlicher als Triphenylblau, gewiss ein Analogon desselben, ein Trinaphtylrosanilin, darstellt. — Durch Oxydation einer Mischung von 1 Molekül Paratoluidin und 2 Molekülen Diphenylamin mit der berechneten Menge Arsensäure wurde, wie erwartet, ein purpurner Farbstoff mit allen Eigenschaften des Diphenylrosanilins erhalten. Gabriel.

Ueber die Ursache der sauren Reaction mancher Papiersorten von Haerlin (*Dingler's polyt. Journ.* 247, 382. Vergl. diese

Berichte XVI, 568). Verf. bestreitet, dass alle mit Harzleim versehenen Papiere freie Schwefelsäure enthalten. Die Methode der Harzleimung macht vielmehr das Vorkommen freier Schwefelsäure unmöglich, denn das Verfahren besteht darin, dass die Harzseife (Lösung von Harz in Natron) zum Papierbrei gesetzt und mit neutralem Thonerdesulfat auf der Papierfaser ausgefällt wird; der die Leimung bedingende Niederschlag ist Thonerde in Verbindung mit Harz; bei Gegenwart freier Mineralsäure würde nur Harz ausfallen und daher das Papier von durchscheinenden Harztheilchen durchsetzt erscheinen, welche seine Verwendung zum Schreiben und Drucken nicht zulassen würden. Gute Leimung wird also nur mit neutralem Thonerdesulfat erreicht: aber selbst wenn letzteres freie Schwefelsäure enthielt, wird das überschüssige Natron der Harzseife zur Neutralisation der Säure genügen.

Gabriel.

Ueber eine neue Bildungsweise des Amylbenzols von F. W. Dafert (*Monatsh. für Chem.* 4, 153—155). Durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Benzotrichlorid hat Verf. ein Heptylbenzol, $C_6H_5 \cdot C(C_2H_5)_3$, darzustellen versucht, bei dieser Reaction jedoch, die sehr unregelmässig und unter Explosionen verläuft, lediglich Amylbenzol, $C_6H_5 \cdot CH(C_2H_5)_2$, erhalten.

Pinner.

Untersuchungen über das Mesitylen von G. Robinet (*Compt. rend.* 96, 500). Beim Einleiten von Chlorgas in Mesitylendampf entstehen, wenn die Temperatur während der Reaction unterhalb 215° bleibt, Mono- und Dichlormesitylen, $C_6H_3(CH_3)_2CH_2Cl$ und $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot (CH_2Cl)_2$, von denen das erstere bei $215-220^\circ$ siedet, an der Luft sich roth färbt und beim Erhitzen im feuchten Zustand unter Salzsäureentwicklung sich zersetzt. Das zweite siedet bei $260-265^\circ$ und krystallisirt in weissen, bei 41.5° schmelzenden Nadeln oder Blättchen. Beim Einleiten von Brom in Mesitylendampf erhält man am leichtesten Dibrommesitylen, $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot (CH_2Br)_2$. Der im Vacuum bei $178-190^\circ$ siedende Antheil erstarrt leicht zu feinen, weissen, bei 66.3° schmelzenden, leicht in Aether, weniger in Alkohol löslichen Nadeln. Erhitzt man das Monochlormesitylen mit Natriumacetat und Essigsäure auf $140-150^\circ$, so entsteht das durch Aether auszuschüttelnde Acetat des Mesitylenalkohols, welches eine im Vacuum bei 242° siedende Flüssigkeit ist. Bei der Oxydation des Acetats und des Chlorürs mit Salpetersäure entsteht anscheinend neben ihrem Aldehyd Mesitylensäure. Erhitzt man das Chlorür mit Cyankalium auf 120° und verseift das entstandene Cyanid mit alkoholischer Kalilauge, so erhält man Dimethylphenylessigsäure, $C_6H_3 \cdot (CH_3)_2 \cdot CH_2CO_2H$, welche in hexagonalen Blättchen krystallisirt, bei 97° schmilzt, sehr leicht in Wasser, Weingeist und Aether löslich ist und

leicht Salze bildet. — Das Mesitylen vereinigt sich leicht mit Pikrinsäure.

Pinner.

Ueber das Benzoylmesitylen von E. Louise (*Compt. rend.* 96, 499). Aus Benzoylchlorid und Mesitylen wurde mittelst der Chloraluminiumreaction das Benzoylmesitylen, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_2(CH_3)_3$, als eine oberhalb 360° siedende, farblose, durchsichtige, bei 29° schmelzende Krystalle bildende, leicht aber in dem Zustande der Ueberschmelzung bleibende Substanz erhalten.

Pinner.

Ueber die Einwirkung von Chlor auf einige Destillationsprodukte der Naphta von A. Kurbatow (*Prot. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1883 (1), 129. Vorl. Mitth.). Beim Einwirken von Chlor auf die aus kaukasischer Naphta gewonnene, zwischen 135 und 140° siedende Fraktion entsteht eine krystallinische Verbindung von der Zusammensetzung $C_8H_5Cl_3$, die bei 218° schmilzt. Ausserdem enthält diese Fraktion noch einen Kohlenwasserstoff von der Formel C_9H_{18} . Die Fraktion $155-160^\circ$ gab beim Chloriren Krystalle des bei 208° schmelzenden Trichlormesitylens, aus dem das freie Mesitylen durch Einwirken von rauchender Schwefelsäure und Zersetzen des Sulfosalzes mittelst Salzsäure bei 110° ausgeschieden wurde. Beim Einwirken eines Gemisches von rauchender Salpeter- und Schwefelsäure wurde aus dem Mesitylen das Trinitromesitylen mit dem Schmelzpunkte 232° erhalten.

Jawein.

Ueber ein aromatisches Tribromhydrin von Alb. Colson (*Compt. rend.* 96, 713). Durch Zusatz von 6 Atomen Brom zu kochendem Mesitylen (1 Mol.), Destillation des entstandenen schwarzen Oels im Vacuum und anhaltendes starkes Abkühlen der bei $210-220^\circ$ übergegangenen Fraction hat Verf. ein festes Tribromid des Mesitylens, $C_6H_3(CH_2Br)_3$, erhalten, welches bei 94.5° schmilzt, sehr schwer in kaltem, leicht in kochendem Alkohol (in 1 Th.), ferner in $\frac{1}{4}$ Th. Benzol und auch in Aether löslich ist und durch anhaltendes Kochen mit Wasser verseift wird. Ausserdem hat Verf. das Monobromid, $C_6H_3(CH_3)_2CH_2Br$, dargestellt, welches bei 230° siedet, weisse, bei 38.3° schmelzende, leicht in Aether und Benzol lösliche Nadeln bildet und leicht verseifbar ist, und das bei 66° schmelzende, jüngst von Robinet beschriebene Dibromid, $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot (CH_2Br)_2$.

Pinner.

Ueber ein neues Glycol der aromatischen Reihe von G. Rousseau (*Ann. chim. et phys.* 1883 (28), 183—198). Früheren Mittheilungen über einen aus β -Naphtol dargestellten zweiatomigen Alkohol (*diese Berichte* XV, 732) ist noch Folgendes nachzutragen. Das Chlorhydrin oder Bromhydrin des betreffenden Glycols liefert, wenn man es gepulvert in eine Lösung von alkoholischem Ammoniak einträgt, ein Amin, $C_{21}H_{12}(OH)NH_2$, welches aus seiner Lösung in heissem Benzol

in farblosen Nadeln krystallisirt, die bei 200° ohne zu schmelzen zersetzt werden. Das chlor- und bromwasserstoffsäure Salz löst sich in Alkohol mit rother Farbe. Die Lösung wird beim Kochen farblos und beim Erkalten krystallisirt das früher beschriebene Anhydrid, C₂₂ H₁₂ O, aus. Neben dem Glycol bildet sich bei der Einwirkung des Chloroforms auf das β-Naphtol in geringer Menge ein einatomiger Alkohol. Leichter wird derselbe durch Einwirkung von Reduktionsmitteln (überschüssigen Zinkstaub in essigsaurer Lösung) auf Glycolchlorhydrin erhalten. Es ist eine in Alkohol, Benzol und Essigsäure wenig lösliche Substanz, welche bei 260° ohne zu schmelzen zersetzt wird und mit Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure in geschmolzenen Röhren erhitzt in Chlor- resp. Bromverbindungen übergeht, die in ihrer Färbung an die entsprechenden Glycolverbindungen erinnern. Wird das Glycol bis zu beginnender Rothgluth mit Natronkalk erhitzt, so spaltet sich Kohlensäure ab und es bildet sich Isodinaphtyl. Hiernach schreibt der

Verf. dem Glycol die Constitution
$$\begin{array}{c} \text{C}_{10} \text{H}_6 \text{---} \text{COH} \\ | \quad \quad \quad \vdots \\ \text{C}_{10} \text{H}_6 \text{---} \text{COH} \end{array}$$
 zu und schliesst

weiter, dass das Isodinaphtyl als ein β-β-Derivat, das Dinaphtyl von Lossen als ein α-α-Derivat aufzufassen sei. VIII.

Ueber die Zersetzungsprodukte der Salicylsäureanhydride bei der Destillation von Guido Goldschmidt (*Monatsh. für Chem.* 4, 121—126). Verfasser hat mit negativem Erfolge die von Märker durch trockene Destillation von Salicylsäureanhydrid (*Ann.* 124, 249) und von Kraut durch Destillation von Trisalicyclosalicylsäure (*Ann.* 150, 1) gewonnene Verbindung, C₆H₄O, darzustellen gesucht und dabei lediglich neben Phenol Carbonyldiphenyloxyd, C₁₃H₈O₂, vom Schmelzpunkt 172—173° (vergl. *diese Berichte* XIV, 187) erhalten. Pinner.

Zur Kenntniss der Destillationsprodukte des paraoxybenzoesäuren Kalkes von Guido Goldschmidt (*Monatsh. für Chem.* 4, 127—130). Verfasser hat das früher von ihm erwähnte, bei der Destillation von paraoxybenzoesäurem Kalk entstehende Nebenprodukt (vergl. *diese Berichte* XV, 1081) näher untersucht. Durch Destillation mit Wasserdampf und Krystallisation aus Alkohol gereinigt zeigte es sich als aus Diphenylenoxyd, C₁₂H₈O (Schmp. 83—84°), und aus Carbonyldiphenyloxyd, C₁₃H₈O₂, bestehend. Pinner.

Ueber eine neue Base der Chinolinreihe von E. Grimaux (*Compt. rend.* 96, 584). Mit Hilfe der von Skraup entdeckten Reaktion hat Verfasser durch Erhitzen von Anilin, Nitrobenzol und Zimmtaldehyd, d. h. Phenylacrolein, auf 170—180° Phenylchinolin, C₉H₆N · C₆H₅, dargestellt. Die beim Erhitzen entstandene schwarze Masse wird in Wasser aufgenommen, mit Kalilauge gefällt, der schwarze,

harzige Niederschlag in Aether gelöst und der Rückstand der ätherischen Lösung im Luftstrom bei hoher Temperatur überdestillirt. Das krystallinisch erstarrte Destillat wird mit wenig Aether gewaschen und aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Das Phenylchinolin krystallisirt in weissen, feinen Nadeln, schmilzt bei 84° und ist sehr leicht in Aether, wenig in kaltem, in 3—4 Theilen kochendem Alkohol, wenig in kochendem Petroleumäther löslich. Das Chlorhydrat und das Sulfat, welche durch viel Wasser zersetzt werden, ebenso das Chlorplatinat sind krystallisirbar. Die Ausbeute beträgt 10 pCt. vom verwendeten Anilin.

Pinner.

Derivate des Strychnins von Harriot (*Compt. rend.* 96, 585). Durch Auflösen von (60 g) Strychnin in (300 g) auf -10° abgekühlte, rauchende Salpetersäure, mit der Vorsicht, dass die Reaktionstemperatur nicht über -5° steigt, und Eingiessen der Lösung in (2 L) Wasser, erhält man das salpetersaure Salz eines Dinitrostrychnins als Niederschlag. Das freie Dinitrostrychnin, $C_{22}H_{20}N_2O_2(NO_2)_2$, gewinnt man durch Auflösen des salpetersauren Salzes in Wasser und Füllen mit Ammoniak. In Chloroform gelöst krystallisirt es nach Zusatz von Alkohol beim Verdunsten des Lösungsmittels in gelbbraunen, durchsichtigen Prismen, die in kochendem Wasser und in Alkohol sich lösen und bei 202° , ohne zu schmelzen, sich zersetzen. Seine Salze sind wenig in Wasser löslich. Sie lösen sich in concentrirten Säuren und werden durch Wasserzusatz daraus fast vollständig niedergeschlagen, so dass Verfasser diese Eigenschaft als Erkennungsmittel für Strychnin vorschlägt. Das Nitrat krystallisirt in Blättchen, das Chlorhydrat ist eine käsige Masse. Durch Zinn und Salzsäure wird die Base in Diamidostrychnin, $C_{20}H_{22}N_2O_2(NH_2)_2$, übergeführt. Letzteres krystallisirt aus Chloroform in Prismen, beginnt bei 225° sich zu zersetzen, ist wenig in Wasser, sehr wenig in Aether, leichter in Alkohol, namentlich in Chloroform löslich und giebt mit Natriumhypochlorit einen grünlichen Niederschlag, der auf Zusatz von Salzsäure mit grüner, dann blauer, dann violetter Farbe sich löst. Schwefelsäure und Kaliumbichromat liefert erst auf Zusatz von wenig Wasser Violettfärbung und Eisenchlorid erzeugt beim Kochen Rothfärbung. Das beschriebene Dinitrostrychnin ist verschieden von dem von Claus und Glassner (*diese Berichte* XIV, 773) dargestellten.

Pinner.

Ueber Colohicin und Colohicein von S. Zeisel (*Monatsh. für Chem.* 4, 162—164) ist eine vorläufige, im Auszuge kaum wiederzugebende Mittheilung, welche namentlich die Reaktionen des Colohiceins und einer noch nicht näher untersuchten und neben diesem aus Colohicin entstehenden Base, welche Apocolhicein genannt wird, enthält.

Pinner.

Ueber die Oxydation von Kynurin und Kynurensäure von Michael Kretschy (*Monatsh. für Chem.* 4, 156—161). Kynurin und Kynurensäure liefern bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat eine Säure, $C_9H_7NO_5$. Das Oxydationsprodukt lässt nach genügendem Eindampfen das Kaliumsalz der neuen Säure auskrystallisieren, aus dessen Lösung durch Salzsäure die Säure gefällt wird. Sie krystallisiert mit 1 H_2O in glänzenden, feinen Nadeln, ist schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich, löst sich auch in Alkohol und Aether, schmeckt schwach bitter, hinterher schwach brennend, giebt beim Erhitzen mit überschüssigem Kalk keinen Pyridingeruch, giebt in concentrirter Lösung mit Eisenchlorid einen Niederschlag, in verdünnter Lösung carminrothe Färbung und mit den Schwermetallen fast unlösliche Verbindungen. Beim Erhitzen liefert die Säure bei 183—185° ein weisses Sublimat, bei 188—189° schäumt sie lebhaft auf, ohne zur klaren Flüssigkeit zu schmelzen. Ihr Silbersalz, $C_9H_5NO_5Ag_2$, ist ein gallertartiger, ziemlich lichtbeständiger Niederschlag Pinner.

Beiträge zur Chemie der Nymphaeaceen von Wilhelm Grüning (*Pharm. Ztschr. f. Russl.* 1883, 97—106; 113—120; 129—137; 145—154; 161—170). Die quantitative Untersuchung wurde mit Wurzeln, Rhizomen und Samen der *Nymphaea alba* und mit Rhizomen und Samen von *Nuphar luteum* ausgeführt, welche aus dem nördlichen Livland stammten; das zur Darstellung der Gerbsäuren und Alkaloide dienende Material war in Kurland gesammelt.

Die ausführlich beschriebene quantitative Untersuchung ergab (siehe umstehende Tabelle Seite 970):

Aus 5 kg Rhizome des *Nuphar luteum* wurde durch Extraktion mit 93grädigem, siedendem Alkohol und weiteres im Original angegebenes Verfahren das Nupharin, $C_{18}H_{24}N_2O_2$, gewonnen, eine fast weisse, bröckliche, stark an den Fingern klebende Masse (20 g), welche bei 40—45° wieder zusammen backt und bei 65° syrupös wird; es löst sich in den üblichen Lösungsmitteln sowie in Säuren und giebt Fällungen mit den üblichen Alkaloidreagentien. Die Lösung des Nupharins in Säuren schmeckt bitter; in verdünnter Schwefelsäure gelöst und dann auf dem Wasserbade erwärmt, nimmt es eine, auf Wasserzusatz verschwindende Dunkelschwarzgrünfärbung an. Die Lösungen des Alkaloïds in Essig- und in Salzsäure erleiden beim Verdunsten über Schwefelsäure und Kalk tiefgehende Zersetzung. — Aus *Nymphaea alba* liess sich durch Extraktion mit Aether u. s. w. (siehe das Original) ein Alkaloid isoliren, welches im Verhalten gegen Gruppeneagentien und Lösungsmittel dem Nupharin völlig gleich ist, jedoch mit Schwefelsäure keine Farbenreaktion zeigt, und beim Verdunsten der essig- und salzsauren Lösung unverändert zurückbleibt; mit concentrirter Schwefelsäure und Kaliumchromat färbt es sich roth-

	Nuphar		Nymphaea		
	Rhizomen	Samen	Rhizomen	Wurzeln	Samen
Feuchtigkeit	10.30	11.31	10.56	6.71	9.06
Asche	5.19	0.89	5.47	10.07	2.12
Fett	0.77	0.51	1.49	0.59	1.06
In Aether lösliches Harz	0.60	2.11	1.55	1.38	0.21
In Aether unlösliches Harz und Phlobaphen	1.54	1.97	2.52	0.30	0.42
Schleim mit wenig Eiweiss	1.31	0.26	3.62	6.94	1.47
Gerbsäure	2.27	6.72	10.04	8.73	1.10
Durch Kupferacetat nicht fällbare Säuren	0.54	—	0.03	1.00	0.86
Glycose	5.93	—	6.25	5.62	0.94
Saccharose	1.21	—	—	—	—
In Wasser lösliche, nicht direkt bestimmbare Substanzen	4.40	1.38	1.92	3.60	1.13
Metarabinsäure mit wenig Eiweiss	2.50	0.86	3.26	6.11	0.46
In verdünnter Natronlauge löslich, durch Alkohol nicht fällbar	8.36	0.59	5.80	3.60	1.51
Stärke	18.70	44.00	20.18	4.09	47.09
Pararabinartige Substanz	3.81	—	1.80	1.20	—
Eiweiss	3.99	7.08	4.06	7.21	9.79
Lignin, einkrustierte Substanz u. s. w.	14.82	6.45	14.26	8.99	4.78
Mittellamelle	—	3.22	—	2.47	0.98
Cellulose	14.11	13.21	9	17.42	11.66

braun, dann (nach ca. 1 Stunde) hellgrün. — Aus dem Samen von *Nuphar luteum* wurde durch ein in der Kürze nicht wiederzugebendes Verfahren (siehe das Original) Nuphargerbsäure, $C_{56}H_{56}O_{37}$, eine hellgelbe, leicht zerreibliche Masse und Nupharphlobaphen, $C_{50}H_{50}O_{25}$, ein glänzender, schwarzer, amorpher Körper gewonnen: die Säure löst sich in 10procentiger Kochsalzlösung, das Phlobaphen nicht. — Die Rhizome der *Nymphaea alba* lieferten bei geeigneter Behandlung einen in absoluten Aether löslichen und einen unlöslichen Körper: ersterer ist das Tannonymphaein, $x C_{56}H_{52}O_{36}$, eine hellgelbe, amorphe, leicht zerreibliche Masse, letzterer das Nymphaeaphlobaphen, $x C_{56}H_{48}O_{36}$, eine spröde, glänzenschwarze, amorphe Substanz; ein dritter, in verdünnter Kochsalzlösung unlöslicher Körper wurde als unlösliche Gerbsäure, $C_{56}H_{56}O_{40}$, (vergl. Lüwe, *diese Berichte* XIV, 1209) bezeichnet und bildet eine amorphe, zu rothbraunem Pulver zerreibliche Masse; diese Säure wird zum Unterschied von den beiden vorangehend genannten Substanzen aus einer durch Essig- oder Gerbsäure hervorgebrachten, wässrigen Lösung bei reichlichem Wasserzusatz nicht gefällt; eine vierte Substanz, die Nymphaeagerbsäure, $C_{56}H_{58}O_{38}$, ist in verdünnter Kochsalzlösung löslich, wurde mit Essigäther extrahirt und bildet eine braunroth durchsichtige, amorphe, spröde Masse. — Die Spaltung der Gerbsäuren der Nymphaeaceen wurde in der Weise bewirkt, dass man die Lösung der Substanz in ausgekochtem Wasser mit 1.4 pCt. Schwefelsäure in Glasröhren derartig einschmolz, dass diese fast ganz gefüllt waren; darnach wurde erwärmt. Hierbei entstand I. aus der Nymphaeagerbsäure: 1) Ellagsäure, 2) eine durch schnelle Sauerstoffaufnahme in einen phlobaphenartigen Körper übergehende Substanz, 3) eine Substanz, welche durch Sauerstoffaufnahme Körper liefert, die mit der grünigen und der Grünsäure oder Viridinsäure (Runge) grosse Uebereinstimmung zeigen; 4) Gallussäure. II. Aus der unlöslichen Nymphaeagerbsäure: 1) Ellagsäure, 2) eine phlobaphenartige Substanz, 3) eine Substanz, welche durch Sauerstoffabsorption eine der ursprünglichen ähnliche Substanz liefert, 4) eine Substanz, welche durch schnelle Sauerstoffaufnahme in einen der grünigen Säure ähnlichen Körper übergeht, 5) Gallussäure. III. Das Nymphaaphlobaphen und Tannonymphaein verhielten sich wie die unlösliche Gerbsäure. IV. Nuphargerbsäure giebt 1) eine der Ellagsäure nahestehende Substanz, 2) einen durch Alkohol fällbaren, Leim fällenden Körper, 3) Gallussäure, 4) eine Substanz, welche durch Sauerstoff in einen der grünigen Säure ähnlichen Körper übergeht. V. Nupharphlobaphen gab dieselben Substanzen wie sub IV, ausserdem einen phlobaphenartigen Körper, der sich von dem aus Nymphaeagerbsäure entstandenen nicht unterschied. — Ueber die Beziehungen der einzelnen Substanzen zu einander vergleiche das Original.

Gabriel.

Chlornitrocampher von P. Cazeneuve (*Compt rend* 96, 589). Durch Auflösen von Monochlorcampher in der vierfachen Menge rauchender Salpetersäure und langsames Erhitzen der Lösung schliesslich bis 115°, so lange, bis das Gewicht der Flüssigkeit dem des verwendeten Chlorcamphers gleich geworden ist, erhält man unter anderen Produkten Chlornitrocampher, $C_{10}H_{14}OCINO_2$. Das Reaktionsprodukt wird erst mit kaltem Wasser, dann mit concentrirtem Ammoniak behandelt und der ungelöste Theil aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich der Chlornitrocampher in prismatischen Nadeln aus, die mässig in kaltem, sehr leicht in heissem Alkohol löslich sind, auch in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff sich lösen, schwachen Geruch und langsam sich entwickelnden brennenden Geschmack besitzen, bei 95° schmelzen und oberhalb 100° sich zersetzen. Der Chlornitrocampher ist linksdrehend, $(\alpha)_D = -6.2^\circ$.

Pinner.

Die Einwirkung von Kali auf Albumin von G. Stillingfleet Johnson (*Chem. News* 47, 87). Eiweiss oder reines Albumin mit verdünnter Kalilauge gekocht, liefert nach dem Verfasser kein Schwefelkalium, selbst wenn das Kochen in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas ausgeführt wird. Geschieht die Einwirkung bei Gegenwart von alkalischer Bleilösung, so bildet sich allerdings sogleich ein Niederschlag von Bleisulfid; dasselbe entsteht dagegen nicht, wenn eine mit verdünnter Kalilauge längere Zeit gekochte Albuminlösung mit alkalischer Bleilösung versetzt wird. Wird aber eine Albuminlösung, welche bei Zutritt von Luft längere Zeit mit verdünnter Kalilauge gekocht worden war, nun mit concentrirter Kalilösung behandelt, so tritt Schwefelkalium auf. Daraus schliesst der Verfasser, dass der Schwefel des Albumins unter der Wirkung von Kali in Tetrathionat übergehe.

Schertel.

Ueber das Türkischroth-Oel von E. Lauber (*Dingl. polyt. Journ.* 247, 469—471). Verfasser giebt in kurzen Zügen die Geschichte der Benutzung von Oel, resp. Ricinölsulfosaure zur Präparation der Baumwollenzeuge. Die Wirkung des Türkischrothöls wird folgendermassen interpretirt. Durch doppelte Zersetzung bildet sich ricinölsulfosaure, bei Erhöhung der Temperatur vielleicht hydroricinölsäure Thonerde (vergl. Fromy's Arbeiten über die Oelsäure); ob nun auf schon gefärbter Waare das Oel erst verbunden oder nachträglich das Färben vorgenommen wird, so hat man eine Doppelverbindung an Ricinusölsäure, Alizarin und Thonerde, welche einen bräunlichen Ton besitzt. Dämpft man nun, so werden die Sulfosauren zersetzt und es bildet sich eine Verbindung von Ricinusölsäure, Alizarin und Thonerde, welche die Eigenschaften des Türkischroth vollständig besitzt. (Vergl. F. Schatz, *diese Berichte* XVI, 431.)

Gabriel.

Ueber das Buttersäureferment in der Ackerkrume von P. Dehérain und L. Maquenne (*Bull. soc. chim.* 89, 49—52). Während das salpeterbildende Ferment der Ackerkrume (Schlösing und Müntz, *diese Berichte* X, 492 und die folgenden Jahrgänge) oxydierend wirkt, indem es die stickstoffhaltigen Materien in Salpeter verwandelt, finden Verfasser in der an organischen Stoffen reichen Ackerkrume ein Anaerobium, welches reducierend wirkt. Wird nämlich die mit Nitraten versetzte Erde einige Wochen unter Luftabschluss auf ca. 35° erhitzt, so entwickelt sich, wie bereits Schlösing fand (*diese Berichte* VI, 1261) Stickstoff und die Nitrats verschwinden, während die Erde sich schwärzt; die Gasentwicklung unterbleibt aber, wenn man die Erde mit Chloroform versetzt oder mindestens eine Stunde lang auf 120—125° erhitzt hat, beginnt dagegen wiederum auf Zusatz neuer Erde. In Berührung mit Zuckerwasser ruft die Erde nach circa 20 Stunden bei geeigneter Temperatur starke Gährung hervor, wobei Kohlensäure und Wasserstoff entweichen; die Flüssigkeit wimmelt von Vibrionen, welche, dem Buttersäureferment ähnlich, in mit Kreide versetztem Zuckerwasser eingesät, Buttersäure bilden. Auf Calciumlactat scheint das Ferment sehr wenig zu wirken, während es die Pflanzengewebe schnell zerstört; es steht also dem *Bacillus amylobacter* näher als dem Buttersäurevibrium Pasteur's. In Berührung mit Zucker und Kalisalpeter giebt das Mikrobium Buttersäure und Stickstoff, welchem jedoch zuweilen bis zu 40 pCt. Stickoxydul aber kein Wasserstoff beigemischt ist. — Um die Buttersäure aus den noch unveränderten Flüssigkeiten zu isoliren, werden letztere eingedampft und dann wiederholt mit kleinen Mengen Wasser und überschüssiger Borsäure aus dem Paraffinbad bei 160° abgetrieben. — Durch Kalk wird die Buttersäuregährung unmittelbar unterbrochen. Für die Agricultur ist die besprochene Gährung von Interesse, weil sie unter Umständen Aufschlüsse über den Verbleib des Stickstoffs in der Ackerkrume geben wird.

Gabriel.

Ueber die Absorption verdünnter Reagentien durch Baumwolle, Seide und Wolle von Edmund J. Mills und Jokichi Takamine (*Journ. Chem. Soc.* 1883, 142—153). Die Verfasser bestimmten die Mengen von Schwefelsäure, Salzsäure, Weinsäure, Natronhydrat und Natriumsulfat, welche ein bestimmtes Gewicht der drei genannten Faserstoffe in bestimmten Zeiträumen den sehr verdünnten Lösungen der Reagentien zu entziehen vermögen, sowie die relativen Mengen, welche Wolle und Seide aus verschiedenen Säuremischungen absorbiren.

Schertel.

Ueber die Kohlenwasserstoffe des Torfs von E. Durin (*Compt. rend.* 96, 652). Durch Destillation im luftverdünnten Raum und mit Hilfe überhitzten Wasserdampfes hat Verfasser aus dem Torf von

Aven (Finistère) einen weissen festen Körper isolirt, welcher saure Eigenschaften besitzt und dessen Zusammensetzung $C_{47}H_{94}O_2$ sein soll. Jedoch giebt Vorfasser zu, dass wahrscheinlich dieser Substanz noch paraffinartige Körper beigemischt sind. Dieser Körper entsteht jedoch nicht erst bei der Umbildung der Torfmoose zu Torf, sondern ist in den torfbildenden Moosen selbst enthalten, da aus Moosen, welche denen von *Aven* ähnlich sind, durch Ausziehen mit Aether eine wachsartige Substanz erhalten wurde, die die Hauptreaktionen der aus dem Torf gewonnenen Substanz besass.

Pinnor.

Physiologische Chemie.

Ueber die Alkalinität und die diastatische Wirkung des menschlichen Speichels von R. H. Chittenden und J. S. Ely (*Americ. Chem. Journ.* 1883, 329—333). Die Alkalinität schwankt bei den verschiedenen Individuen und in verschiedenen Zeiten zwischen 0.05 und 0.15 pCt. Na_2CO_3 und ist im Durchschnitt äquivalent 0.08 pCt. Na_2CO_3 . Die Intensität der diastatischen Wirkung bleibt fast vollkommen constant; von 0.5 g Stärke werden durch 12 ccm Speichel binnen 30 Minuten 42.8 pCt. in Zucker verwandelt.

Schotten.

Ueber das Verhalten der Gallensäuren zu Eiweiss und Peptonen, und über deren antiseptische Wirkungen von Richard Maly und Friedr. Emich (*Monatsh. für Chem.* 4, 89—120). Verfasser haben nachgewiesen, dass reine Pepton- und Propeptonlösungen durch Taurocholsäure und Glycocholsäure nicht gefällt werden, noch mit diesen Säuren Verbindungen eingehen. Vielmehr entsteht in Taurocholsäurelösung durch Peptonlösung ein harziger Niederschlag, der lediglich aus Gallensäure besteht. Hingegen wird Eiweiss durch Taurocholsäure quantitativ ausgefällt, die Fällung ist vollständiger als die durch Kochen bewirkte, aber der Niederschlag enthält mehr oder weniger mitgerissene Gallensäure, die sich nur äusserst schwierig durch Auskochen mit Alkohol entfernen lässt. Glycocholsäure fällt Eiweiss nicht vollständig.

Versuche über die antiseptischen Wirkungen der Gallensäuren ergaben, dass Fleisch durch einen Zusatz von 0.2 pCt. von Taurocholsäure oder Glycocholsäure nicht mehr in Fäulniss übergeht, wenngleich die Bildung von Schimmelpilzen dadurch nicht verhindert wird; dass dagegen die Fäulniss von Pankreas durch Zusatz selbst von 2 pCt. Glycocholsäure, wenn auch verzögert, doch nicht verhindert, während durch einen Zusatz von 0.5 pCt. Taurocholsäure die Fäulniss völlig

vernichtet wird. Die alkoholische Gährung wird durch 0.5 pCt. Taurocholsure völlig aufgehoben, durch kleinere Mengen verzögert; durch Glycocholsurezusatz scheint sie dagegen sogar befördert zu werden; die Milchsäuregährung wird durch Glycocholsure nur beeinträchtigt nicht verhindert, durch Taurocholsure schon bei Zusatz von 0.25 pCt. völlig aufgehoben. Die Pepsinverdauung wird durch 0.2 pCt. Taurocholsure vollstandig verhindert, während 1.0 pCt. Glycocholsure noch keinen Einfluss ausübt. Die Wirkung von Trypsin auf Stärke wird durch 0.1 pCt. Tauro- oder Glycocholsure vollstandig verhindert, die Wirkung von Speichel auf Stärke durch 0.2 pCt. Taurocholsure und durch 1 pCt. Glycocholsure aufgehoben, endlich die Wirkung von Emulsin auf Amygdalin durch 0.5 pCt. Taurocholsure vernichtet, während Glycocholsure ohne Einfluss ist. Pinner.

Analytische Chemie.

Neues Verfahren einer raschen maassanalytischen Bestimmung der Chromsäure in Chromaten und Dichromaten von Chalmers Harvey (*Chem. News* 47, 86). Das zur Bestimmung des Manganhyperoxydes vorgeschlagene Verfahren (*diese Berichte* XVI, 262) wird auch für Bestimmung der Chromsäure empfohlen. Die vom Verfasser gebrauchte Zinnchlorürlösung enthält 330 g krystallisiertes Salz im Liter. Schertel.

Ueber die Analyse von Sulfocarbonaten von O. Hehner und H. S. Carpenter (*The Analyst* VIII, 37). 3 — 5 g der im Handel vorkommenden Lösungen von Sulfocarbonat werden in einer kleinen 200—250 ccm fassenden Retorte mit kalter, concentrirter Lösung von Bleiacetat versetzt, bis die Flüssigkeit über dem Niederschlage farblos erscheint. Der Retorte werden zwei Stickstoffbestimmungsapparate vorgelegt, die mit starker Lösung von alkoholischem Kali gefüllt sind und mit Wasser gekühlt werden. Der Retorteninhalt wird etwa 5 Minuten zum Kochen erhitzt, der klare Inhalt der Absorptionsapparate in ein Becherglas gespullt, mit Essigsäure schwach angesäuert und das gebildete Xanthat mit einer Lösung von Kupfersulfat (12.47 g krystallisiertes Sulfat im Liter, 1 ccm = 0.0076 CS₂) titrirt. Das gelbe Kupferxanthat setzt beim Schütteln sich rasch ab. Kann die Entstehung weiteren Niederschlages nicht mehr beobachtet werden, so wird ein Tropfen der Flüssigkeit auf eine doppelte Lage Filtrirpapier gebracht und der auf dem unteren Blatte entstehende feuchte Fleck mit Kaliumferrocyanid versetzt. Wird eine Reaction bemerkbar, so

bringt man für je 100 ccm der Maassflüssigkeit 1 ccm in Abzug als diejenige Menge, welche bei Verdünnung mit 100 ccm Wasser nöthig ist, um noch eine Reaction mit Blutlangensalz sichtbar werden zu lassen.

Schertel.

Ueber die Verwendung von Lakmus, Methylorange, Phenacetolin und Phenolphthalein als Indicatoren von Robert T. Thomsen (*Chem. News* 47, 123—127 und 135—137). Die vergleichenden Versuche sind derart ausgeführt, dass etwa 100 ccm Flüssigkeit vorhanden waren, wenn die Endreaction eintrat; von der Indicatorlösung wurden je 0.5 ccm verwendet von solcher Concentration, dass im Moment des Farbumschlages die Intensität der Färbung bei allen annähernd gleich stark erschien. Die Titration fand meist mit normaler, zuweilen mit $\frac{1}{10}$ normaler Säure (resp. Alkali) statt. Die einzelnen Bemerkungen über den Farbumschlag u. s. w. sind im Original nachzulesen, und aus Mangel an Raum müssen wir uns sogar versagen, die zahlreichen Tabellen wiederzugeben, zu denen der Verfasser seine Beobachtungen zusammenstellt, welche die Verwendbarkeit der 4 Indicatoren nach folgenden Richtungen vergleichen: Empfindlichkeit bei Abwesenheit störender Agentien; Verwendung bei Bestimmung von Natron neben wenig Soda; Bestimmung von Ammoniumhydrat nach Maassgabe der Methode von Richter (*diese Berichte* XV, 88 f.); Bestimmung von Alkalien, wenn sie als Mono- und Bicarbonat vorliegen; Einfluss der Sulfate, Nitrats und Chloride der Alkalien; Verhalten der Alkalisulfite, des Natriumhyposulfits, des Natriumsulfits, der Alkaliphosphate (vgl. Tobias, *diese Berichte* XV, 2452) des Natriumsilicats, der Thonerde, der Alkalinitrite; die Bestimmung der Soda im Borax, endlich die Ausmessung verschiedener freien Säuren wie Salpeter-, Schwefel-, Salz-, Oxal-, Essig-, Wein- und Citronensäure.

Gabriel.

Ueber Stärkebestimmung in Körnerfrüchten von G. Francke (*Dingl. polyt. Journ.* 247, 380—381). [Aus *Zeitschrift für Spiritusindustrie* 1882, 306]. Schliesst man die Stärke mit 1 procent. Schwefelsäure unter Druck auf, so fallen die Resultate zu hoch aus, weil etwas Cellulose mitgelöst wird. Arbeitet man ohne jeden Säurezusatz, so tritt, selbst bei höherem Druck nur langsam Lösung der Stärke ein, und es ist ihre Ausscheidung während der Filtration zu befürchten: um sicherer zu gehen, wollte man eine Vorverzuckerung durch Digestion der gemahlten Frucht mit Diastase bei 50° stattfinden lassen; allein auch unter diesen Umständen erhält man, wie des Verfassers Versuche zeigen, zu niedrige Zahlen. — Eine reine Kartoffelstärke, welche durch direkte Inversion mit Salzsäure 82 pCt. Stärke ergeben hatte, zeigte, in der üblichen Weise verkleistert, $\frac{1}{2}$ Stunde mit Malzauszug verzuckert und dann bei 140° 4 Stunden erhitzt, nur 76.75 pCt. Stärke

(nach der aus Fehling'scher Lösung reducirten Kupfermenge berechnet). Dass aber die Stärke bei 140° noch nicht zersetzt wird, geht aus der Beobachtung hervor, dass gewisse Stärkemengen dasselbe Resultat gaben, gleichgültig ob sie nach vorangegangener 4 stündiger Digestion bei 140° oder direkt mit Salzsäure invertirt wurden; wohl aber zeigte es sich, dass bei 140° die durch Wirkung der Diastase gebildete Maltose theilweis (ein Versuch ergab 7.4 pCt.) zerstört wird; ein zu hohes Dämpfen ist also für die Praxis von Nachtheil, weil der vorhandene Zucker in nicht mehr gährungsfähige Stoffe (Furfurol?) übergeht. — Der Zusatz geringer Milchsäuremengen (schon bei 0.5 pCt. geht Cellulose in Lösung) verhindert die unter Hochdruck eintretende Zuckerzersetzung nicht, doch bewirkt er eine leichtere Filtration der gelösten Stärke vom Rückstand. Die Abweichung der Resultate vom wahren Stärkegehalt hängt von der Feinheit der Körnung ab. Erhitzt man Stärke unter Druck mit Wasser allein und dann mit verdünnter Milchsäure, so werden in beiden Fällen 3.96 pCt. in Zucker verwandelt. Versuche, den Stärkegehalt der Körnerfrüchte durch direktes Erhitzen mit Salzsäure auf dem Wasserbad zu bestimmen, geben keine sicheren Resultate, weil die Cellulose verschiedener Körnerfrüchte nicht dieselbe ist. Man muss also mit Wasser unter Druck mit etwaiger Mitbenutzung von Milchsäure aufschliessen.

Gabriel.

Analyse von Konkretionen aus feuerfestem Thone von Bachmut von Kondakow (*Journ. der russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1883, 1, 89). Die Analyse des hellgelbe Konkretionen darstellenden Minerals ergab eine Zusammensetzung der Formel: $R_2OSO_3 \cdot 4(Fe_2O_3SO_3) \cdot 9H_2O \cdot SiO_2 \cdot 17S$, wo R = K und Na bedeutet, sehr nahe kommt:

Berechnet nach der Formel	Gefunden	
$K_2O = 1.65$	1.65 pCt.	
$Na_2O = 2.19$	2.49 »	
$Fe_2O_3 = 33.69$	32.78 »	
$SO_3 = 22.65$	22.81 »	
$H_2O = 8.21$	8.2 »	
$SiO_2 = 3.16$	3.7 »	
$S = 28.81$	28.37 »	Jawein.

Ueber die Zusammensetzung einer Humus-Substanz aus russischem Tschernosem von Gawrilow (*Protok. der russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1883, 59). Die Humus-Substanz war aus einem Tschernosem des Gouvernements Tula nach der Methode von Grandeau ausgezogen, wobei jedoch die erhaltene Lösung nicht zur Trockne verdampft, sondern mit Salzsäure gefällt und der entstandene schwarze Niederschlag mit derselben Säure gewaschen worden war. Dieser Niederschlag, der jedenfalls homogener sein musste, als der nach Grandeau zu erhaltende, da aus ihm ja alle die Stoffe entfernt worden

waren, die in Wasser, Kohlensäurem Ammonium und Salzsäure löslich sind, enthält ungefähr 12 pCt. Asche von der Zusammensetzung: $\text{SiO}_2 = 42.12$ pCt.; $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 9.8$ pCt.; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 26.77$ pCt.; $\text{P}_2\text{O}_5 = 15.5$ pCt.; $\text{K}_2\text{O} = 2.4$ pCt. und kleine Mengen von Natron, Kalk und Magnesia. Wie aus dem Angeführten zu ersehen, hatte man also in Gegenwart von Eisenoxyd und Thonerde die Phosphorsäure in ammoniakalischer Lösung, aus der sie durch Salzsäure gefällt werden konnte.

Jawolin.

Analyse der Mineralwasser von Slawinsk von A. Orłowski (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1883, [1], 75). Slawinsk liegt 3 Werst nördlich von der polnischen Gouvernementsstadt Lublin. Dasselbst befinden sich zwei zu den besten eisenhaltigen Mineralwassern gehörende Quellen, die eine konstante Temperatur von 9.5° besitzen. Die sogenannte Grosse Quelle oder »Bolschoi« wird hauptsächlich zu Bädern benutzt, während das Wasser der Quelle »Kasimir« meist zum Trinken dient. Die Analysen ergaben folgende Bestandtheile in 1000 Theilen Wasser:

	Bolschoi	Kasimir
Specificsches Gewicht	1.000923	1.000802
Gesamtrückstand	0.489590	0.414660
Kaliumoxyd	0.003297	0.010574
Natriumoxyd	0.011143	0.003336
Calciumoxyd	0.136823	0.125485
Magnesiumoxyd	0.033164	0.032977
Eisenoxydul	0.018168	0.015459
Manganoxydul	0.000442	0.000430
Aluminiumoxyd	0.001904	0.001784
Chlor	0.005561	0.004588
Phosphorsäureanhydrid	0.002622	0.001462
Schwefelsäureanhydrid	0.008042	0.008051
Kieselsäureanhydrid	0.038044	0.034647
Kohlensäureanhydrid	0.355459	0.334956
Borsäure	Spuren	Spuren
Organische Stoffe	0.024976	0.029976
Methan	0.004334	0.003761
Stickstoff	0.000198	0.000166

Das Mineralwasser von Slawinsk nähert sich sowohl seiner Zusammensetzung als auch seiner Wirkung nach am meisten dem Mineralwasser von Spaa Bouchon.

Jawolin.

Bericht über Patente

von Rud. Biedermann.

J. Berger Spance und Alex. Watt in London. Darstellung von Aetznatron und Chlor durch Zersetzung von Salzlösungen. (Engl. P. 1630 vom 4. April 1882.) Die Erfinder kommen auf das oft versuchte Verfahren zurück, Kochsalz mit Hilfe von Elektrizität zu zersetzen. Die Kosten für Erzeugung der Elektrizität sollen dadurch herabgemindert werden, dass das bei dem Verfahren entwickelte Wasserstoffgas als Motor zum Treiben von Gasmaschinen nutzbar gemacht wird. Die 50° warme, concentrirte Kochsalzlösung befindet sich in einem Behälter, der durch Gipswände in poröse Zellen getheilt ist. Als Elektroden dient Gaskoks. Während in einer Abtheilung, welche eine negative Elektrode enthält, unter Entwicklung von Wasserstoff Aetznatronlösung sich bildet, wird an der positiven Elektrode Chlor frei, das zur Chlorkalkbereitung verwendet wird. Das Wasserstoffgas wird in einen Gasbehälter gesammelt und dient dann zum Treiben einer Gasmaschine, welche ihrerseits die elektrodynamische Maschine in Bewegung setzt, oder es kann verbrannt zum Eindampfen der Salzlösungen dienen.

Ludwig Mond in Northwich. Neuerungen in der Darstellung von Cyanverbindungen und des Ammoniaks. (D. P. 21175 vom 31. Januar 1882.) Baryumcarbonat und Kohle werden in einer Stickstoffatmosphäre erhitzt und das entstandene Cyanbaryum wird durch Erhitzen im Wasserdampfstrom in Ammoniak und Baryumcarbonat zersetzt.

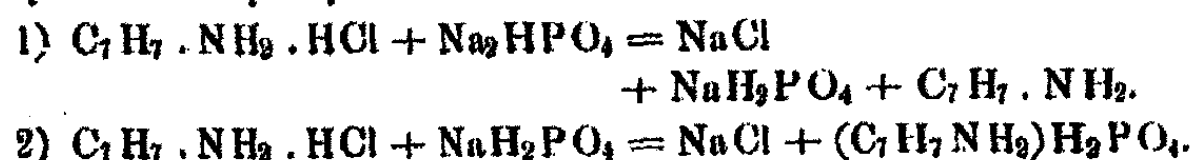
Witherit wird mit Coks oder Holzkohle und Pech zu Briquettes geformt, die zweckmässig vorerst in einer reducirenden Flamme erhitzt werden, bis das Pech vercokt ist und das Baryumcarbonat seine Kohlensäure verloren hat. Dann wird die Masse in einem Ringofen gebrannt. Die mit Briquettesbruchstücken gefüllte Kammer wird mittelst eines etwa 1400° heissen Gasstromes, welcher möglichst reich an Stickstoff, möglichst arm an Kohlensäure, Sauerstoff und Wasserdampf ist, erhitzt. Als Gase eignen sich besonders die aus den Kohlensäureabsorptionsapparaten der Ammoniak-Sodafabrikation entweichenden. Nachdem dieselben in den vorhergehenden Ringofenkammern die cyanidhaltigen Briquettes abgekühlt und sich selbst dabei vorgewärmt haben, werden sie in einem Siemens'schen Regenerator auf die erforderliche Temperatur gebracht und gelangen dann in die zu erhitzende Kammer. Nachdem genügend Cyanid gebildet ist,

wird der heisse Gasstrom unterbrochen und kaltes Gas von derselben Zusammensetzung eingeleitet, bis die Temperatur auf 500° gesunken ist. Dann wird Dampf eingeleitet und das entstehende Ammoniak wird mittelst eines Aspirators abgesaugt. Wenn man die Cyanverbindungen selbst gewinnen will, so muss die Abkühlung bis auf unter 300° fortgesetzt werden. Die dazu angewendeten Vorrichtungen können ohne Zuhilfenahme der Zeichnung nicht gut beschrieben werden.

Ludwig Mond in Northwich. Darstellung der Superoxyde von alkalischen Erden und von Wasserstoff. (Engl. P. 1683 vom 6. April 1883.) Wasserstoffsuperoxyd soll für Bleichzwecke namentlich durch Calciumsuperoxyd ersetzt werden. Zur Gewinnung aller der Peroxyde wird immer zuerst Baryumsuperoxyd dargestellt. Blöcke aus Baryumcarbonat, Pech, Kohle, zweckmässig unter Zusatz von Magnesia, um sie weniger schmelzbar zu machen, werden in dem oberen Theil eines Cupolofens auf etwa 1200° erhitzt, und in den untern Theil des Ofens wird Luft von 400 bis 500° eingeführt. Indem der in der heissesten Ofenzone entstandene Aetzbaryt nach unten sinkt, kühlt er sich bis auf 550° ab und beginnt dann Sauerstoff zu absorbiren, was bis zu einer Temperatur von 450° dauert. Das Superoxyd wird unten abgezogen. Anstatt eines Cupolofens kann auch ein Ringofen angewendet werden. Die abgezogene Masse, welche auch noch Baryumcarbonat und Aetzbaryt enthält, wird zur Entfernung des letzteren zunächst mit Wasser ausgelaugt und dann mit Kohlensäure und Wasser behandelt. Die Masse wird vorher mit wenig Wasser angerieben; die Kohlensäureeinwirkung findet in einem Gefässe statt, welches gut abgekühlt werden kann. Hierbei dürfen keine oxydirbare und reducible Stoffe, wie Eisenoxyd, zugegen sein. Man wendet deshalb den gefüllten kohlensauren Baryt wiederholt an. Die Lösung von Wasserstoffsuperoxyd dient zur Bereitung der andern Peroxyde, indem dieselbe z. B. mit Kalkmilch oder Kalkwasser zusammengebracht wird. Das sehr unlösliche Calciumsuperoxydhydrat wird abfiltrirt und kommt in feuchtem Zustande in den Handel; es soll dem Chlorkalk Concurrenz machen.

Leo Levy in Mannheim. Verfahren zur Trennung von Paratoluidin und Orthotoluidin, sowie des Anilins und Paratoluidins vom Orthotoluidin. (D. P. 22139 vom 26. Juli 1882.) Während beim direkten Sättigen der genannten Basen mit Phosphorsäure oder Arsensäure Salze von ungefähr denselben Löslichkeitsverhältnissen sich ergeben, treten bedeutende Unterschiede auf, wenn diese Salze durch doppelte Zersetzung dargestellt werden. Salzsäures Anilin und salzsaures Paratoluidin zersetzen sich mit dem secundären Natriumphosphat so, dass die secundären Phosphate der Basen entstehen, also $(C_6H_5NH_2)_2HPO_4$. Salzsäures Orthotoluidin liefert

dagegen unter gleichen Umständen zu 80 pCt. freies Orthotoluidin, zu 20 pCt. saures phosphorsaures Orthotoluidin:



Man versetzt also das Gemisch der salzsauren Salze der Basen mit einer Lösung von Natriumphosphat, bringt den entstehenden Krystallbrei durch Erwärmen in Lösung und hebt die obenauf schwimmende Oelschicht von Orthotoluidin ab. Beim Erkalten krystallisiren die Phosphate des Anilins und Paratoluidins vollständig aus, während das Orthotoluidinsalz gelöst bleibt. Phosphorsaures Natrium gewinnt man bei der Abscheidung der freien Basen immer wieder. Ebenso verhält sich arsensaures Natrium. Man kann auf diese Weise reines Para- und Orthotoluidin aus gewöhnlichem Toluidin, ferner Orthotoluidin, Safraninöl und »Anilin für Roth« aus den Echappé's gewinnen.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst am Main. Verfahren zur Darstellung bordeauxrother Tetrazofarbstoffe. Zusatz zu No. 16482 vom 14. November 1879. (D. P. 22010 vom 2. September 1882.) Als Vervollständigung der im Hauptpatent angeführten Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen aus Diazoazobenzol oder dessen Homologen etc. wird die folgende Methode zur Darstellung bordeauxrother Farbstoffe aus Diazoazoxylol und den Disulfosäuren des Betanaphtols angeführt.

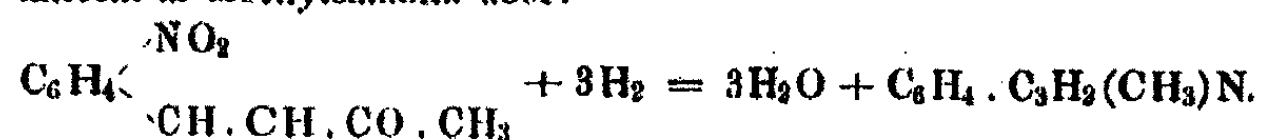
50 kg salzsaures Amidoazoxylol, in 200 kg Wasser suspendirt, werden unter Zusatz von 20 kg 33 pCt. HCl enthaltender Salzsäure mit 12 kg salpetrigsaurem Natron in salzsaures Diazoazoxylol übergeführt. Die so erhaltene Lösung der Diazoverbindung lässt man in eine Lösung von 60 kg betanaphtoldisulfosaurem Natron [sei es nun R-Salz, G-Salz oder ein Gemisch beider (vergl. D. P. No. 3229; diese Berichte XII, S. 144)] in 200 kg Wasser und 14 kg 24 pCt. NH₃ enthaltendem Ammoniak langsam einfließen. Der gebildete Farbstoff wird durch Kochsalz gefällt und in bekannter Weise gereinigt.

Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst am Main. Darstellung von Azofarbstoffen aus den Trisulfosäuren des Betanaphtols. (D. P. 22083 vom 26. Mai 1882.) Um die Betanaphtoltrisulfosäure darzustellen, setzt man zu 4 bis 5 Theilen rauschender Schwefelsäure von 20 pCt. SO₃-Gehalt 1 Theil Naphtol, wobei die Temperatur der Mischung auf 140—160° steigt und so lange aufrecht erhalten wird, bis eine Probe mit Ammoniak eine Lösung von rein grüner Fluorescenz und mit Diazoxylo in alkalischer Lösung erst nach einiger Zeit einen Farbstoff liefert.¹⁾ Mit der

¹⁾ Vergl. diese Berichte: Lovinstein, S. 462 und Limpach, S. 726.

Trisulfosäure werden die verschiedensten Diazoverbindungen in gebräuchlicher Weise combinirt. Die Diazoverbindung der Alphanaphtylaminsulfosäure liefert einen schön rothen Farbstoff, die Diazoverbindung des Amidoazobenzols oder deren Sulfosäure blaurothe Farbstoffe. Der beim Vermischen der Componenten sich ausscheidende, voluminöse Niederschlag wird durch Auflösen in Wasser und Aussalzen gereinigt.

Farbwerke, vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a/M. Verfahren zur Darstellung von Methylchinolin aus Orthonitrobenzylidenaceton. (D. P. 22138 vom 25. Juli 1882.) Das Orthonitrobenzylidenaceton geht bei Behandlung mit Reduktionsmitteln in Methylchinolin über:



Das Methylchinolin ist mit Wasserdämpfen flüchtig, Siedep. 240°. Es soll zur Darstellung von Azofarbstoffen benutzt werden.

Dahl & Co. in Barmen. Verfahren zur Darstellung gelber Farbstoffe (der Sulfosäuren des Phenylamidoazobenzols). (D. P. 21903 vom 25. März 1882 ab.) Während die Phenylamidoazobenzolmonosulfosäuren röthlich gelb bis orange, die Homologen derselben orange bis gelbroth färben, liefern diese Farbstoffe, welche Polysulfosäuren (Tri- und Tetrasulfosäuren) des Phenylamidoazobenzols sind, sehr reine gelbe Töne. Die Homologen färben röthlich gelb bis orange. — Das Phenylamidoazobenzol



lässt sich leicht nach der von Witt (diese Berichte XII, 260) beschriebenen Methode darstellen; zur Darstellung der Monosulfosäuren wendet man anstatt des Diazobenzols die von den Monosulfosäuren des Anilins derivirenden Diazoverbindungen an. Die Polysulfosäuren werden aus dem Phenylamidoazobenzol durch Einwirkung rauchender Schwefelsäure, oder durch Einwirkung von Schwefelsäurechlorhydrin, oder durch Einwirkung von Schwefelsäuremonohydrat und Alkalipyrosulfaten dargestellt; in gleicher Weise aus den Phenylamidoazobenzolmonosulfosäuren.

Wegen der leichteren Herstellungsweise der Phenylamidoazobenzolmonosulfosäuren ist die Anwendung derselben zur Darstellung der Polysulfosäuren der des Phenylamidoazobenzols vorzuziehen. — Die Farbstoffe werden als Kali- oder Natronsalze in trockenem Zustande in den Handel gebracht.

Adolf Keim in München. Neuerungen an dem Verfahren zur Herstellung wetterbeständiger Wandgemälde und flammensicherer Theaterdecorationen. (D. P. 21874 v. 16. Juni 1882; Zusatz zu D. P. 19210; vergl.). Die nach dem Hauptpatent

bereiteten Farben erhalten noch Zusätze von Flussspath, Zinkoxyd, Marmor, Glaspulver, Braunstein oder Bariumcarbonat. Diese Körper haben eine grosse Bindungsfähigkeit für kieselbares Alkali, ohne starke Deckkraft zu zeigen. Ferner wird ein Verfahren zur Präparierung von Malerleinwand angegeben, welches darin besteht, dass dieselbe mit einer Lösung von Magnesiumsulfat, Aetzbaryt, Wasserglaslösung und Kieselfluorwasserstoffsäure getränkt und hierauf mit dem Malgrunde, bestehend aus Bariumcarbonat, Marmor und Kaliwasserglas, versehen wird. Diese Leinwand bleibt rollbar und ist flammensicher.

Qu. van Gelder in Delft. Herstellung eines Oelanstrichs unter Anwendung von frisch gefälltem kieselbarem Zink. (D. P. 21911 v. 19. Aug. 1882.) Eine Lösung von essigsäurem Zink wird mit Wasserglas gefällt. Der Niederschlag wird abfiltrirt, ausgewaschen und mässig getrocknet. Dann wird derselbe mit in Leinöl angerührtem Zinkweiss innig gemischt.

Peter Reid in Passaic und John Eastwood in Belleville (V. S. A.). Verfahren zur Herstellung von Farben zum Bedrucken von Textilstoffen etc. (D. P. 22112 v. 18. April 1882.) Um die Farben besser zu fixiren, wird den betreffenden Farbstoffen eine Lösung von Pyroxylin und Campher in Alkohol, Holznaphta oder dergl. zugesetzt. Eine solche Farbe besitzt eine passende Consistenz und kann in gebräuchlicher Weise auf Walzen, Typen und dergl. zur Herstellung eines Druckes auf Textilstoffe, Leder, Papier u. s. w. Anwendung finden.

Oskar Liebreich in Berlin. Anwendung von kaltver-seifbare Fette enthaltenden Früchten in stark zerkleinertem Zustande zur Seifenbereitung. (D. P. 21585 vom 12. April 1882.) Dieses Verfahren bezweckt eine Gewinnung von Seife aus Oelfrüchten, besonders der Palmfrucht, ohne vorheriges Pressen.

Die Palmfrucht wird in Stücken bei 120° geröstet und dann gemahlen, bis sie breiartig wird. Der Brei wird mit concentrirter Natron- oder Kalilauge versetzt und unter Ersetzung des verdampfenden Wassers mehrere Stunden auf 100° erhitzt. Nach beendeter Verseifung setzt man mehr Wasser hinzu und colirt die Lösung. Der Rückstand wird wiederholt ausgelaugt und dann abgepresst. Die Lösung wird abgedampft, wodurch man eine schwarze Rohseife erhält, oder sie wird in geeigneter Concentration ausgesalzen, wobei sich eine Kernseife abscheidet, die dann geschliffen wird.

Société E. Brochon & Co. in Mailand. Verfahren zur Glyoeringewinnung aus Seifenwässern. (D. P. 21586 vom 13. Juni 1882.) Nach diesem complicirten Verfahren werden die

Seifenwässer mit Kochsalz versetzt. Die filtrirte Flüssigkeit wird mit Salzsäure oder Schwefelsäure angesäuert, wobei sich fette Säuren abscheiden, die aus der Flüssigkeit durch ein Klärungsmittel niedergeschlagen werden. Als solches verwendet man Albumin oder dergl., das durch ein Metallsalz zum Gerinnen gebracht wird. Der Ueberschuss des Metallsalzes wird dadurch gefällt, dass man der heissen Flüssigkeit Kalkmilch hinzusetzt; einen geringen Ueberfluss von Kalk scheidet man wieder durch eine abgemessene Menge von doppelkohlen-saurem Natron ab und neutralisirt mit Salzsäure. Nun wird die Flüssigkeit eingedampft. Man benutzt ein System von Pfannen in der Art, dass die Lauge dieselben der Reihe nach durchfließt, während das auskrystallisirende Salz im entgegengesetzten Sinne von einer Pfanne in die andere gedrückt wird. Es ist dann in der ersten Pfanne eine zwar an Kochsalz gesättigte, doch in Bezug auf Glycerin sehr verdünnte Lauge vorhanden, so dass das hier herausgezogene Salz direct verwendet werden kann. — Die Lauge aus der letzten Pfanne wird auf Glycerin verarbeitet.

Richard Jacobsen in Berlin. Verfahren zur Herstellung eines als Klärmittel dienenden Klärpapiers. (D. P. 21591 vom 22. Juli 1882.) Zur Klärung von Wein, Bier und Spirituosen wird ungeleimtes Papier, Papierstoff, Cellulose oder ähnliches Material benutzt, welches mit Klärmitteln wie Eiweiß, Hausenblase, Gelatine oder Tannin imprägnirt ist. Dabei kann ein bestimmtes Format des Papiers einem bestimmten Quantum zu klärender Flüssigkeit entsprechen. Vor dem Gebrauch wird die Masse aufgeweicht.

Josef Horadam in Düsseldorf. Conservirung von Leimgallerte und Herstellung von flüssigem Leim. (D. P. 22269 vom 13. September 1882.) Die Leimgallerte erhält einen Zusatz von 8 bis 10 pCt. Choralcium oder Chlormagnesium, wodurch die Fäulnis verhindert wird. Die Bindekraft des Leims soll dadurch nicht beeinträchtigt werden. Bei Zusatz von 30 pCt., auf das Trockengewicht des Leims bezogen, erhält man flüssigen Leim von grosser Haltbarkeit.

C. Scheibler in Berlin. Verfahren zur Abscheidung des Zuckers aus Melassen und Syrupen durch Erzeugung von Strontianzucker bei niedrigen Temperaturen. (D. P. 22000 vom 29. April 1882.) Eine heiss bereitete Lösung von Monostrontium-saccharat bleibt nach dem Erkalten längere Zeit übersättigt. Während sie der Ruhe überlassen oder durch Zusatz von etwas Strontianhydrat zur Krystallisation angeregt wird, krystallisirt Strontianhydrat aus; beim Umrühren, besonders aber bei gleichzeitiger Zufügung einer kleinen Menge Monostrontiumsaccharat zur Anregung der Krystallisation scheidet sich dieses in warzigen, aus einem feinkörnigen Pulver be-

stehenden Massen aus. -- Man löst $\frac{1}{2}$ k Strontianhydrat, $\text{Sr}(\text{OH})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$, in $1\frac{1}{2}$ k kochendem Wasser, mischt unter Umrühren 1 k Melasse (annähernd entsprechend der nach der Theorie erforderlichen Menge Zucker) hinzu, lässt die fast klare Melasselösung erkalten, rührt sie anhaltend oder zeitweilig unter Zutüfung einer kleinen Menge Monostrontiumsaccharat um, trennt das nach 12 bis 24 Stunden sich ausscheidende, mit der Mutterlauge einen dicken Brei bildende Monostrontiumsaccharat ($\frac{2}{3}$ bis $\frac{3}{4}$ der theoretischen Ausbeute) von derselben durch bekannte Apparate und wäscht es mit Wasser oder einer kalt gesättigten Lösung von Strontianhydrat aus. — Um den noch in der Nichtzuckermutterlauge gelöst gebliebenen Zucker zu gewinnen und so eine Ausbeute bis zu 96 bis 97 pCt. der theoretischen zu erhalten, wird derselbe aus ersterer nach Zusatz von Strontianhydrat in starkem Ueberschusse durch anhaltendes Kochen als Bistrontiumsaccharat ausgefällt. Der alsdann noch gelöste Strontian wird durch Ausfällung mit Kohlensäure wieder gewonnen. Die dann bleibende letzte Lauge wird nicht weiter auf Zucker verarbeitet. Aus dem noch mit Mutterlauge durchtränkten Bistrontiumsaccharat wird durch Auflösen in kalter Melasse und Zusatz einer heiss gesättigten Lösung von Strontianhydrat wieder eine Lösung von Monostrontiumsaccharat hergestellt, aus der dasselbe in der früher beschriebenen Weise gewonnen wird. Die Melasse soll, nach diesem Verfahren verarbeitet, fast vollkommen in Monostrontiumsaccharat einerseits und fast zuckerfreie Abfalllauge andererseits zerlegt werden. Die Abscheidung des Zuckers aus dem Monostrontiumsaccharat geschieht in bekannter Weise oder indem man zunächst erst noch einen Theil des Strontians als Strontianhydrat abscheidet, um ihn zu neuen Fällungen zu benutzen. Löst man nämlich das Saccharat in heissem, jedoch nicht kochendem Wasser und lässt die filtrirte Lösung langsam, ohne umzurühren, erkalten, so krystallisirt ein Theil des Strontians als Strontianhydrat wieder aus.

Dr. Arno Behr in Jersey City (New-Jersey, V. S. A.) Neuerungen an dem unter No. 17520 patentirten Verfahren zur Raffination und Krystallisation von Stärkezucker. (D. P. 21401 vom 18. April 1882.) Eine Lösung von Traubenzucker, welche nur etwa 13 pCt. Wasser enthält, wird auf einer Temperatur von ungefähr 30° erhalten, bis die dann erfolgende Krystallisation des wasserfreien Traubenzuckers vollendet ist. Dieselbe beansprucht um so mehr Zeit, je unreiner der Zucker ist und wird bedeutend beschleunigt durch Zumischung einer minimalen Menge krystallisirten wasserfreien Traubenzuckers. Bei einer Lösung z. B., welche in 100 Theilen Trockensubstanz 92 Theile reinen Traubenzucker enthält, genügen $\frac{1}{500\,000}$ bis $\frac{1}{300\,000}$ eines gröbereren Pulvers der Krystalle.

Die Krystallisation dauert dann etwa eine Woche und liefert Krystalle von der für die Centrifuge nothwendigen Grösse. Ein stärkerer Zusatz von Krystallen oder fortgesetztes Röhren bewirken eine feinere Krystallisation. Die Gegenwart von krystallisiertem Traubenzuckerhydrat beeinträchtigt die erfolgreiche Ausführung des Verfahrens. Die krystallisierten Zuckermassen werden durch ein Brechwerk oder eine Schneidemaschine zu einer halbflüssigen Masse zerkleinert, und da der den Krystallen anhaftende Syrup sonst leicht trübe und steif wird, unmittelbar darauf wie Rohrzuckerfüllmasse centrifugirt und, wenn nöthig, ausgedeckt. Das Verfahren findet sowohl auf fertigen käuflichen Traubenzucker als auch auf Lösungen, welche durch Umwandlung von Stärke erhalten wurden, Anwendung.

Hermann Aron in Berlin. Herstellung eines neuen Stoffes aus Metall und Cellulose für elektrotechnische Zwecke. (D. P. 21957 vom 22. Juni 1882.) Diese Anwendung der Cellulose in der Elektrotechnik basirt auf der Eigenschaft ihrer Derivate, als Schiessbaumwolle, Collodium u.s.w., mit den meisten Metalloxyden, z. B. Bleisuperoxyd einen Stoff zu bilden, welcher unter gewissen Umständen den elektrischen Strom leitet. Patentinhaber nennt so hergestellte Stoffe Metallodium. Ausser Metalloxyden kann man auch in wässerigen Flüssigkeiten unlösliche Salze, wie schwefelsaures Bleioxyd, kohlsaures Bleioxyd u.s.w., benutzen. — Das Metallodium lässt sich sowohl durch chemische als auch durch galvanische Mittel reduciren. Dabei geht das Metalloxyd in Metall über und die Derivate der Cellulose verwandeln sich in Cellulose zurück. — Um die Leitungsfähigkeit und Festigkeit des Metallodiums zu erhöhen, kann man ihm Kohlenstoff mechanisch beimengen.

Berichtigungen:

Jahrgang XVI, No. 3, S. 385, Z. 8 v. u. lies: »H. Michaelis« statt »A.
Michaelis«.
» » » 5, » 797, » 9 v. o. lies: »Shenstone« statt »Sten-
stone«.

**Nächste Sitzung: Montag, 23. April 1883 im Saale der
Bauakademie am Schinkelplatz.**

Sitzung vom 23. April 1883.

Vorsitzender: Hr. C. Liebermann, Vice-Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Wilhelm Kleemann, } Karlsruhe;
Ernst Stiemer, }

M. Wallach, } Marburg;
D. v. Hagen, }

W. O. Atwater, Middletown, Connecticut, U. S. A.;

Dr. Livio Sostegni, Rom;

Dr. Sachse, Berlin;

A. Scott, May. Art., Cambridge.

Zum ausserordentlichen Mitgliede wird vorgeschlagen Herr:

Peter Meyer, Berlin.

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

- 135. Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas. Tome II. No. 1.
- 366. Beilstein, F. Handbuch der organischen Chemie. 14. (Schluss)-Lieferung. Hamburg und Leipzig 1883.
- 395. Ladenburg, A. Handwörterbuch der Chemie. 4. Lieferung. Breslau 1883.
- 377. Losanitsch, S. M. Chemie auf Grundlage der modernen Theorien. II. Theil: Organische Chemie. 2. Auflage. Belgrad 1883. (In serbischer Sprache.)
- 1426. Schottländer, P. Beiträge zur Kenntniss der Goldverbindungen. Sep.-Abdr.
- 1427. Schulz, Hermann. Ueber die Einwirkung von Säurechloriden und Bromiden auf Chinone. Inaug.-Diss. Marburg 1883.

Der Vorsitzende:

C. Liebermann.

Der Schriftführer:

A. Pinner.

Mittheilungen.

194. A. Reyohler: Silbernitrat und Ammoniak.

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

Es sind bis jetzt zwei Silbernitratammoniakverbindungen beschrieben worden. Trockenensalpetersaures Silberoxyd absorbiert das Ammoniakgas rasch unter einer bis zum Schmelzen gehenden Wärmeentwicklung und verwandelt sich in eine weisse, zusammenhängende Masse von $\text{AgNO}_3 \cdot 3\text{NH}_3$. Diese verliert bei stärkerem Erhitzen ihr Ammoniak. Sie löst sich vollständig im Wasser. H. Rose (Pogg. 20, 153).

Die Verbindung $\text{AgNO}_3 \cdot 2\text{NH}_3$ schießt leicht aus einer mit Ammoniak übersättigten concentrirten Lösung von Silbernitrat an. Die rhombischen Krystalle sind wasserlöslich und schwärzen sich im Lichte. Beim Schmelzen entwickelt die Substanz N und NH_3 , scheidet Silber aus und hinterlässt Ammoniumnitrat. C. G. Mitscherlich (Pogg. 9, 413), — Kane (Ann. chim. phys. 2, 72, 288), — Marignac (Ann. des mines 5, XV, 25).

Eine dritte Verbindung, welche als Silberammoniumnitrat aufzufassen sein dürfte, habe ich die Ehre, im Folgenden der Gesellschaft vorzustellen.

I. Fällung von Silbernitratlösung durch Ammoniak.

Eine Silbernitratlösung, welche einen bedeutenden Ueberschuss von Säure enthält, giebt bei jedem Verhältniss von Ammoniak ein klares Gemisch. Reagirt aber die Silberlösung neutral oder nur sehr schwach sauer, so tritt schon beim ersten Ammoniaktröpfchen eine deutlich wahrnehmbare Trübung ein. Die Anfangsfarbe des Niederschlages ist häufig weiss, geht aber unter dem Einflusse des Lichtes, oder bei weiterem Ammoniakzusatz sehr bald in Braunschwarz über.

Die Mengen der unter verschiedenen Bedingungen erhaltenen Niederschläge sind durch zahlreiche Versuche ermittelt, von denen ich hier einige tabellarisch mittheile (siehe nebenstehend):

AgNO ₃ -Lösung, fünftel-normal cem	Reaktion der Silberlösung	NH ₃ -Flüssigkeit, fünftel-normal cem	Gewicht des Niederschlags g
40	neutral	1 $\frac{1}{2}$	0.0040
20	»	1	0.0060
20	»	10	0.0260
—	»	10	0.0246
—	schwach sauer	10	0.0275
20	neutral	20	0.0298
—	»	20	0.0325
—	schwach sauer	20	0.0312
—	»	20	0.0325
20	neutral	30	0.0250
—	»	30	0.0220
—	schwach sauer	30	0.0228
20	neutral	40	0.0026
20	»	40.5	0.0000
—	schwach sauer	40.7	0.0000
—	»	40.4	0.0000

Der braune Niederschlag wurde durch langes Waschen mit Wasser, Alkohol und Aether gereinigt und bei niedriger Temperatur getrocknet. Er zeigte bei der Analyse folgende Zusammensetzung:

Ag	91.38 pCt.,
O (auf Silber berechnet)	6.77 »
H ₂ O (Hydratwasser)	1.30 »
NH ₃ (qualitativ)		
HNO ₃ (qualitativ)	Spuren
		99.45 pCt.

Aus obiger Tabelle ist leicht ersichtlich, dass die durch Ammoniak in Silbernitratlösung hervorgebrachte Fällung stets eine sehr unvollständige ist. Selbst im günstigsten Falle, wo also auf ein Molekül AgNO₃ ein Molekül NH₃ vorkommt, befinden sich im Niederschlag nur circa 6.7 pCt. des vorhandenen Silbers.

Zur Wiederauflösung des Niederschlages gehört etwas mehr Ammoniak als durch das Verhältniss AgNO₃ + 2NH₃ ausgedrückt wird. Der kritische Punkt ist jedoch schwer zu fassen, da die Lösung zu-

letzt dickflüssig trübe erscheint und sich nur sehr langsam völlig aufklärt.¹⁾

Wenn man einige Cubikcentimeter der Silberlösung mit einer zur Maximalfällung unzureichenden Menge Ammoniak versetzt und vom entstandenen Niederschlag abfiltrirt, so bekommt man eine klare Lösung, welche durch weiteren Ammoniakzusatz nicht mehr direkt gefällt wird. Mit 15 ccm der Silberlösung und 2 ccm der äquivalenten Ammoniakflüssigkeit erhält man ein Filtrat, in welchem durch mehrere Cubikcentimeter Ammoniak kein Niederschlag mehr hervorgebracht wird. Diese Beobachtung ist um so auffallender, da sonst jede Erhöhung der Ammoniakzugabe (bis zur Maximalfällung) eine Gewichtsvermehrung des Niederschlages zur Folge hat.

II. Silberammoniumnitrat.

Eine bis zur Maximalfällung mit Ammoniak versetzte Silbernitratlösung wurde vom entstandenen Niederschlage abfiltrirt und auf dem Wasserbade eingedampft. Die entweichenden Dämpfe zeigten keinen Ammoniakgeruch. Es bildete sich ein brauner Absatz (AgO?) und ein Metallspiegel auf dem Boden der Porzellanschale. Die bei weitem grösste Portion des Silbersalzes blieb unzersetzt in Lösung, war aber sehr schwer krystallisirbar. Bei dem von mir gemachten Versuch bekam ich schliesslich eine Flüssigkeit, welche, bei einem Gewicht von 116 g, ein Volumen von nur circa 37 ccm einnahm. Diese aber erstarrte beim Erkalten zu einem Magma von farblosen, glänzenden Krystallnadeln, welche mit Alkohol und mit Aether gewaschen und dann bei niedriger Temperatur getrocknet wurden.

Die so erhaltene Substanz schwärzt sich im Lichte. In Wasser ist sie nur theilweise löslich, da eine gewisse Portion des Silbers als brauner Absatz ausgeschieden wird. Von Alkohol wird sie ziemlich leicht aufgenommen, von Aether nur sehr wenig. Wenn man daher der kalt gesättigten alkoholischen Lösung das gleiche Volum Aether

¹⁾ Es wurde am meisten mit käuflichem krystallisirtem Silbernitrat gearbeitet. Das Salz enthielt 63.46 pCt. Ag. — Zur Controle wurden die Versuche mit aus reinem Silber dargestellten Silbernitrat wiederholt und bestätigt.

Die in der Tabelle als neutral bezeichneten Lösungen reagirten wohl ein wenig alkalisch. Ein Tropfen Normal säure (0.03 ccm) war hinreichend, um 50 ccm der angewandten Silberlösung deutlich sauer zu machen.

Schliesslich sei hier noch bemerkt, dass die Menge des Niederschlages nicht ausschliesslich abhängt von der Anzahl der gemischten Cubikcentimeter Silbernitratlösung und Ammoniak, sondern auch einigermaassen von der Art des Verfahrens. Wenn man das Fällungsmittel sehr langsam und unter beständigem Schütteln zutropfen lässt, bekommt man z. B. folgendes Resultat: 20 ccm der AgNO_3 -Lösung + 20 ccm der NH_3 -Lösung geben nur 0.0270 g Präcipitat.

zugiebt, so bekommt man eine prachtvolle Krystallisation von glänzenden Nadeln, welche mit absolutem Aether gewaschen und im trocknen Luftstrom vom Waschmittel befreit, die reine Substanz darstellen. Diese Krystalle sind ebenfalls im Wasser nur theilweise löslich und schwärzen sich im Lichte, lassen sich aber im Dunkeln ganz gut aufbewahren. Sie zeigen gewöhnlich Nadelform, können aber auch durch Ausdehnung in eine Seitenrichtung lamellenähnlich erscheinen. Der Analyse nach haben sie folgende Zusammensetzung:

	Gefunden	Berechnet für $O_2N.O.NH_3Ag$
Ag	57.63	57.75 pCt.
NO_3	33.10	33.15 »
NH_3	9.15	9.10 »

Das Silber wurde aus der salpetersauren Lösung der Substanz als Chlorsilber gefällt und gewogen.

Zur Ammoniakbestimmung wurde in der wässrigen Lösung der Substanz das Silber durch neutrales Natriumchlorid gefällt und die Alkalinität der Lösung mittelst normaler Schwefelsäure gemessen. Wenn man bei dieser Titration das Silber in Lösung lässt, ist die Farbenreaktion der Lackmustinktur sehr undeutlich.

Zur Salpetersäurebestimmung wurde die wässrige Lösung der Substanz mit überschüssiger Normalkalilauge gefällt und das Silberoxyd durch Filtration, das Ammoniak durch Verdampfen entfernt. Die nochmals abfiltrirte Lösung wurde darauf mit normaler Schwefelsäure neutralisirt und aus der Differenz (cc Lauge — cc Säure) die Salpetersäure berechnet.

Die einfachste Formel, welche man für das analysirte Salz aufstellen kann, ist natürlich die eines



Diese Ansicht wird sich vielleicht durch Einwirkung der neuen Verbindung auf Aethyljodid erweisen lassen.

III. Vorläufige Mittheilung.

Eine etwas concentrirte Silberammoniumnitratlösung wurde der Dialyse unterworfen. Es bildeten sich auf der unteren Seite des Dialysators, also im umgebenden Wasser, weisse Nadeln, welche, mit Alkohol und Aether gewaschen und bei niedriger Temperatur getrocknet, einen Silbergehalt von 77 pCt. besaßen. Argentammoniumhydroxyd verlangt 76.06 pCt. Ich hatte nur sehr wenig Substanz zur Verfügung und war sie im Lichte etwas grau geworden.

Silberammoniumnitrat, in wässriger Lösung, giebt mit concentrirtem Aldehyd augenblicklich einen weissen, krystallinischen Niederschlag von Argentaminaldehydat(?). Die Verbindung ist in Wasser sehr, in

Alkohol ziemlich leicht, in Aether fast nicht löslich. Sie schwärzt sich im Lichte und wird durch Wärme (unter 100°) zersetzt.

Zwei Silberbestimmungen ergaben:

		Berechnet für
	Gefunden	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H} \cdots \text{C} \cdot \text{OH} \\ \\ \text{NHAg} \end{array}$
Ag	64.26	64.29 pCt.
	64.44	— »

Eine Lösung, welche auf 1 Molekül Silbernitrat 2 Moleküle Ammoniak enthält, bildet durch Aldehydzusatz Krystalle der von C. Liebermann und A. Goldschmidt als Aethylidenimidsilbernitrat bezeichneten Substanz. Diese Verbindung habe ich mit theoretischem Silbergehalt dargestellt und im trocknen Zustande bei 100° beständig gefunden.

Brüssel, Universitätslaboratorium.

195. H. Klinger¹⁾: Ueber das Isobenzil.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 15. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nachdem die Untersuchungen von M. Wittenberg und Victor Meyer¹⁾ die alte Frage nach der Constitution des Benzils wieder angeregt haben, gewinnen auch die Isomeren dieser Verbindung erneutes Interesse.

Schon seit längerer Zeit²⁾ habe ich mich mit der Darstellung desjenigen Isobenzils³⁾ beschäftigt, welches nach Brigel⁴⁾ bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine Lösung von Benzoylchlorid in trockenem Aether entsteht und sich aus dem ätherischen Rohprodukte nach einiger Zeit in Krystallen absetzen soll.

Trotzdem Jena⁵⁾ die Brigel'schen Angaben nicht bestätigt fand, und auch ich selbst bei den ersten Versuchen nur negative Resultate erhielt, habe ich mich dadurch von einer fortgesetzten Bearbeitung dieses Themas nicht abhalten lassen. Ich habe den Gehalt des Amalgams an Natrium und das Mengenverhältniss des Letzteren zum Ben-

¹⁾ Diese Berichte XVI, 500.

²⁾ Vergl. Kekulé, Lehrbuch III, 419.

³⁾ Vergl. Beilstein, Lehrbuch der org. Chemie, 1699.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 135, 172.

⁵⁾ Ann. Chem. Pharm. 155, 104.

zoylchlorid mehrfach variiert und sowohl mit Aether, der über Natrium und Phosphorsäureanhydrid, als auch mit solchem, der nur über Chlorcalcium getrocknet war, und endlich auch mit feuchtem Aether gearbeitet: das Resultat ist im Wesentlichen immer das gleiche geblieben.

Aus den ätherischen Lösungen, welche man durch die Reaktion erhält, setzen sich manchmal Krystalle des Brigel'schen Isobenzils ab, manchmal auch nicht; öfter findet man an Stelle des gesuchten Körpers geringe Quantitäten eines anderen, der sich in Alkohol sehr schwer löst und sich aus demselben in farblosen mikroskopischen Prismen abscheidet; nach dem Umkrystallisiren aus einer Mischung von Benzol und Alkohol schmilzt er bei $242-244^{\circ}$ ¹⁾. Da es mir jedoch wesentlich auf die Gewinnung und Untersuchung des Isobenzils ankam, so ist diese Verbindung, welche immer nur in sehr geringer Menge entsteht, noch nicht weiter untersucht worden.

Die Reaktion selbst verläuft im allgemeinen so, wie Brigel angegeben hat.

Man übergiesst 5proc. gepulvertes Natriumamalgam (5—6 Theile) mit soviel Aether, dass es von diesem gerade bedeckt wird, fügt dann nach und nach Benzoylchlorid (1 Theil) durch den Rückflusskühler hinzu und erwärmt, nachdem die, oft sehr heftige, freiwillige Einwirkung vorüber, 2—3 Tage auf dem Wasserbade. Nach Verlauf dieser Zeit giesst man die gelbe oder braungefärbte Lösung von den festen Theilen ab, wäscht diese mehrmals mit Aether aus und schüttelt dann die vereinigten ätherischen Lösungen anhaltend mit Natronlauge. Die ätherische Lösung wird nun auf dem Wasserbade zuerst für sich, dann im Dampfstrom destillirt (wobei Benzoësäure und Benzylalkohol übergehen); hierauf behandelt man das Nicht-Uebergegangene mit Natronlauge und nimmt das Ungelöst-Bleibende in Aether auf.

Wenn man nun diese Lösung mit Alkohol versetzt, so scheidet sich ein gelber, flockiger Niederschlag aus, und da nach Brigel das Isobenzil in Alkohol schwer löslich ist, so habe ich anfänglich in dieser Fällung das Isobenzil, jedoch vergeblich, gesucht.

Die filtrirte, alkoholisch-ätherische Lösung wird eingedampft, der Rückstand in Aether gelöst und nochmals Alkohol hinzugefügt, worauf eine neue Quantität des gelben Körpers sich abscheidet.

Beim Eindampfen der nun bleibenden Lösung erhält man einen honiggelben Syrup, den man einige Tage sich selbst überlässt; wird er dann in möglichst wenig Aether aufgenommen und fügt man darauf Alkohol zu der Lösung, so scheidet sich Isobenzil nach und nach in glänzenden Krystallblättchen aus. Die Mutterlauge des Isobenzils liefert bei der Destillation neben Benzoësäure und Benzoësäureanhydrid in relativ beträchtlicher Menge das gewöhnliche Benzil; ein grosser

¹⁾ Die nicht umkrystallisirte Substanz schmilzt bei $237-238^{\circ}$.

Theil der Substanz verkohlt jedoch beim Erhitzen, indem sich hochsiedende, dunkelgefärbte Zersetzungsprodukte bilden.

Das Isobenzil krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Blättchen und Nadeln, aus Aether in kompakten Krystallen, die bei 155—156° schmelzen¹⁾. Die aus Alkohol erhaltene Substanz beginnt manchmal schon bei 145° zu erweichen; einmal geschmolzen und wieder erstarrt, oder aus Aether und Schwefelkohlenstoff krystallisirt, zeigte sie stets den zuerst angegebenen Schmelzpunkt. Aus einer sehr concentrirten alkoholischen Lösung schieden sich einmal flache Nadeln ab, die sich beim Trocknen, unter lebhafter Bewegung der ganzen Krystallmasse, in Blättchen verwandelten (Schmp. 155—156°).

Auch gegen Schwefelkohlenstoff zeigt das Isobenzil ein merkwürdiges Verhalten. Es löst sich in Schwefelkohlenstoff ziemlich leicht auf; plötzlich erstarrt diese Lösung zu einem Magma aus Krystallnadeln, die sich bei Zusatz von mehr Schwefelkohlenstoff und beim Erwärmen wieder lösen. Auch diese Krystallnadeln schmelzen bei 155—156°.

Die Analysen des Isobenzils bestätigen die von Brigel gegebene Formel.

		Gefunden		Berechnet für C ₇ H ₅ O
C	79.89	79.93	79.96	80.00 pCt.
H	4.80	4.81	4.90	4.76 »

Mit alkoholischem Kali zeigt das Isobenzil sehr schön die Benzilreaktion; durch Acetylchlorid wird es wohl gelöst, aber auch bei längerer Einwirkung nicht angegriffen.

Eine bemerkenswerthe Spaltung erleidet das Isobenzil in Schwefelkohlenstofflösung durch Brom, von welchem es in gewöhnliches Benzil (Schmp. 94—95°) und Benzoylbromid verwandelt wird und zwar, wie aus der nachfolgenden Analyse hervorzugehen scheint, nach der Gleichung:



Aus 1 g Isobenzil konnte ich auf diese Weise 0.57 g Benzoesäure erhalten; das obige Schema verlangt 0.58 g. Wenn die der Gleichung entsprechende Menge Brom nur kurze Zeit auf das Isobenzil einwirkt, so gewinnt man letzteres, nach dem Abdampfen der Lösung, zum grössten Theil unverändert wieder.

Ueber weitere Umsetzungen des Isobenzils hoffe ich bald Mittheilung machen zu können.

Lässt man Benzoylchlorid direkt auf Natriumamalgam wirken, oder erzeugt man das letztere in der Weise unter dem erwärmten

¹⁾ Der Schmelzpunkt des Isobenzils liegt dem des Diketons der Furfurolreihe, des Furils, nahe (162°); vgl. E. Fischer, diese Berichte XIII, 1334, Ann. Chem. Pharm. 211, 229.

Chlorid selbst, dass man in dieses zuerst Quecksilber und dann Natrium einführt, so erfolgen ganz ungemein heftige Reaktionen und die Produkte derselben geben bei der Destillation unter theilweiser Verkohlung, bald in grösserer, bald in geringerer Menge, das gewöhnliche Benzil.

196. H. Klinger: Ueber basische Doppelsalze.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 15. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Arbeiten von E. Beckmann ¹⁾ über Verbindungen von Barytsalzen mit Aluminiumoxyd veranlassen mich, die folgenden Beobachtungen über ähnliche basische Doppelsalze schon jetzt mitzuthemen.

Die ersten Versuche wurden zur Prüfung der Frage angestellt, ob aus z. B. Cadmiumoxyd und Bleinitrat einerseits und aus Bleioxyd und Cadmiumnitrat andererseits basische Bleicadmiumnitrate entstehen und ob diese Verbindungen alsdann verschieden von einander sind oder nicht.

Der Versuch hat gezeigt, dass in beiden Fällen (es wurde überdies mit den Metalloxydhydraten gearbeitet) neben unlöslichen basischen Salzen sich basisch-salpetersaures Blei $\text{Pb} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{NO}_3 \end{smallmatrix}$ bildet, welches aus den filtrirten Lösungen bei langsamem Abkühlen in weissen Nadeln krystallisirt.

	Gefunden	Berechnet
PbO	77.90	77.97 pCt.
H ₂ O	3.28	3.15 »

Cadmiumoxydhydrat wirkt demnach in derselben Weise wie Zinkoxyd auf salpetersaures Blei ein. ²⁾

War Bleioxydhydrat in heisse Cadmiumnitratlösung eingetragen worden, so krystallisirte aus den Filtraten nach dem basischen Bleisalz in manchen Fällen ein zweites Salz aus, welches aus basisch-salpetersaurem Cadmiumoxyd bestand. Dieses Salz, welches bis jetzt noch nicht beschrieben worden ist, erhält man auch durch vorsichtiges Erhitzen von Cadmiumnitrat, leichter jedoch durch Auflösen von Cadmiumoxydhydrat in einer heissen Cadmiumnitratlösung. Es krystallisirt in irisirenden, scheinbar rhombischen Täfelchen, die, mit Alkohol gewaschen und im Exsiccator getrocknet, eine atlasglänzende Krystallmasse bilden. Es hat die Formel $\text{Cd} \begin{smallmatrix} \text{NO}_3 \\ \text{HO} \end{smallmatrix}, \text{H}_2\text{O}$;

¹⁾ Journ. prakt. Chem. 26, 385, 474; 27, 126.

²⁾ Gmelin-Kraut, Anorg. Chem., 6. Aufl., III, 260.

bei 120—130° verliert es 1 Molekül Wasser und nimmt dann bei 140° nicht mehr an Gewicht ab.

	Gefunden		Berechnet
CdO	61.28	61.11	61.17 pCt.
H ₂ O	8.52		8.63 »

Basische Doppelsalze von der Art, wie ich sie zu erhalten wünschte, entstehen, wenn man die Oxyde von Quecksilber und von Blei in die siedenden Lösungen von Calciumchlorid und -nitrat einträgt, und ich habe auf diese Weise basische salzsaure und salpetersaure Quecksilbercalcium- und Bleicalciumsalze dargestellt.

Eine zum Sieden erhitzte, kalt gesättigte wässrige Chlorecalciumlösung nimmt rothes Quecksilberoxyd in reichlicher Menge auf, doch scheidet sich aus der filtrirten Flüssigkeit auch bei längerem Stehen nur eine sehr geringe Quantität weisses Krystallpulver aus.¹⁾

Verfährt man dagegen in der Weise, dass man zu der siedenden Lösung Wasser hinzufügt, bis eine Probe derselben bei weiterem Wasserzusatz sofort einen rothen Niederschlag giebt — oder arbeitet man gleich von Anfang an mit einer verdünnteren Chlorecalciumlösung, so krystallisiren aus den Filtraten glänzende, farblose Täfelchen, die, nach sorgsamem Waschen mit Alkohol, abpresst und auf porösem Porcellan im Vacuum über Chlorcalcium und Kalihydrat getrocknet werden. Diese Verbindung ist ein basisches Quecksilbercalciumchlorid von der Zusammensetzung $\text{CaCl}_2, 2\text{HgO}, 4\text{H}_2\text{O}$.

	Gefunden		Berechnet
Hg	64.94	64.98	65.04 pCt.
Cl	11.76	11.58	11.54 »
CaO	9.20	9.31	9.10 »
H ₂ O	11.66	—	11.71 »

Das Salz wird erst bei 175—180° wasserfrei; die Wasserbestimmung führte ich im trocknen und kohlenstofffreien Luftstrome aus; beim Erhitzen im offenen Tiegel auf ca. 110° verliert das Salz ca. 2 Moleküle Wasser, zieht jedoch auch Kohlensäure an.

Durch Wasser wird das Oxychlorid sofort zersetzt, indem Chlorcalcium und wenig Quecksilberchlorid in Lösung gehen und eine rothe amorphe Substanz, welche Quecksilber, Calcium und Chlor enthält, zurückbleibt.

In Salzsäure löst sich das Oxychlorid nur schwierig und erst bei längerem Erwärmen; zur Bestimmung des Quecksilbers habe ich daher

¹⁾ Frisch gefälltes Quecksilberchlorür wird beim Erhitzen mit concentrirter Chlorecalciumlösung fast momentan in Quecksilber und Quecksilberchlorid, welches in Lösung geht, zerlegt. Vergl. Gmelin-Kraut III, 784.

das Salz in warmer Salzsäure suspendirt und andauernd Schwefelwasserstoff durch die Flüssigkeit geleitet.

Zur Bestimmung des Calciums wurde die Verbindung mit Wasser, zur Bestimmung des Chlors mit Natriumcarbonat zersetzt.

Beim Erhitzen des Oxychlorids hinterbleibt ein Gemenge von Kalk und Chlorcium.

Die Untersuchung der übrigen Doppelsalze ist noch nicht beendigt.

**197. W. Spring: Bildung von Sulfiden durch Druck;
Betrachtungen über die chemische Natur des rothen Phosphors
und des amorphen Kohlenstoffs.**

(Eingegangen am 21. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nachdem es mir gelungen war, Arsenide durch Druck zu bilden¹⁾, untersuchte ich die Einwirkung des Schwefels mit Hilfe des Druckes auf verschiedene Metalle und Metalloide in der Hoffnung, auf diesem Wege ebenfalls zu Verbindungen zu gelangen. Die Resultate, welche ich erhielt, entsprachen meiner Vermuthung: es wurden Sulfide gebildet, deren Darstellung ich in wenigen Worten beschreiben möchte. Jedoch muss ich vorher auf eine allgemeine Thatsache aufmerksam machen.

Man bemerkt beim Zusammendrücken eines Gemisches bestehend aus Metallfeilspänen und gepulvertem Schwefel beinahe keine Temperaturerhöhung, obschon eine Verbindung stattfindet. Die Ursache dieser eigenthümlichen Thatsache hat wohl darin ihren Grund, dass die Verbindung nach einer einzigen Pressung nie eine vollständige ist. Die Reaction findet nur da statt, wo die Elemente sich berühren, wodurch nur wenig Sulfid gebildet wird, dagegen viel Metall und Schwefel ungebunden zurückbleibt. Man gelangt zur vollständigen Reaction nur nach öfters wiederholtem Pulverisiren und Zusammendrücken. Man muss auch in Betracht ziehen, dass der Cylinder, in welchem das Zusammenpressen stattfindet, aus Metall besteht, also ein guter Wärmeleiter ist und desshalb auch eine starke Abkühlung hervorrufen muss.

Bei den folgenden Zusammenpressungen wurde ein Druck von 6500 Atmosphären benutzt.

Schwefel und Magnesium.

Fein zerschnittenes Magnesium wurde mit einer dem Atomgewicht entsprechenden Quantität gepulvertem Schwefel zusammen comprimirt.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 324.

Nachdem der Block sechsmal durch Feilen pulverisirt und gepresst wurde, gelangte man zu einer vollständig homogen aussehenden Masse, die neben grauer Farbe ein auf der Oberfläche schwaches metallisches Aussehen besass. Wird die Masse mit Wasser bei 50 bis 60° behandelt, so entweicht sofort Schwefelwasserstoff und das Wasser gewinnt einen goldgelben Anschein. Ein Tropfen Salzsäure bringt in der Flüssigkeit sofort einen starken Schwefelniederschlag hervor, nebenbei entweicht sehr viel Schwefelwasserstoff.

Es ist also nachgewiesen, dass unter dem Einflusse des Druckes Schwefel und Magnesium mit einander reagiren, indem sich ein Sulfid, und vielleicht ein Polysulfid, bildet. Der gelbe, in Wasser lösliche Körper ist allerdings ein Polysulfid; jedoch entsteht derselbe auch sehr leicht durch Einwirkung von Schwefel auf eine Lösung von Monosulfür und könnte deshalb sich erst bei dem Behandeln des Reaktionsproduktes mit Wasser gebildet haben, auch war noch etwas freier Schwefel und Magnesium in der Masse vorhanden.

Schwefel und Zink.

Ein der Formel ZnS entsprechendes, aus Schwefel und Zink bestehendes Gemisch gab nach dreimaliger Compression einen metallischen, der natürlichen Blende täuschend ähnlich sehenden Block. Der Bruch ist matt und zeigt unter dem Mikroskop eine krystallinisch erscheinende, blätterige Struktur. Die Masse löst sich langsam unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff in verdünnter Schwefelsäure auf.

Es scheint mir, dass die Bildung von Schwefelzink die Rolle, die der Druck bei dem chemischen Vorgang spielt, deutlich hervorhebt; denn man weiss ja, dass bei gewöhnlichem Druck selbst bei Rothgluth Schwefel und Zink sich fast gar nicht mit einander verbinden. Man kann also schwerlich annehmen, dass das Schwefelzink mittelst einer durch den Druck hervorgebrachten Temperaturerhöhung entstanden ist.

Durch Comprimiren von Zink mit einem Ueberschuss an Schwefel versuchte ich ein Zinkpolysulfid darzustellen. Die gepulverte Reaktionsmasse gab nach dem Behandeln mit Schwefelkohlenstoff, um den überschüssigen Schwefel zu entfernen, ein graues, aus freiem Zink bestehendes Pulver neben einem weisslichen. Das Gemisch dieser zwei Pulver löst sich in verdünnter Schwefelsäure auf, indem sich Wasserstoff, Schwefelwasserstoff und ein starker Schwefelrückstand bilden. Man hat also sehr wahrscheinlich mit einem Polysulfid zu thun gehabt, dessen Formelbestimmung durch die Gegenwart von freiem Zink unmöglich gemacht wird, auch weiss man nicht, ob dem Produkt nicht etwas Monosulfür beigemischt ist.

Schwefel und Eisen.

Man erhält nach vier Zusammenpressungen einen Block, der so hart ist, dass die Feile auf ihn fast keine Wirkung hat; unter dem Mikroskop scheint er homogen. Verdünnte Schwefelsäure löst ihn, indem sich ein regelmässiger Strom Schwefelwasserstoffgas entwickelt.

Erhitzt man die Substanz in einer an einem Ende zugeschmolzenen Röhre, so beobachtet man keine Feuererscheinung, der Körper fängt langsam an zu schmelzen. Dies Verhalten in der Wärme zeigt deutlich, dass die Reaktion schon beim Comprimiren statt gefunden hat. Es ist ja allgemein bekannt, dass das freie Eisen in der Wärme sehr leicht in Schwefel verbrennt.

Wird Eisen mit überschüssigem Schwefel comprimirt, so bekommt man eine schwarze, aus Eisen und Schwefel bestehende Masse, die aber in kalter, verdünnter Schwefelsäure unlöslich ist und mit Schwefelkies keine Aehnlichkeit zeigt, wahrscheinlich ein einer anderen Formel entsprechendes Polysulfid.

Schwefel und Cadmium.

Dieses Sulfid ist leicht zu erhalten. Nach drei Pressungen bekommt man eine homogene, matte, gelblich graue Masse. Das Pulver ist gelb, aber nicht von so reiner Farbe wie das durch Fällung gebildete Sulfid. Concentrirte Salzsäure löst die Masse langsam unter Schwefelwasserstoffentwicklung auf.

Schwefel und Aluminium.

Unvollständiges Resultat. Nach fünfmal wiederholtem Pressen und Pulverisiren gelangt man zu einer grauweissen, metallischen Masse, die an feuchter Luft einen Geruch von Wasserstoffpolysulfid verbreitet. Mit Wasser behandelt giebt die Substanz nur eine sehr schwache Schwefelwasserstoffentwicklung, dagegen entweicht mit Salzsäure sehr viel von dem genannten Gas, auch ist ein Geruch von Wasserstoffpolysulfid zu bemerken. Durch Zusammenpressen von Aluminium und Schwefel entsteht wahrscheinlich also auch ein Polysulfid.

Schwefel und Wismuth.

Die Reaktion geht leicht von Statten. Zwei Pressungen genügen, um eine schwarze, vollständig homogene Masse zu bilden. Dieselbe bekommt durch den Polirstahl einen schönen, metallischen Glanz.

Schwefel und Blei.

Die Verbindung findet noch leichter statt wie die vorhergehende. Die Masse hat ein metallisches, graphitartiges Aussehen. Unter dem Mikroskop zeigt sich der Bruch blätterig. Erhitzt man die Masse im

geschlossenen Rohr, so entweichen nur Spuren Schwefel; dies beweist die Vollendung der Reaktion.

Schwefel und Silber.

Die Substanzen reagiren langsam mit einander: es bedarf sechs bis acht Pressungen, um eine unter dem Mikroskop homogen aussehende Masse zu bekommen. Das Produkt ist schwarz in der Tiefe, graumetallisch an der Oberfläche, der Bruch ist blätterig.

Schwefel und Kupfer.

Die Körper reagiren sehr leicht: nach drei Pressungen ist die Reaktion fertig. Der erhaltene Block ist schwarz und hart. Beim Erwärmen giebt er weder Wärme noch Licht ab, ein Beweis dafür, dass die Verbindung bei der Pressung stattgefunden hat.

Schwefel und Zinn.

Nach drei Pressungen bekommt man einen Block, dessen Feilspäne eine graugelbliche Farbe besitzen. Derselbe löst sich in einer Schwefelnatriumlösung langsam auf, in der Wärme aber sehr rasch. Es bildet sich also SnS_2 , obschon das Gemisch nach der Formel SnS zusammengesetzt war. Auch bleibt nach dem Behandeln mit Schwefelnatrium fein gepulvertes Zinn zurück.

Schwefel und Antimon.

Zwei Pressungen gaben einen grauschwarzen Block, dessen Farbe und Glanz an das Grauspiessglanzerz erinnern. Die gepulverte Masse löst sich leicht unter Schwefelwasserstoffentwicklung in heisser Salzsäure auf.

Schwefel und rother Phosphor.

Schwefel und Kohlenstoff.

Erfolgloses Resultat. Es bilden sich allerdings harte Blöcke, welche aussehen, als ob die Elemente sich mit einander verbunden hätten, aber selbst nach einer grossen Anzahl von Pressungen hat sich keine Spur von Schwefelphosphor oder Schwefelkohlenstoff gebildet.

Diese negativen Resultate scheinen mir ein specielles Interesse darzubieten.

Der rothe Phosphor hat bekanntlich ein grösseres specifisches Gewicht als der gelbe Phosphor; da meine früheren Untersuchungen gezeigt haben, dass, wenn ein Körper, der in verschiedenen allotropischen Modificationen vorkommt, genügend comprimirt wird, er in die Modification übergeht, die das grösste specifische Gewicht besitzt, so ist es unmöglich, dass sich der rothe Phosphor durch den Druck in den gelben umwandelt. Es ist andererseits Thatsache, dass sich Schwefel

und rother Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur zusammenmischen lassen, ohne dass eine Verbindung eintritt; damit die Reaktion stattfindet, muss man die Temperatur bis 260° erhöhen; Uebergangstemperatur des rothen in gelben Phosphor. Da nun auch durch Einwirkung des Druckes der rothe Phosphor sich nicht mit dem Schwefel verbindet, so fühlt man sich zu dem Schluss gezwungen, auf welchen allerdings schon oft hingedeutet wurde, dass die Polymerisation bei dem Phosphor eine Hemmung seiner chemischen Kräfte hervorruft. Mit einem Worte, die Leichtigkeit, mit welcher gewisse Körper in Verbindung eintreten können, hängt von einem gewissen allotropischen Zustande ab, der wohl in der Beweglichkeit der Atome seine Erklärung findet. Je mehr ein Körper im festen Zustande sich verdichtet, je mehr werden seine chemischen Funktionen beeinträchtigt: es wäre also die Chemie des rothen Phosphors, welche einfacher ist, als die des gewöhnlichen, als eine Chemie eines geheminten Körpers zu betrachten. Um meinen Gedanken leichter verständlich zu machen, führe ich folgendes Exempel an: Die chemisch wirkende Eigenschaft des freien Chlors und des Kaliums verschwinden fast vollständig, wenn diese Körper in Verbindung eingetreten sind, denn die Zahl der Verbindungen des Chlorkaliums, wo dasselbe als solches vorhanden ist, sind sehr gering: die chemische Kraft ist also durch Verbindung der Substanzen erloschen. Ebenso bei dem Phosphor, wenn derselbe sich mit sich selbst verbindet: das heisst, wenn er sich polymerisirt. Es ist sehr wahrscheinlich, dass der in zusammengesetzten Körpern vorkommende Phosphor sich in einer nur im freien Zustande ganz unbekanntem Modification vorfindet.

Diese Schlüsse sind auch vollständiger noch aus der Natur des Kohlenstoffs zu ziehen. Man kann die verschiedenen allotropischen Modificationen des Kohlenstoffs als Polymerisationen des Kohlenstoffs, so wie er in den Verbindungen vorkommt, betrachten: man findet einen Beweis dafür in der specifischen Wärme der verschiedenen allotropischen Modificationen. Nur derselbe Kohlenstoff, der bei gewöhnlicher Temperatur fast keine chemische Verwandtschaft besitzt, verbindet sich sehr leicht mit dem Sauerstoff bei einer Temperatur, wo die specifische Wärme anfängt, dem Gesetze von Dulong und Petit unterworfen zu sein: was Rose schon seit mehreren Jahren bewiesen hat. Wäre diese Thatsache, dass, um die chemische Kraft des Kohlenstoffs hervorzurufen, Wärme nothwendig ist, nicht ein Beweis dafür, dass der Kohlenstoff erst in eine andere allotropische Modification übergeht?

Will man noch weiter gehen, so kann man sich die Frage aufstellen, ob der Kohlenstoff, so wie er in den organisirten Körpern vorkommt, sich nicht in einem uns unbekanntem allotropischen Zustande befindet. Dieser Zustand wäre dadurch charakterisirt, andere Eigen-

schaften zu besitzen und neue Arten von Verbindungen einzugehen, die im Lebensprozess einen Ausdruck finden.

Es muß also, in anderen Worten gesagt, ein Kohlenstoffderivat, bevor es die Funktionen eines organisirten Körpers annehmen kann, eine Umwandlung seiner Atome erfahren, ebenso wie der amorphe Kohlenstoff, um in die Zusammensetzung der organischen Körper einzutreten. Dieser Gedankenfolge nach wäre die organische Chemie der erste Schwächungszustand der biologischen Chemie, wie der gewöhnliche Kohlenstoff nur der kraftlose Ueberrest der organischen Chemie ist.

Diese Anschauungsweise, welche eine direkte Schlussfolgerung der oben erwähnten Experimente ist, hat doch nur eine speculative Bedeutung: auch will ich nicht unterlassen, zu erwähnen, dass mein Freund und College Prof. Delboeuf, als er mir eines Tages seine Theorie über die »Fixation de la farce« auseinandersetzte, dieselbe Anschauungsweise über den Zusammenhang der lebenden und der toten Natur, zu welcher ich heute durch meine Versuche zurückgekommen bin, ausgesprochen hat.

196. Edward Divers und M. Shimose: Ueber ein neues Telluroxyd.

[Mittheilung aus dem Laboratorium des Kaiserl. Japanesischen Polytechnikums.]

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

Als wir die Verbindung von Schwefelsäureanhydrid und Tellur im Vacuum erhitzen, bis sie sich zersetzt, erhielten wir Schwefelsäureanhydrid und ein neues Telluroxyd. Dieses Oxyd ist fest und erleidet bei genügender Erhitzung Zersetzung in Tellurdioxyd und Tellur, wobei sich das letztere vor dem ersteren verflüchtigt. Die Zersetzung des Sulfoxydes beginnt nach unseren Beobachtungen, die von denen R. Weber's abweichen, bei ungefähr 180° C., ist aber sogar bei etwa 230° noch nicht vollendet. Letztere Temperatur wagten wir nicht zu überschreiten, um nicht das neue Oxyd selbst zu zerstören.

Der Versuch wurde in einer an einem Ende zugeschmolzenen, am anderen Ende ausgezogenen Verbrennungsröhre angestellt, die sich in einem Paraffinbade befand und mit einer Sprengel-Pumpe verbunden war. In der Retorte war das Sulfoxyd selbst dargestellt und gereinigt worden, ohne mit der Luft in Berührung zu sein.

Das feste Sulfoxyd erweicht durch die Hitze zu einer zähen Masse, ehe die Zersetzung eintritt, und während derselben schwillt es

stark durch das entweichende Schwefligsäureanhydrid auf. Gleichzeitig geht seine glänzende braune Farbe in die schwarze, ebenfalls glänzende des neuen Oxydes über. Das Oxyd sieht dann täuschend ähnlich aus wie verkohlter Kork.

Es ist dann noch nicht ganz rein. Auch durch länger fortgesetztes Erhitzen im Vacuum waren wir nicht im Stande, es ganz frei von einer Schwefelverbindung zu erhalten, die kaum etwas anderes als unverändertes Tellursulfoxyd sein konnte. Behufs der Reinigung pulverisirten wir die poröse Masse und wuschen sie mit Wasser, die etwas kohlensaures Natron gelöst enthielt. Diese Behandlung entfernt das vorhandene Oxyd (Di- oder Trioxyd) von Schwefel vollständig und ebenso alle tellurige Säure, die durch die Zersetzung des Sulfoxydes entstanden sein mag, da sie in kohlensaurem Natron leicht löslich ist. Schliesslich wurde der neue Körper mit heissem Wasser zur Entfernung der Soda und mit Alkohol zur Entfernung des Wassers gewaschen und im Luftbade getrocknet.

Doch wird es, so dargestellt, freies Tellur enthalten, wenn solches durch die Einwirkung des Wassers auf das Sulfoxyd entstanden ist. Die Menge desselben wird aber nur unbedeutend sein, wenn das Erhitzen im Vacuum stark und andauernd gewesen ist, ja es ist nicht unwahrscheinlich, dass freies Tellur ganz abwesend sein mag. Denn, wie wir weiter unten noch beschreiben werden, scheint das neue Oxyd eins der Zersetzungsprodukte des Sulfoxydes durch Wasser zu sein und kann sogar nicht gut etwas anderes, als das zuerst gebildete Tellurium-Produkt der Reaktion sein, während freies Tellur erst ein secundäres Produkt ist. Da das Sulfoxyd hier nur in geringer Menge vorhanden und durch die ganze Masse des neuen Oxydes vertheilt ist, so sind die Bedingungen für das Erhaltenbleiben der primären Reaktionsprodukte sehr günstige.

Wie dies auch sein mag, Thatsache ist, dass wir nach einigen Darstellungen genug Uebung erlangten, um ein so reines Oxyd zu bereiten, dass die Gegenwart von freiem Tellur durch die Analyse nicht mehr nachgewiesen werden konnte, während anfangs ein Mehrgehalt an Tellur nachgewiesen werden konnte, der sich aber bei den auf einander folgenden Darstellungen immer mehr verringerte.

Das neue Oxyd scheint auch in geringer Menge bei der Einwirkung von Wasser auf das Sulfoxyd erhalten zu werden. Wie Weber angegeben hat¹⁾, entstehen bei dieser Reaktion Tellur, tellurige Säure und schweflige Säure. Aber ausser diesen Substanzen wird auch Schwefelsäure und, wie es scheint, das hier beschriebene Telluroxyd

¹⁾ Auszug aus diesen Berichten XV, 1336 von der Abhandlung im Journ. pr. Chem., 24, 218.

gebildet. Denn nicht nur fanden wir die bei dieser Reaktion gefällte schwarze Masse im Aussehen von dem durch schweflige Säure gefällten Tellur verschieden, indem es mehr braunschwarz als blauschwarz war, sondern erhielten auch bei der Behandlung derselben mit gasförmigem Chlorwasserstoff etwas Tellurdichlorid. Der grössere Theil des Niederschlags ist ohne Zweifel freies Tellur und dieser wird durch Salzsäure nicht verändert. Wenn das beigemengte Oxyd das Dioxyd wäre, so würde es in Berührung mit freiem Tellur ebenfalls mit Salzsäure das Dichlorid geben, indem das Tetrachlorid nur ein Zwischenprodukt sein würde. Da wir aber die schwarze Masse vorher mit Natriumcarbonat gewaschen hatten, so ist diese Vermuthung überhaupt ausgeschlossen.

Die wohlbekannte, purpurrothe Lösung von Tellur mit Schwefelsäure, wenn sie in ein sehr grosses Volum Wasser gegossen wird, giebt ebenfalls dem Anscheine nach das neue Oxyd, neben den anderen Zersetzungsprodukten des Sulfoxydes. Tellurdichlorid giebt aber bei der Zersetzung durch Wasser kein Monoxyd, auch nicht, wenn das Wasser Alkali enthält. Die einzigen Zersetzungsprodukte sind Salzsäure, tellurige Säure und freies Tellur.

Das neue Oxyd ist in trockener Luft von gewöhnlicher Temperatur ganz beständig. Es ist schwarz, mit einem Stich in's Braune, und nimmt beim Pressen mit einem harten Körper graphitischen Glanz an, der von dem des ebenso behandelten Tellurs verschieden ist. Letzteres ist nämlich dann hellgrau und viel glänzender.

Seine Zusammensetzung kann durch den Namen Tellurmonoxyd und die Formel TeO ausgedrückt werden, doch ist seine Constitution wahrscheinlich complexer, als dadurch angedeutet wird. Die Zusammensetzung wurde durch Oxydation mit Brom in salzsäurehaltigem Wasser, Fällen des Tellurs mit schwefliger Säure, Waschen des Niederschlags auf einem tarirten Filter und Wiegen desselben ermittelt. Wir erhielten so einmal 90.0 pCt. und ein anderes Mal 88.8 pCt. Tellur, während bei dem Atomgewicht des Tellurs = 128, sich 88,9 pCt. Tellur berechnen.

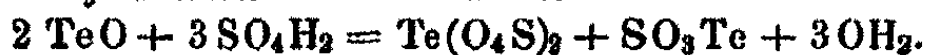
Im Vacuum stark erhitzt zersetzt sich das Tellurmonoxyd, wie schon erwähnt, in Tellurdioxyd und Tellur. In der Luft erhitzt oxydirt es sich langsam zu Tellurdioxyd. In feuchtem Zustande backt es langsam zusammen und es scheint sich Tellurdioxyd zu bilden, ob aber durch Oxydation oder durch Zersetzung mit Wasser, unter Freiwerden von Tellur, oder auf beide Arten, ist von uns nicht ermittelt worden.

Kalte Kalilauge wirkt nur langsam auf dasselbe ein, beim Kochen zersetzt es sich aber langsam unter Zurücklassung von freiem Tellur. Viel unbeständiger aber ist es in Gegenwart von Säuren. Selbst kalte, verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure wirken deutlich darauf ein,

während heisse, rauchende Salzsäure es sofort in Tellur und Tellurdioxyd zersetzt, wobei das letztere sich in der Säure natürlich auflöst.

Von Salpetersäure und sauren, oxydirenden Lösungen wird es leicht oxydirt, weniger leicht von neutralen oder alkalischen Lösungen. Kaliumpermanganat wird davon zu Manganat reducirt. Eine Lösung von schwefliger Säure wirkt in Abwesenheit anderer Säuren nur langsam ein, unter Abscheidung von freiem Tellur.

Flüssiges Schwefelsäureanhydrid, auch kochendes, scheint ohne Wirkung auf Tellurmonoxyd zu sein. Das Monoxyd wird allerdings leicht geröthet, bleibt aber sonst unverändert und schäumt beim Erhitzen nicht auf, was es thun würde, wenn es in Sulfoxyd verwandelt worden wäre. Die geringe Veränderung der Farbe mag der Wirkung einer Spur von Schwefelsäure zuzuschreiben sein, welche theils im Anhydrid vorhanden, theils durch im Monoxyd enthaltene Feuchtigkeit gebildet ist. Schwefelsäure wird durch das Monoxyd sofort und stark roth gefärbt. Dasselbe löst sich vollständig auf, bald setzt sich aber rasch viel krystallinisches Tellursulfat ab:



Es absorbirt Salzsäuregas, ohne dass eine Veränderung sichtbar würde, wird es aber mässig erwärmt, so schmilzt es theilweise zu einer braunschwarzen Flüssigkeit und sublimirt als ein dunkelgrünes Pulver, welches von Wasser in Salzsäure, tellurige Säure und Tellur zersetzt wird und daher das schon bekannte Dichlorid ist.

Wir waren nicht im Stande, Verbindungen des Monoxyds zu erhalten, und können ihm daher weder saure noch basische Eigenschaften zuschreiben. Analogie würde es basisch machen, denn das Dioxyd ist eine schwache Base. Jedoch ist das Monoxyd sehr wahrscheinlich von complexer Constitution, complexer, als das Dioxyd sein kann.

Der Umstand, dass die neue Substanz nur im festen Zustande und dann nur amorph existirt und dass sie keine Verbindungen eingeht, wenn man nicht das Sulfoxyd als solche ansieht, mag vielleicht bei anderen, wie zuerst bei uns selbst, Zweifel an der Individualität derselben erwecken. Wir studirten daher zum Vergleich die Eigenschaften eines Gemenges von freiem Tellur mit dem gleichen Gewichte Tellur, das in Dioxyd umgewandelt worden war. Wir brauchten dazu regulinisches, zu feinem Pulver zerriebenes Tellur. Gefälltes Tellur, das nur schwer von derselben Reinheit erhalten werden kann, war gegen Reagentien kaum empfindlicher.

Dieses Gemenge ist weisagrau und bleibt so, nachdem es wie das Monoxyd bis auf 230° im Vacuum erhitzt worden war. Es wird von Kalilauge sofort in seine Bestandtheile zerlegt. In kaltem Salzsäuregase wird es nass und weich durch die Bildung des flüssigen Tetrachlorides aus dem Dioxyd. Beim Erhitzen verhält sich das Gemenge

von Tetrachlorid und freiem Tellur natürlich wie das Monoxyd, indem sie das Dichlorid geben.

In flüssigem Schwefelsäureanhydrid verhält sich das Gemisch auffallend verschieden von dem Monoxyd. Es wird hell rosa durch Umwandlung in ein Gemisch von unverändertem Tellurdioxyd und von Tellursulfoxyd, und dieses schwillt beim Erhitzen ganz ungemein auf. Es ist vielleicht nöthig, hier zu bemerken, dass Tellurdioxyd und Schwefelsäureanhydrid sich nicht mit einander verbinden. In Schwefelsäure sondert sich das Gemisch mechanisch von einander. Das Dioxyd macht die Säure milchig und das Tellur setzt sich ab und löst sich nur sehr langsam und in geringen Mengen mit einer rosa Farbe auf.

199. Edward Divers und M. Shimose: Ueber Tellursulfoxyd.

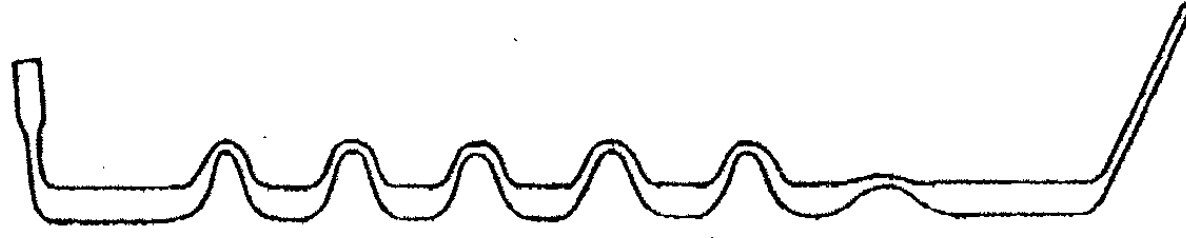
[Mittheilung aus dem Laboratorium des Kais. Japanischen Polytechnikums.]
(Verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei Gelegenheit des Studiums der Einwirkung von Schwefelsäure auf Tellurverbindungen machten wir vor einiger Zeit auch Versuche über die Reaktion zwischen Schwefelsäureanhydrid und Tellur. Das Resultat derselben war für uns die Entdeckung des Tellursulfoxyds, über dessen Darstellung zu jener Zeit noch keine Berichte von anderen Forschern zu uns nach Japan gelangt waren. Doch gelangte bald nachher die Juni-Nummer der Berichte in unsere Hände, die Angaben über Rudolph Weber's frühere Entdeckung desselben Körpers enthielt. Wir bemerkten aber, dass unsere bis dahin erhaltenen Resultate nicht ganz mit den seinen übereinstimmten und setzten daher unsere Untersuchung fort.

Wir erhielten unser Tellur aus dem Schlamm der Bleikammern der Schwefelsäurefabrik in Osaka. Der grössere Theil des Tellurs befand sich in der schwach sauren Flüssigkeit, die über dem Schlamm stand. Der letztere war lange Zeit der Luft ausgesetzt gewesen und das Tellur war in Folge dessen oxydirt und in Lösung gegangen. Aus dieser Flüssigkeit wurde das Tellur, gemischt mit wenig Selen, durch Schwefelwasserstoff gefällt. Der Niederschlag wurde gewaschen, in Königswasser gelöst und mit schwefliger Säure gefällt, wieder gewaschen und mit Cyankalium geschmolzen. Das Schmelzprodukt wurde mit Wasser behandelt und durch die vom Unlöslichen decantirte klare Lösung ein Luftstrom geleitet. Der Niederschlag wurde gewaschen, getrocknet und in einem Strome sorgfältig gereinigten Wasserstoffes in einer Röhre aus hartem Glase destillirt.

Das Schwefelsäureanhydrid wurde in demselben Apparate dargestellt und rektificirt, in welchem es darauf mit dem Tellur verbunden

wurde. Der Apparat bestand aus einer Verbrennungsröhre, die in der aus der Figur ersichtlichen Weise ausgezogen war.



Das Tellur, fein gepulvert und im Luftbade getrocknet, wurde in abgewogener Menge in die letzte Abtheilung durch das ausgezogene Ende der Glasröhre eingeführt. Es haftete nicht im geringsten an den Glaswänden. Trockene Luft wurde sowohl vor als nach der Einführung des Tellurs in den Apparat eine beträchtliche Zeit durchgelötet und das ausgezogene Ende des Apparates darauf zugeschmolzen. Durch das andere Ende wurde eine beträchtliche Menge Schwefelsäure und Phosphorperoxyd in die erste Abtheilung gebracht und der Apparat dann auch an dieser Seite zugeschmolzen. Hierauf wurde die zweite Abtheilung mit Eis gekühlt und die Mischung in der ersten so lange gelinde erwärmt, bis genug Schwefelsäureanhydrid in die zweite Abtheilung überdestillirt war. Dann wurde die erste Abtheilung abgeschmolzen und das Schwefelsäureanhydrid der Reihe nach in die dritte, vierte, fünfte und sechste Abtheilung hinüberdestillirt. Nur in der zweiten Abtheilung blieb nach sehr gelindem Erwärmen ein bemerkbarer Rückstand. Die Abtheilungen wurden abgeschmolzen, sobald aus ihnen das Schwefelsäureanhydrid abdestillirt war und es blieben also nur noch zwei in Verbindung, wovon die eine mit Tellur, die andere mit Schwefelsäureanhydrid gefüllt war. Letzteres bildete, so dargestellt, eine bewegliche Flüssigkeit, die in durchsichtigen Prismen krystallisirte und, wenigstens eine Zeit lang, einen Schmelzpunkt von 15° C. hatte.

Behufs Darstellung des Tellursulfoxyds destillirten wir einige Male das Anhydrid hinüber zum Tellur, wir fanden es aber schliesslich besser, dasselbe zum Metall hinüberfliessen zu lassen, weil so Contact aller Theile beider Substanzen sicherer herbeigeführt wurde. Die Reaction tritt erst nach einiger Zeit ein, um so später, je kälter die Mischung ist, und unter Entwicklung von Wärme. Man erkennt den Eintritt derselben an der Umwandlung des pulverigen, grauen Tellurs in das voluminöse, tiefrothe, zusammengeballte Sulfoxyd. Das überschüssige Anhydrid bleibt farblos, wie schon Weber bemerkt hat. Die Reaction scheint einige Augenblicke nach ihrem Eintritte beendigt zu sein. Nachdem wir die neue Verbindung einige Zeit lang in dem flüssigen Anhydrid bei einer Temperatur von $30-40^{\circ}$ C. digerirt hatten, gossen wir letzteres in die andere Abtheilung ab und schmolzen dieselbe ab. Das ausgezogene Ende wurde mit einer Sprengel-Pumpe verbunden und unter dem Kautschukschlauche abge-

brochen. Das der Tellurverbindung anhängende Schwefelsäureanhydrid wurde dann durch einstündiges Pumpen so viel als möglich entfernt, wobei das Gefäss mit dem Sulfoxyd sich in 35° warmen Wasser befand. Eine lange Röhre mit Borax gefüllt und zwischen Pumpe und Apparat eingeschaltet, diente zur Absorption des Schwefelsäureanhydrids. Auf Kalihydrat, das wir zuerst anwandten, reagirte das Anhydrid bis zum Schmelzen desselben, wodurch mitunter die Röhre verstopft wurde.

Das so dargestellte Sulfoxyd ist amorph und erweicht ohne zu schmelzen bei 30°. Es hat eine schön rothe Farbe und ist in dünnen Schichten durchsichtig. Das stimmt mit der Weber'schen Beschreibung überein. Es ist fein porös in Folge der Verdampfung des überschüssigen Schwefelsäureanhydrids. Die poröse Beschaffenheit der Substanz macht ihre Farbe heller und die Wände der Poren sind so dünn, dass die Oberfläche der Masse die Regenbogenfarben zeigt.

Weber giebt an, dass das Sulfoxyd sehr unbeständig sei. Es zersetze sich sogar in zugeschmolzenen Röhren bei gewöhnlicher Temperatur und gebe schweflige Säure aus¹⁾. Nach unserer Erfahrung aber ist es bei gewöhnlicher Temperatur in der verschlossenen Röhre ganz beständig und ändert weder die Farbe, noch entwickelt es schweflige Säure. Auch während seiner Bereitung und Reinigung gab es keine schweflige Säure, wenn das Schwefelsäureanhydrid ganz wasserfrei war. Lässt man das Sulfoxyd ungereinigt, so zersetzt es sich allerdings mitunter, seine rothe Farbe ändert sich in braun und dann wird auch schweflige Säure entwickelt. Es gelang uns nicht, die Umstände zu ermitteln, unter denen diese Veränderung vor sich geht. Vielleicht geschieht es, wenn das Schwefelsäureanhydrid nicht ganz wasserfrei ist. Einmal glaubten wir, dass das Licht diese Wirkung ausübe. Versuche bestätigten aber diese Annahme nicht.

Wir haben das rothe Sulfoxyd verschiedene Male analysirt, fanden aber nur einmal nicht mehr Schwefelsäuretrioxyd, als der Formel SO_3Te entspricht. Angenommen, dass bei dieser Analyse kein Fehler begangen wurde, so ist dies zur Ableitung der Formel genügend. Der Ueberschuss von Schwefelsäureanhydrid in den anderen Fällen rührte höchst wahrscheinlich davon her, dass etwas von dieser Substanz in den Höhlungen der zähen Masse zurückgehalten wurde. Weber giebt dem Sulfoxyde dieselbe Zusammensetzung wie wir. In einem Falle erhielt er die berechnete Menge Tellur, in einem anderen etwas weniger. Er reinigte seine Substanz von Schwefelsäureanhydrid, indem er die warme, zähe Masse mit einem Glasstabe

¹⁾ Und auch Tellur nach dem Auszuge im Journ. Chem. Soc., aber wenn beides der Fall ist, so müsste es ebenfalls Tellurdioxyd und Sulfurtrioxyd geben.

drückte. Wir konnten in dieser Weise jedoch zu einer Reinigung nicht gelangen.

Die Analysen führten wir in folgender Weise aus: Das Gewicht des Tellurs wurde bestimmt, ehe es in Sulfoxyd verwandelt wurde. Die Spitze der zugeschmolzenen Röhre mit der gereinigten Substanz wurde angefeilt, die Röhre gewogen, die Spitze abgebrochen und das offene Ende in eine verdünnte Lösung von Brom und Salzsäure getaucht. Diese Lösung wurde auf das Sulfoxyd ganz allmählich einwirken gelassen, um Verlust durch heftige Reaktion zu vermeiden. Die gewaschene und getrocknete Röhre wurde gewogen und die Differenz dieser mit der ersten Wägung gab das Gewicht des Sulfoxyds, von diesem das Gewicht des Tellurs abgezogen gab das des Schwefelsäureanhydrids. Um aber die Abwesenheit von Wasser oder anderen fremden Substanzen sicher zu machen, wurde die in Lösung befindliche Tellursäure durch Kochen mit Salzsäure in tellurige Säure verwandelt und die Schwefelsäure als Barytsalz gefällt und gewogen.

	I.	II.
Tellur	0.6510	0.4882 g
Schwefelsäureanhydrid	0.4608	0.3020 »
	1.1118	0.7882 g
Tellursulphoxyd	1.1113	0.7885 »
Differenz	- 0.0005	+ 0.0003 g

In Procenten:

	I.	II.	SO ₃ Te
Tellur	58.58	61.66	61.54
Schwefelsäureanhydrid	41.46	38.30	38.46
			100.00

β -Tellursulfoxyd.

Wenn rothes Tellursulfoxyd genügend erhitzt wird, so verändert es seine Farbe in ein helles rothbraun. Langes Erhitzen im Vacuum sogar bei 35° bewirkt dieselbe Veränderung, aber so langsam, dass nach einer Stunde noch nichts zu bemerken ist. In höherer Temperatur ist die Umwandlung schneller und bei 90° ist sie fast augenblicklich. Kein Gas wird entwickelt und ausser der Veränderung der Farbe ist nichts bemerkbar. Die Masse bleibt so porös als sie war, sogar die Regenbogenfarben der Bläschen an der Oberfläche bleiben dieselben. Erhitzt man die Masse bis 130°, so erweicht sie und schrumpft zusammen, indem die Bläschen sich öffnen und die braune Farbe wird in Folge dessen dunkler. Bis 180° erhitzt verändert es seine Farbe wieder und wird wieder porös, diesmal durch Entwicklung von schwefliger Säure. Bei weiterem Erhitzen wird die Masse schliesslich schwarz und fest und besteht nun aus Tellurmonoxyd, das wir in der vorhergehenden Abhandlung beschrieben haben. Die Zersetzung ist

bei 230° beinahe vollständig. Die Erhitzung des rothen Sulfoxyds bei gewöhnlichem Druck scheint, wenigstens für die niederen Temperaturen, dieselbe Wirkung zu haben wie die im Vacuum.

Wir analysirten die braune Substanz in derselben Weise wie die rothe und fanden dieselbe Zusammensetzung.

	I.	II.	III.
Tellur	0.5829	0.1709	
Schwefelsäureanhydrid	0.3715	0.1070	0.3178
	0.9544	0.2779	
Tellursulfoxyd	0.9548	0.2780	0.8385
Differenz	+ 0.0004	+ 0.0005	

Bei III. hatten wir das Tellur vor der Darstellung des Sulfoxyds nicht gewogen.

In Procenten:

	I.	II.	III.	Mittel	SO ₃ Te
Tellur	61.04	61.47	—	61.26	61.54
Schwefelsäureanhydrid	38.91	38.53	37.90	38.45	38.46
					100.00

Das braune Sulfoxyd bleibt unverändert, wenn es mit flüssigem Schwefelsäureanhydrid digerirt wird. Es löst sich aber wie das rothe Sulfoxyd leicht in Schwefelsäure ohne Entwicklung von schwefliger Säure und giebt die gewöhnliche amethystrothe Lösung. In seinem Verhalten gegen Wasser wurde keine Abweichung vom rothen Sulfoxyd beobachtet, wenn man die beim rothen etwas heftigere Reaktion ausnimmt, die vielleicht von der Gegenwart einer geringen Menge Schwefelsäureanhydrid in demselben herrührt.

Wie wir in unserer Abhandlung über das Tellurmonoxyd bemerken, giebt das Tellursulfoxyd mit Wasser Tellur, Tellurmonoxyd, tellurige Säure, schweflige Säure und Schwefelsäure. Eine quantitative Prüfung dieser Reaktion zeigte uns, dass viel mehr als die Hälfte des Tellurs als solches abgeschieden wird.

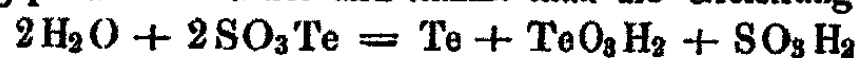
Die Gleichungen



und ferner durch den Einfluss der gebildeten Schwefelsäure



mögen zeigen, wie die Produkte aus dem Sulfoxyd entstehen können und wie das freie Tellur im Ueberschuss sein kann. Doch glauben wir nicht, damit eine genügende Erklärung der Vorgänge gegeben zu haben. Lässt man ausser Acht, dass das Monoxyd sich unter den Zersetzungsprodukten findet und nimmt man die Gleichung



als richtig an, so bleibt die Bildung der Schwefelsäure und der Umstand

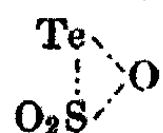
merklärt, dass das Tellur in überwiegender Menge im freien Zustande auftritt, da schweflige Säure weder allein, noch in Gegenwart von Schwefelsäure tellurige Säure reducirt, wozu Salzsäure nöthig ist. Wir neigen uns sehr der Ansicht zu, dass die Zersetzung



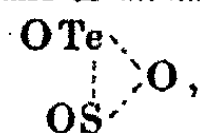
die ursprüngliche ist, obgleich auch damit noch keineswegs alle Schwierigkeiten überwunden sind.

Wir glauben nicht, dass die Existenz zweier Modifikationen des Sulfoxyds und die Umwandlung derselben in das Monoxyd irgendwie zur Aufklärung über die Constitution desselben beiträgt. Das Monoxyd zeigt nicht die Eigenschaften einer Base und tritt in keine chemische Verbindung mit anderen Substanzen ein, ferner zeigen auch die Modifikationen des Sulfoxyds in den wenigen von ihnen bekannten Reaktionen kein verschiedenes Verhalten. Wenn das Sulfoxyd ein Sulfit ist, so ist es mindestens auffallend, dass es sich in Schwefelsäure löst, ohne schweflige Säure zu entwickeln. Ferner sollte es in diesem Falle zu derselben Reihe von Tellurverbindungen gehören, wie das Tellurmonoxyd und es sollte dann ein entsprechendes Tellursulfat, SO_4Te , existiren, das aus Tellurmonoxyd und Schwefelsäure gebildet wäre, was nicht der Fall ist. Wie wir anderswo beschrieben haben, löst sich zwar das Monoxyd in Schwefelsäure, wird aber dabei in das Dioxyd und in die in der Säure gelöste rothe Verbindung verwandelt, die wir jetzt mit mehr Wahrscheinlichkeit als früher als das Sulfoxyd selbst und nicht als eine derselben entsprechende Schwefelsäureverbindung betrachten müssen. Wir sind der Ansicht, dass bis jetzt die beiden Modifikationen des Sulfoxyds am wahrscheinlichsten durch folgende Formeln dargestellt werden:

Rothe Modifikation



Braune Modifikation



wonach die rothe Modifikation als ein Tellursulfonat erscheint, mit dem Tellur in dem unbeständigen bivalenten Zustande, und die braune Modifikation als eine beständigere Verbindung der Oxyde beider Elemente, welche letzteren beide vierwerthig sind. Demnach sind im braunen Körper die Atome so angeordnet, dass das Tellur sich nicht vom Schwefel trennen kann, ohne gleichzeitig eine geringere Werthigkeit anzunehmen. Wenn wir nicht Weber's Beweise für die Nichtexistenz zweier Modifikationen des Schwefelsäureanhydrids hätten, so könnten wir diese mit den beiden Modifikationen des Tellursulfoxyds in Beziehung setzen.

Zwei ganz verschiedene Modifikationen des Selensulfoxyds scheint es zu geben. Wir sind jetzt mit der Untersuchung derselben beschäftigt.

**200. Edward Divers und M. Shimose: Ueber eine neue
Reaktion der Tellurverbindungen.**

[Mittheilung aus dem Laboratorium des Kais. Japanischen Polytechnikums.]
(Verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Schwefelsäure löst Tellurdioxyd oder dessen Sulfat nur in kleinen Mengen, diese Lösung kann aber zu einer Reaktion auf Tellur von besonderer Schärfe benutzt werden. Wenn man etwas davon in einen Wasserstoffentwickler giebt, der Zink und verdünnte Schwefelsäure enthält, und den entwickelten Wasserstoff, dem Tellurwasserstoff beigemischt ist, in unverdünnte tellurhaltige Schwefelsäure leitet, so wird in der vorher ungefärbten Flüssigkeit rasch die rothe Farbe des Tellursulfoxyds entwickelt:



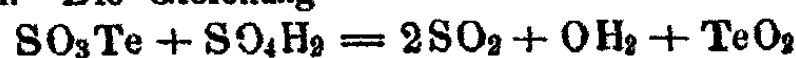
Leitet man den Tellurwasserstoff enthaltenden Wasserstoff lange genug ein, so wird das rothe Sulfoxyd zerstört und als eine braune Substanz abgeschieden, welche mitunter auch in blätterigen oder krystallinischen, schwarzen, metallisch glänzenden Partikeln erscheint. Die Zerstörung des Sulfoxydes kann entweder durch Reduktion oder durch Zersetzung desselben in Schwefelsäureanhydrid und Tellur entstanden sein, wobei letzteres mit dem Tellurwasserstoff ein Pertellurid bilden würde. Der viel wahrscheinlichere Vorgang der Reduktion würde die Bildung von schwefliger Säure zur Folge haben, was bei der anderen Reaktion nicht der Fall sein würde. Da jedoch gegenüber den verwandten Mengen Schwefelsäure und Wasserstoff die der Tellurverbindungen sehr gering sind, so wird die Wahrnehmung der schwefligen Säure durch den Geruch kaum zu erwarten sein. Wenn man aber die Gase durch Kaliumpermanganat-Lösung leitet, so kann in derselben nachher Schwefelsäure sehr deutlich nachgewiesen werden. Hingegen kann man auf diese Weise in den entweichenden Gasen keine schweflige Säure nachweisen, so lange während der ersten Einwirkung des Tellurwasserstoffs das rothe Sulfoxyd erzeugt wird. Tellurwasserstoff wirkt auf reine Schwefelsäure nicht ein, wenigstens nicht sofort und reiner Wasserstoff hat keine Einwirkung auf tellurhaltige Schwefelsäure.

Der schwarzbraune Niederschlag kann nicht wohl freies Tellur sein, einmal wegen seiner braunen Farbe, hauptsächlich aber, weil Tellur in Schwefelsäure gerade in der Form löslich ist, aus welcher es in diesem Falle entstanden wäre. Der Niederschlag löst sich allerdings wieder in Schwefelsäure auf, aber nur unter gewissen Umständen. So löst er sich rasch mit rother Farbe in Schwefelsäure, die Tellurdioxyd enthält. Weniger leicht löst er sich, wenn man zu der Schwefelsäure, aus der er sich abgesetzt hat, neue Schwefelsäure zusetzt. In diesem Falle übt die Schwefelsäure wahrscheinlich einen oxydirenden Einfluss aus, weil sie Spuren aufgelösten Sauerstoffs oder oxydirende

Substanzen enthält. Er löst sich in der überstehenden Schwefelsäure, aus der er ausgefällt wurde, wenn man das Gemisch der Luft aussetzt, wobei die Lösung von der Oberfläche der Flüssigkeit nach unten fortschreitet, also augenscheinlich die Luft die Ursache ist. Gleichfalls tritt aber, wenn auch langsam, Lösung ein, wenn man den Niederschlag mit der überstehenden Schwefelsäure in Glasröhren einschmilzt, die mit Wasserstoff gefüllt sind. Dabei wird Schwefelsäure reducirt, denn wenn man die Röhren öffnet, so riecht man deutlich die schweflige Säure. Das beweist ebenfalls, dass der Niederschlag nicht freies Tellur ist, denn letzteres löst sich auf, ohne schweflige Säure zu bilden.

Wir sind durch diese Eigenschaften des braunschwarzen Niederschlages zu der Annahme geführt, dass es ein Wasserstofftellurid ist, dessen Wasserstoff von der Luft in Gegenwart von Schwefelsäure rasch und langsamer von Schwefelsäure allein unter Reduktion derselben zu schwefliger Säure oxydirt wird.

Nicht nur Wasserstofftellurid, sondern auch das rothe Sulf-oxyd wird von Schwefelsäure langsam oxydirt. Schwefelsäure von Tellur tief roth gefärbt, bleicht langsam, sogar in zugeschmolzenen Röhren. Dass dies beim Erhitzen geschieht, ist eine ganz bekannte Thatsache. Wenn man die zugeschmolzenen Röhren, nachdem ihr Inhalt gebleicht ist, öffnet, so ist der Geruch der schwefligen Säure ganz deutlich. Die Gleichung



giebt diese Reaktion wieder.

Wird Wasserstoff, der Arsen-, Phosphor- oder Selenwasserstoff enthält, durch Schwefelsäure geleitet, in der Tellursulfat gelöst ist, so wird die Schwefelsäure ebenfalls tellurroth gefärbt und wird dann unter Absetzen von dunkelbraunen Niederschlägen farblos. Bei Anwendung von Phosphorwasserstoff ist der Niederschlag schwarz.

Selenige Säure, in Schwefelsäure gelöst, giebt dieselben Reaktionen, wie tellurige Säure, aber weniger schnell und auch die Veränderungen der Farben sind weniger auffallende.

201. Ad. Claus: Notiz zur Geschichte der Sulfonsäuren des *p*-Cymols.

(Eingegangen am 24. April.)

Zur Vervollständigung des in dem letzten Heft dieser Berichte p. 791 und 792 gegebenen Auszugs aus den neuesten Veröffentlichungen Spica's »Ueber Cymolsulfonsäuren« (Gazz. chim. XII, 482 und 543) scheint es mir wünschenswerth, zu constatiren, dass damit die Dis-

cussion über diesen Gegenstand und zwar zu Gunsten der von mir vertretenen Ansichten ihre Erledigung findet. Denn die Sulfonsäure, welche Hr. Spica jetzt als des Derivat eines der beiden Metacymole (wie ich das vermuthungsweise schon diese Berichte XIV, 2142 angedeutet¹⁾ hatte) nachgewiesen hat, ist eben die, durch ihr schwerlösliches Barytsalz ausgezeichnete Säure, welche zuerst von Paterno dargestellt ist, und von welcher Paterno und Spica mir gegenüber bis jetzt immer behauptet hatten (vergl. auch diese Berichte XIV, 653), dass sie die zweite Sulfonsäure des Paracymols repräsentire. — Auch Hr. Spica findet jetzt diese Paracymol- β -Sulfonsäure in dem leichter löslichen Barytsalz, das er früher (diese Berichte XIV, 654) als ein Gemisch von normalem cymolschwefelsauren Baryum (mit $3\text{H}_2\text{O}$), von dem isomeren Salz mit nur einem Molekül Wasser und von geringen Mengen anderer Baryumsalze, die wahrscheinlich mit Cymoldisulfonsäure gebildet sind bezeichnet hatte. — Freilich wird Hr. Spica, da er nur mit einem Gemisch von Paracymol mit einem der Metacymole gearbeitet hat, wohl kaum das Barytsalz der Paracymol- β -Sulfonsäure in reinem Zustand unter Händen gehabt haben, insofern ja nach den Untersuchungen von mir und Stüsser einerseits, nach den Untersuchungen von Kelbe und Ziegler andererseits (diese Berichte XIII, 899 und 1157) beide Metacymole beim Sulfoniren immer zwei Sulfonsäuren liefern, von denen je die Eine ein gleichfalls sehr leicht lösliches Barytsalz bildet.

Freiburg i. B., April 1883.

202. Ad. Claus und H. v. d. Lippe: Ueber die Oxydation des Pentachlornaphtalins.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 24. April.)

Für die Darstellung des Pentachlornaphtalins haben wir es am praktischsten gefunden, einen Gewichtstheil α -Dichlornaphtochinon und zwei Gewichtstheile Phosphorpentachlorid, gut gemischt, im eingeschmolzenen Rohr, unter langsamer Steigerung der Temperatur bis auf 250°C ., zu erhitzen, und dann noch die Temperatur von 200 bis 250°C . 4 bis 5 Stunden zu erhalten. Man vermeidet bei diesem Verfahren die vielen Explosionen, welche nach dem von Graebe an-

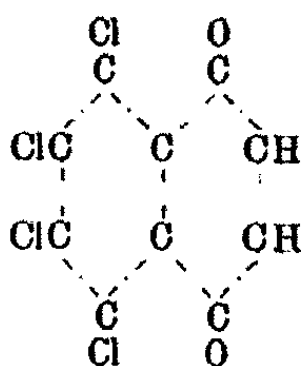
¹⁾ In der Originalabhandlung des Hrn. Spica ist das übrigens besonders als die Veranlassung jeder erneuerten Untersuchung dieser Säure hervorgehoben.

gegebenen Verfahren (eine Mischung des Chinons mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid anzuwenden) mit grosser Vorliebe einzutreten pflegen. Der erkaltete Röhreninhalt wird mit Wasser und nachher mit verdünnter Natronlauge wiederholt behandelt, und das so erhaltene rohe, graugefärbte Pentachlornaphthalin durch Umkristallisieren aus Aetheralkohol resp. Aether gereinigt. Das rein weisse Präparat sublimirt bei etwa 150 bis 160° C. zu schönen, weissen Nadeln, die genau, wie Graebe angegeben hat, bei 168.5° C. schmelzen.

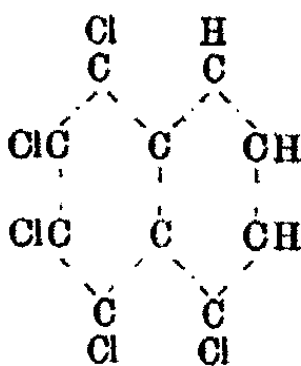
Unsere Hauptabsicht war, das von Claus und Spruck (vergl. diese Berichte XV, 1403) beschriebene Trichlornaphtochinon in grösserer Menge darzustellen und seine Beziehungen zur Tetrachlorphtalsäure zu eruiren. Unsere Versuche haben nun ergeben, dass dasselbe weder zu dieser Säure, noch überhaupt zu dem Pentachlornaphthalin in genetischer Beziehung steht, sondern nur als Nebenprodukt aus α -Dichlornaphtochinon entsteht, von welchem Claus und Spruck ausdrücklich angegeben haben, dass geringe Mengen desselben dem zu diesen Versuchen benutzten Pentachlornaphthalin angehangen hätten. Wir haben in der That die schönen, gelben Nadeln, die bei 250° C. schmelzen und durch Ausfällen der alkoholischen Lösung mit Wasser in eine farblose, bei 95° C. schmelzende, Substanz übergehen, welche beim Sublimiren wieder die ursprüngliche gelbe Verbindung liefern, nur erhalten können, wenn wir dem reinen Pentachlornaphthalin vor der Oxydation 10 bis 20 g α -Dichlornaphtochinon zusetzen. Die dabei erhaltenen Ausbeuten sind jedoch, wie schon Spruck gefunden hat, sehr gering, offenbar deshalb, weil die grösste Menge des α -Dichlorchinons zu Phtalsäure oxydirt wird, und nur ein kleiner Theil der nebensächlich verlaufenden Chlorirung durch das bei der Oxydation des Pentachlornaphthalins in Form von Chloruntersalpetersäure abgeschiedene Chlor anheimfällt. Um die Richtigkeit dieser Vermuthung zu bestätigen, wurde α -Dichlornaphtochinon mit Königswasser in geschlossenen Röhren auf verschiedene Temperaturen erhitzt, und in der That konnten auf diese Weise geringe Mengen des Trichlorchinons (an den oben beschriebenen Eigenschaften leicht erkennbar) erhalten werden, allein der weitaus grösste Theil des Chinons wurde auch unter diesen Umständen zu Phtalsäure (resp. Nitrophtalsäure) oxydirt. Doch hoffen wir, durch direktes Chloriren (etwa durch Braunstein und Salzsäure im geschlossenen Rohr) zu grösseren Mengen von diesem interessanten Körper gelangen zu können.

Bei den Versuchen, das Pentachlornaphthalin mit rauchender Salpetersäure (spec. Gewicht 1.5) im geschlossenen Rohr zu oxydiren, sind wir dagegen zu einer neuen Verbindung gelangt, die ein wirkliches Zwischenprodukt zwischen Pentachlornaphthalin und Tetrachlorphtalsäure repräsentirt und deren Entstehung und Verhalten bei weiter gehender Oxydation direkt beweist, dass die Tetrachlor-

phthalsäure sich aus dem Pentachlornaphtalin in glatter Weise, d. h. ohne Umlagerung von Chlor ableitet. Während nämlich bei der Einwirkung auch von concentrirter Salpetersäure in höherer Temperatur (200—250° C.) nur Tetrachlorphthalsäure gebildet wird, erhält man, wenn Pentachlornaphtalin mit dem achtfachen Gewicht rauchender Salpetersäure im eingeschmolzenen Rohr 10 Stunden lang auf 110—120° C. erhitzt wird, neben geringen Mengen der Tetrachlorphthalsäure einen schönen gelben Körper, der sich bei der genaueren Untersuchung als Tetrachlornaphtochinon zu erkennen gegeben hat, und der bei der weiteren Einwirkung von Salpetersäure in höherer Temperatur vollständig zu Tetrachlorphthalsäure oxydirt wird. Dieser Verbindung kommt demnach unzweifelhaft die folgende Struktur zu:



und mit der Entstehung dieses Chinons, d. h. mit der Einführung der Chinonverbindung unter Austritt von einem Chloratom ist der strikte Beweis geliefert, dass in dem Pentachlornaphtalin das fünfte Chloratom in der α -Stellung steht, dass also die Struktur des Pentachlornaphtalins dem folgenden Schema entspricht:

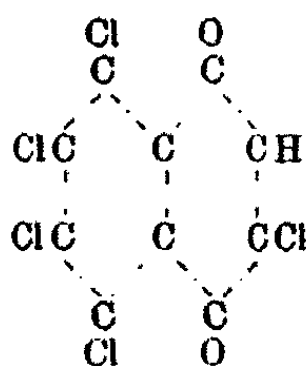


Das Tetrachlornaphtochinon wurde durch sorgfältiges Auswaschen mit Wasser von der anhängenden Salpetersäure und der gleichzeitig entstandenen Tetrachlorphthalsäure möglichst befreit, dann aus Aether und Alkohol umkrystallisirt. — Eine Reinigung durch Behandeln mit alkalischen Flüssigkeiten ist ausgeschlossen, weil das Chinon von demselben sofort zu einer dunkelrothen Flüssigkeit, offenbar unter Bildung von Trichloroxynaphtochinon gelöst wird. Es krystallisirt aus Alkohol in glänzend gelben, langen Nadeln, die unzersetzt sublimirbar sind und bei 160° C. (uncorr.) constant schmelzen.

Die mit den sublimirten Krystallen ausgeführten Analysen ergaben folgende Resultate:

	Berechnet für $C_{10}H_2Cl_4O_2$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	40.56	39.74	—	— pCt.
H	0.67	0.59	—	— >
Cl	47.94	47.72	47.74	47.71 >

Mit der Untersuchung der verschiedenen, von diesem Chinon derivirenden Verbindungen ist Hr. v. d. Lippe augenblicklich noch beschäftigt; vorläufig sei erwähnt, dass alkoholische Kali- und Natronlösungen unter Bildung von Chlormetall schön dunkelroth gefärbte Salze liefert, die in Wasser ziemlich leicht löslich sind, und aus denen durch verdünnte Säuren das Trichloroxynaphtochinon in Form von gelben Nadeln, die aber an der Luft bald roth werden, abgeschieden wird. Durch Ammoniak, Anilin, Toluidin u. s. w. in alkoholischer Lösung entstehen die entsprechenden Amidverbindungen, die in schönen, glänzend kupferrothen Nadeln krystallisiren. — Phosphorpentachlorid wirkt beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 200° leicht ein, wobei Heptachlornaphtalin gebildet wird, das in kleinen, farblosen Nadeln sublimirt, vom Schmelzpunkt 154° C. (uncorr.). Wir hoffen aus dieser Verbindung durch vorsichtige Oxydation zu dem Pentachlornaphtochinon:



gelangen zu können.

Freiburg i./B., April 1883.

208. Ad. Claus: Ueber das Vorkommen freier Weinsäure im Wein und die Bestimmung derselben.

(Eingegangen am 24. April.)

Meines Wissens habe ich zum ersten Mal im Jahr 1880 darauf aufmerksam gemacht, dass der Nachweis kleiner Mengen freier Weinsäure im Wein nicht als ein Beweis für dessen Verfälschtsein angesehen werden darf, da in geringen Weinen schlechter Jahrgänge noto-

risch freie Weinsäure vorkommt. — War diese Behauptung damals nur auf eine beschränkte Anzahl von analytischen Belegen basirt, so habe ich seit dieser Zeit ein grösseres Material sammeln können: Namentlich hat Hr. Dr. Scheid auf meine Veranlassung eine grössere Zahl reiner Badischer Weine geringerer Qualität aus den Jahrgängen 1877, 1879, 1880 und 1881 nach den verschiedenen Methoden auf freie Weinsäure untersucht und in den meisten derselben einen Gehalt von 0.01 bis 0.05 pCt. nachweisen können. — Ebenso ist nach den kürzlich von Hrn. Weigelt veröffentlichten Analysen (diese Berichte XVI, 812) auch in einer Anzahl Lothringer Naturweine freie Weinsäure im Betrag von 0.01 bis 0.059 pCt. aufgefunden worden. — Es dürfte daher jetzt wohl kein Zweifel mehr an der Thatsache, dass freie Weinsäure bis zu einer gewissen Menge im Wein als natürlicher Bestandtheil enthalten sein kann, zu hegen sein. — Und an und für sich kann dieses Ergebniss nicht einmal als überraschend bezeichnet werden, wenn man die bekannte Beobachtung in Erwägung zieht, dass in den unreifen Weinbeeren die organischen Säuren zum grössten Theil in freiem Zustand enthalten sind; Ja, wenn man bedenkt, dass wohl selten an den Weintrauben, wie sie zum Kellern gebracht werden, alle Beeren reif sind, so könnte es im Gegentheil auffallend erscheinen, dass — abgesehen von den sogenannten gebeerten Weinen — nicht häufiger und allgemeiner freie Weinsäure als normaler Bestandtheil des Weines aufgefunden wird. Dass das letztere in der That nicht der Fall ist, das findet nun einfach seine Erklärung in dem Umstand, dass in dem Saft der reifen Weintrauben ausser dem Weinstein noch andere Kalisalze enthalten sind, welche beim Hinzukommen von freier Weinsäure an diese ihren Kaligehalt zur Bildung von Weinstein abgeben, so dass in einem Saftgemisch von unreifen und reifen Beeren und demnach auch in dem daraus bereiteten Wein erst dann freie Weinsäure als solche bleibt, wenn die Menge der ersteren ein bestimmtes Verhältnis — in verschiedenen Fällen wohl natürlich ein verschiedenes — der Menge der letzteren gegenüber übersteigt.

Was die Bestimmung der freien Weinsäure im Wein anbetrifft, so haben die üblichen Methoden bekanntlich alle ihre Mängel: die von mir vor einigen Jahren vorgeschlagene Methode (Fres. Zeitschr. 17, 314), die bezweckt, aus dem Eindampfungsrückstand durch Anziehen mit Aether die im ungebundenen Zustand im Wein enthaltene Weinsäure in Substanz zu isoliren, leidet an dem Uebelstand, dass die Weinsäure in Aether sehr schwer löslich ist, und dass man schon verhältnissmässig grosse Mengen dieses Lösungsmittels anwenden muss, um annähernd die ganze Quantität der Säure auf-

zunehmen. Demgegenüber musste der Gedanke nahe liegen, zum Ausziehen statt des Aethers absoluten Alkohol anzuwenden; und das hat sich in der That auch bewährt, vorausgesetzt, dass das Eindampfen nicht blos, wie für die Extraktion mit Aether, bis zur Syrupconsistenz geschieht, sondern dass nach dem scharfen Eindampfen der Extrakt noch einige Zeit im Luftbad bei 110° C. getrocknet wird. Tritt dabei auch in der Regel ein Braunwerden der Extraktmasse ein, so liefert der alkoholische Auszug derselben doch beim Eindampfen die freie Weinsäure, oder besser beim Füllen mit essigsaurem Kali den entsprechenden Weinstein leicht rein. — Ich habe nun mit verschiedenen Naturweinen, die keine freie Weinsäure enthalten, Versuche in der Weise angestellt, dass ihnen eine bestimmte Menge Weinsäure zugesetzt, und geprüft wurde, wie viel derselben aus dem, in der oben beschriebenen Weise erhaltenen Extrakt durch absoluten Alkohol wieder erhalten werden konnte. Dabei ergab sich denn das interessante Resultat, dass bei den verschiedenen Weinsorten wesentlich verschiedene Mengen von Weinsäure, wenn ich so sagen darf, latent werden, d. h. nicht mehr als freie Säure in dem Extrakt enthalten sind, und dass diese Mengen meistens mehr betragen, als der Ueberführung in Weinstein durch den Kaligehalt der Salze von flüchtigen Säuren, welche beim Destilliren mit den Wasserdämpfen fortgehen, entspricht. Wird beispielsweise ein Wein, dessen Gehalt an Gesamtsäure wie an flüchtigen Säuren genau bestimmt ist, mit einer bestimmten Menge Weinsäure versetzt und nun, eventuell unter theilweiser Erneuerung des Wassers, so lange destillirt, bis das Uebergehende nicht mehr sauer reagirt, so findet man in der Regel beim Austitriren in dem Destillationsrückstand eine geringere saure Reaktion, als dem Gesamtsäuregehalt der angewandten Weinmenge plus der zugesetzten Weinsäuremenge — den flüchtigen Säuren entspricht: Um nahezu die gleiche Aciditätsgrösse hat aber das Destillat dem ursprünglichen Gehalt an flüchtigen Säuren gegenüber zugenommen. — Offenbar rührt diese Verschiebung in dem Verhältniss von fixer und flüchtiger Säure wesentlich nur von der Umsetzung der zugesetzten Weinsäure mit den Kalisalzen flüchtiger Säuren her; dampft man aber nun den Destillationsrückstand weiter ein, und führt ihn in der oben beschriebenen Weise in trocknen Extrakt über, so hat dieser in den meisten Fällen von Neuem, unter Umständen bei extraktreichen Weinen um ein Beträchtliches, an Acidität verloren.

Zieht man den Rückstand mit absolutem Alkohol aus, so zeigt das ungelöst bleibende ziemlich genau den gleichen Weinsteingehalt bei der Titration, wie er für den Destillationsrückstand

vor dem weiteren Eindampfen ebenfalls gefunden wird; die alkoholische Lösung aber ergiebt bei der Titration ein niedrigeres Resultat, als dem Säurebefund in dem Destillationsrückstand nach Abzug des Weinstein entspricht, und liefert bei extraktreichen Weinen oft auffallend grosse Differenzen gegenüber der Menge der zugesetzten Weinsäure. Bestimmt man aber in dem alkoholischen Auszug die Weinsäure durch Füllen mit essigsauerm Kali, indem man den ausgeschiedenen Weinstein zur Titration bringt, dann stellt sich das Ergebniss noch niedriger. Ein Beweis, dass in dieser alkoholischen Lösung ausser Weinsäure noch andere fixe Säuren enthalten sind. Ich habe Grund zu vermuthen, dass diese Säuren wenigstens zum Theil saure Aether sind, welche ein Theil der Weinsäure beim Eindampfen zum Extrakt mit bestimmten Extraktivstoffen des Weines bildet: Wenigstens konnten nach vorläufigen Versuchen, die Hr. Wack ausgeführt hat, den oben beschriebenen ganz entsprechende Erscheinungen beobachtet werden, als man Weinstein säure mit Dextrinlösung zusammen in gleicher Weise behandelte. Direkt wird sich die Frage wohl ziemlich einfach dadurch entscheiden lassen, dass man die alkoholischen Lösungen, welche die fraglichen Säuren enthalten, einige Zeit mit überschüssigem Kali kocht. Ist meine oben ausgesprochene Ansicht richtig, so muss dadurch, in Folge der Verseifung der ätherartigen Verbindungen, der Weinsäuregehalt der letzteren in Kalisalz übergeführt, und also nach dem Verseifen mehr Weinsäure als in der unverseiften Lösung gefunden werden. Darauf bezügliche Versuche sind von Hrn. Wack in Angriff genommen.

Ich habe es unterlassen, die beschriebenen Beobachtungen durch detaillirte Angaben einzelner Versuche mit deren Zahlenergebnissen zu illustriren, namentlich deshalb, weil mir diese Untersuchungen erst dann eine allgemeinere Bedeutung zu versprechen scheinen, wenn sie auf eine grössere Anzahl verschiedener Weine ausgedehnt sind. Und ich halte es nicht für unmöglich, dass mit der Bestimmung derjenigen Menge Weinsäure, welche bei der Extrakt-darstellung eines Weines latent wird, eine einfache Methode gewonnen werden kann, mittelst deren sich wenigstens in gewissem Sinne eine Werthbestimmung des Weines erreichen lässt.

Freiburg, 13. April 1883.

204. Paul Friedländer und J. Mähly: Zur Kenntniss des Isoindols (Phenylamphintrils.)

[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Kgl. B. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 25. April.)

Vor Kurzem haben F. P. Treadwell und Victor Meyer¹⁾ gezeigt, dass die Formel des Isoindols, C_8H_7N , infolge seiner Dampfdichte zu verdoppeln sei. Der einfachste aromatische Repräsentant der viel besprochenen Gruppe der Metanitrile ist infolge dessen zur Zeit noch unbekannt, und angesichts der Condensationsvorgänge bei fetten Amidoketonen²⁾ konnte es sogar zweifelhaft erscheinen, ob eine derartige Verbindung überhaupt existenzfähig sei.

Es scheint uns deshalb von Interesse, auf eine Substanz aufmerksam zu machen, welche höchst wahrscheinlich dieser Körperklasse angehört, wenngleich die nicht abgeschlossene Untersuchung noch keine endgültige Entscheidung über ihre Constitution gestattet.

Bei sehr vorsichtiger Reduktion des von uns beschriebenen Dinitrozimmtsäureäthers, $C_6H_4(NO_2).CH::C(NO_2).COO.C_2H_5$, mit Zinn und Salzsäure in ätherischer Lösung in der Kälte bildet sich als Hauptprodukt der Reaktion in normaler Weise Diamidohydrozimmtsäure (Paraamidophenylalanin), $C_6H_4.NH_2-CH_2-CH.NH_2.COOH$. Daneben entsteht jedoch in geringerer Menge (10—15 pCt. des angewandten Dinitroäthers) eine Base, welche sich nach Uebersättigen der entzintten Reduktionsflüssigkeit mit Natronlauge durch Aether extrahiren lässt. Nach dem Verjagen des letzteren hinterbleibt sie als hellgelbes Oel, das nach einiger Zeit strahlig krystallinisch erstarrt. Die Verbindung löst sich leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, schwieriger in heissem Wasser, aus dem sie bei langsamem Abkühlen in grossen, atlasglänzenden Blättchen auskrystallisirt. Die Analyse der aus verdünntem Alkohol umkrystallisirten und im Vacuum getrockneten Substanz gab Zahlen, welche auf die Formel $C_8H_8N_2$ schliessen lassen.

	Berechnet für $C_8H_8N_2$	Gefunden			pCt.
		I.	II.	III.	
C	72.72	72.67	—	—	
H	6.06	6.30	—	—	„
N	21.21	20.88	20.70	21.02	„

Die Base schmilzt bei 46° und destillirt unzersetzt bei 312° ; sie besitzt einen sehr schwachen an Anilin erinnernden Geruch und ist mit Wasserdämpfen nur schwierig flüchtig. Eine Bestimmung der

¹⁾ Diese Berichte XVI, 342.

²⁾ Diese Berichte XV, 1047 ff.

Dampfdichte (nach V. Meyer im Schwefeldampf ausgeführt) ergab die einfache Molekulargrösse $C_8H_8N_2$.

Berechnet für $C_8H_8N_2$		Gefunden
C	4.56	4.78 pCt.

Für eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_8H_8N_2$ sind mehrere Strukturformeln denkbar. War es schon der Bildung aus Dinitrozimmtsäureäther wegen sehr unwahrscheinlich, dass die Base als

Diamidophenylacetylen, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{NH}_2 \\ | \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$, aufzufassen sei, so ergab

auch eine Untersuchung der Salze, dass die Verbindung stets einbasisch auftritt, mithin nur eine (para)-Amidogruppe enthält.

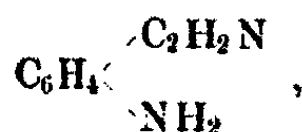
Das salpetersaure Salz ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich und krystallisirt beim Verdunsten der wässrigen Lösung in grossen, bräunlichen Blättern. Die in Wasser ebenfalls leicht lösliche Salzsäureverbindung krystallisirt in feinen Blättchen und liefert mit Platinchlorid ein schön krystallisirendes Doppelsalz $(C_8H_8N_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Pt	28.93	28.86	28.96 pCt.

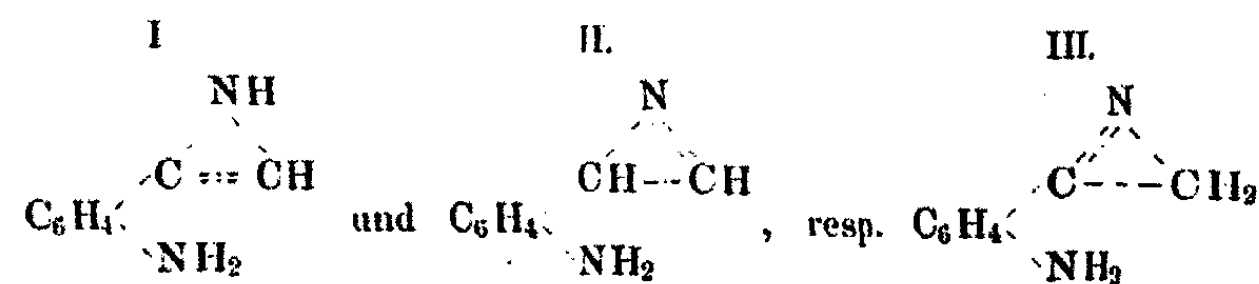
Das schwefelsaure Salz ist in Wasser schwerer löslich als die freie Base und krystallisirt in langen, glänzenden, weissen Nadeln.

Ber. für $(C_8H_8N_2)_2 \cdot H_2SO_4$		Gefunden
H_2SO_4	27.07	26.92 pCt.

Da ferner das ganze Verhalten der Verbindung die Auffassung derselben als Paraamidoindol ausschliesst, scheint die Formel



die sich weiter in



auflösen lässt, die wahrscheinlichste. — Essigsäureanhydrid wirkt auf die Base schon beim gelinden Erwärmen ein; man erhält ein beständiges Acetylprodukt, das aus Benzol in prächtigen, seideglänzenden Nadeln krystallisirt, bei 97° schmilzt und bei höherem Erhitzen unzer setzt destillirt.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_8H_7N_2(C_2H_3O)$	Gefunden	Berechnet für $C_8H_6N_2(C_2H_3O)_2$
C	68.96	68.46	66.67 pCt.
H	5.74	5.80	5.56 »
N	16.09	16.12	12.96 »

Die Verbindung repräsentirt daher ein Monoacetylderivat der Base, was im Zusammenhang mit der Beobachtung, dass dieses Acetylprodukt von salpetriger Säure selbst in der Wärme nicht angegriffen wird, die Existenz einer NH-Gruppe in der Base (Formel I) wenig wahrscheinlich macht.

Unter Beibehaltung der von Städell¹⁾ für die Strukturformeln II und III (früher Isoindol) vorgeschlagenen Bezeichnung wäre daher unsere Verbindung als Paraamido- α - oder β -phenylamphinitril aufzufassen.

Trockenes Brom verursacht die Bildung eines leicht zersetzlichen Bromadditionsproduktes, während Bromwasser aus der stark salzsauren Lösung der Base weisse, voluminöse Nadeln eines Substitutionsproduktes ausfällt, welchem nach einer Brombestimmung

	Ber. für $C_8H_6Br_2N_2$	Gefunden
Br	55.17	54.41 pCt.

die Formel eines Disubstitutionsproduktes zuzukommen scheint.

Besonderes Interesse verdient die Einwirkung salpetriger Säure auf die Base; durch Zersetzung der zuerst gebildeten Diazoverbindung durch Kochen mit Wasser erhielten wir eine in rothen Nadelchen krystallisierende Oxyverbindung, durch Kochen mit Alkohol ein fast farbloses Oel von charakteristischem Geruch, in welchem vermuthlich das freie Amphinitril vorliegt.

Wir hoffen über diese Verbindung, welche vielleicht auch in den bei der Einwirkung von Ammoniak auf Bromacetophenon neben dem Städell'schen Isoindol stets in reichlicher Menge entstehenden Oelen enthalten ist, bald Näheres mittheilen zu können.

205. A. Bernthsen: Ueber das Methylenblau.

[Mittheilung aus dem Laboratorium von A. Bernthsen, Heidelberg.]

(Eingegangen am 6. März.)

Unter den im Laufe der letzten Jahre entdeckten und technisch verwertheten künstlichen organischen Farbstoffen verdient das von Herrn Caro im Jahre 1876 entdeckte Methylenblau ein hervorragendes Interesse, sowohl wegen seiner grossen Verwendbarkeit in

¹⁾ Diese Berichte XVI, 26.

der Industrie, als auch deswegen, weil bei seiner Bildung der Schwefel eine fundamental wichtige, aber noch ganz unaufgeklärte Rolle spielt.

Zur Darstellung des Methylenblau und verwandter Farbstoffe hat die Badische Anilin- und Sodafabrik in ihren Patentschriften¹⁾ folgende Methoden in Vorschlag gebracht:

1) Man stellt *p*-Amidodimethylanilin, $C_6H_4 \cdot \overset{NH_2}{N}(CH_3)_2$, dar durch Reduktion des Nitrodimethylanilins²⁾, oder des Nitrosodimethylanilins³⁾, oder aus den durch Paarung von Diazoverbindungen mit Dimethylanilin darstellbaren Azoverbindungen durch Spaltung derselben mit reducirenden Agentien.

2) Das *p*-Amidodimethylanilin wird in saurer Lösung mit Schwefelwasserstoff und einem Oxydationsmittel (z. B. $FeCl_3$) behandelt.

Die letztere Reaktion wird in den genannten Patentschriften als Lauth'sche Reaktion bezeichnet, unter Hinweis auf die Entdeckung von Lauth⁴⁾, welcher durch Behandeln des *p*-Phenylendiamins und seiner Homologen mit Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid violette Farbstoffe dargestellt hat.

Die Fabrikationsmethode der Badischen Anilin- und Sodafabrik, welche sich auch am ausführlichsten in den Patentschriften beschrieben findet, besteht in der Behandlung des Nitrosodimethylanilins mit Schwefelwasserstoff und darauf folgender Oxydation der erhaltenen Reduktionsprodukte. Diese eigenthümliche Reaktion beansprucht ein besonderes Interesse, weil die Reduktion des Nitrosodimethylanilins nicht ausschliesslich zum Amidodimethylanilin führt, sondern theilweise bereits zur direkten Bildung des schwefelhaltigen Farbstoffs Veranlassung giebt.

Beachtenswerth ist ferner der bereits in der Patentschrift gegebene Hinweis auf die Bildung des Methylenblaus aus einem Oxydationsprodukte des Amidodimethylanilins. Letzteres Oxydationsprodukt, eine in neutralen Lösungen prächtig purpurn gefärbte Verbindung⁵⁾, wird beim Versetzen mit starken Mineralsäuren entfärbt und geht dann bei sofortigem Zusatz von Schwefelwasserstoff in Methylenblau über.

Aehnliche Farbstoffe entstehen, wenn man das Dimethylanilin bei vorgenannten Reaktionen durch andere tertiäre Basen ersetzt, und auf die beschriebenen Reaktionen lassen sich auch die andererseits in Vorschlag gebrachten Methoden zur Darstellung dieser Farbstoffklasse zurückführen.

¹⁾ Engl. Pat. 3751, 9. Oct. 1877; D.-R.-P. 1886 u. s. w.

²⁾ Diese Berichte X, 761.

³⁾ Diese Berichte XII, 524 ff.

⁴⁾ Bull. Soc. chim. 1876, 422.

⁵⁾ Diese Berichte XII, 2071 (1879).

Ich beabsichtige im Einverständniss mit Herrn Caro mich mit der Erforschung der chemischen Natur dieser Verbindungen eingehender zu beschäftigen, und theile heute vorläufig einige Resultate mit, um mir das Recht zur weiteren Bearbeitung des Gegenstandes zu sichern.

Für die Base des Lauth'schen Violet aus *p*-Phenylendiamin findet sich die Formel $C_{19}H_{10}N_3S$, resp. $C_{24}H_{20}N_6S_2$, für die Base des Methylenblau die Formel $C_{16}H_{18}N_4S$ angegeben.¹⁾ Hiernach würde zwischen den beiden aus homologen Verbindungen in analoger Weise erhaltenen Substanzen, deren Zusammensetzungen sich eigentlich — bei Annahme der ersteren Formel für das Violet — um $4CH_2$ unterscheiden sollten, keine einfache Beziehung bestehen, vielmehr im ersteren Fall ein Theil des Stickstoff des Diamins abgespalten, im letzteren nicht.

Der hauptsächlichste Bestandtheil des technischen Methylenblaus ist eine Chlorzinkverbindung eines salzsauren Salzes. Versetzt man die wässrige Lösung desselben mit einer Jodkaliumlösung, so fällt ein voluminöser Niederschlag, welcher aus viel heissem Wasser in schönen dunkelbronceglänzenden Nadeln krystallisirt. Dieses Salz, welches sehr schön einheitlich aussah, wurde nach geeigneter weiterer Reinigung analysirt, und ergab Zahlen, welche zeigen, dass das Blau auf C_{16} nicht vier, sondern drei Atome Stickstoff enthält:

		Gefunden		Ber. für $C_{16}H_{18}N_4S, HJ$
C	46.50	46.23	—	45.07 pCt.
H	4.78	4.52	—	4.46 »
N	—	—	10.99	13.14 »

Diese Analysen passen hingegen auf die Formeln (a) $C_{16}H_{19}N_3S, HJ$ oder auch (b) $C_{32}H_{36}N_6S_2, 2HJ$ (von welchen die erste vorläufig bevorzugt werden soll), welche verlangen:

(a) C	46.49	(b) 46.60 pCt.
H	4.84	4.61 »
N	10.17	10.20 »

Durch Reduktion des Methylenblau mittelst Natriumhyposulfit, $Na_2S_2O_4$, (des sog. hydroschwefligsauren Natrons) erhält man eine aus Aether in breiten Nadeln krystallisirende Leukobase, welche ich als Methylenweiss bezeichnen will. Ihre Salze sind farblos, sie selbst ist in reinem Zustand schwach gelb gefärbt, besitzt aber gewöhnlich in Folge kaum zu vermeidender oberflächlicher Oxydation einen grünlichen bis schwärzlich-broncefärbenen Stich. In trockenem Zustand ist dieselbe anscheinend ziemlich luftbeständig, in feuchtem oxydirt sie sich ungemein leicht an der Luft. Bei 70—75° getrocknet, wobei sie auch

¹⁾ A. Koch, diese Berichte XII, 592, 2069.

schon ein wenig Blaubase zurückbildet, zeigt sie folgende Zusammensetzung:

		Gefunden		Ber. für $C_{16}H_{21}N_3S$
C	66.43	66.18	—	66.89 pCt.
H	7.25	7.65	—	7.32 »
N	—	—	14.41	14.64 »

Wahrscheinlich besitzt daher das Methylenweiss die Zusammensetzung $C_{16}H_{21}N_3S$ (oder z. B. $C_{32}H_{40}N_6S_2$), wonach sie aus der Blaubase durch Aufnahme von zwei Atomen Wasserstoff (auf 16 Atome Kohlenstoff) entstehen würde. Hierzu stimmen auch vorläufige Titrations der heissen Blaulösung mit $SnCl_2$.

Das Methylenweiss ist methylierbar und acetylierbar. Die Acetylverbindung wurde als weisse, an der Luft sich schwach bläuende, aus den gewöhnlichen Lösungsmitteln als Gummi zurückbleibende feste Masse erhalten, welche in saurer Lösung mit Eisenchlorid dunkelblau gefärbt wird. Ihre Analysen lieferten bis jetzt in der Mitte zwischen einer Mono- und einer Diacetylverbindung stehende Werthe.

Jodmethyl und Methylalkohol geben beim Erhitzen mit der Lenkbase auf $100-110^\circ$ ein prächtig krystallisirendes Jodmethylat, welches in heissem Wasser leicht, in kaltem sehr wenig löslich ist. Anfänglich wurden fast farblose Blätter, bei wiederholtem Umkrystallisiren hingegen schwach gelblich gefärbte Nadeln erhalten. Die letzteren, bei $70-75^\circ$ getrocknet (bei höherer Temperatur färben sie sich etwas bläulich), haben bei vorläufigen Analysen Zahlen ergeben, welche zur Formel $C_{16}H_{20}(CH_3)N_3S + 2CH_3J$ am besten stimmen:

		Gefunden		Ber. für $C_{16}H_{20}N_3SJ_2$
C	39.30	—	—	38.96 pCt.
H	4.90	—	—	4.96 »
J	—	43.27	—	43.41 »

Meine weiteren Untersuchungen sollen u. A. auch sich darauf richten, wie weit man die oben besprochene Klasse von Verbindungen auch auf anderen Wegen synthetisch darstellen kann.

Heidelberg, den 3. März 1883.

206. W. H. Perkin (Junior): Condensationsprodukte des Oenanthols.

[III. Mittheilung.]

(Eingegangen am 7. März.)

(Die erste Mittheilung war im Jahrgang XV, Heft 17, S. 2802, die zweite Jahrgang XVI, Heft 2, S. 210.)

Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Oenanthol.

I. In saurer Lösung.

Dieser Versuch wurde angestellt, um die Condensationsprodukte, welche immer als Nebenprodukte bei der Darstellung von Heptylalkohol aus Oenanthol mittelst Natriumamalgam und Essigsäure entstehen, zu untersuchen.

Nach vollendeter Eintragung des Amalgams wurde das Oel mit Wasser abgeschieden, gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und bei 300 mm Druck destillirt.

Unterhalb 200° ging unverändertes Oenanthol und Heptylalkohol über, dann stieg das Thermometer ziemlich rasch bis auf ungefähr 240°, von welcher Temperatur an bis zu 300° eine beträchtliche Menge überging. Diese Fraktion, 240—300°, wurde noch einmal fraktionirt, und da man bei der Analyse keine guten Zahlen bekommen konnte, wurden die gesammten Fraktionen, 265—285°, mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid auf 180—200° 4 Tage lang erhitzt und dann fraktionirt. Zwischen 270—300° siedete eine ziemlich grosse Menge, welche nach wiederholtem Fraktioniren ein wasserhelles Oel gab, welches zwischen 280—285° siedete und bei der Analyse Zahlen gab, die mit der Formel $C_{14}H_{27}O \cdot C_2H_3O$ übereinstimmten.

Dieses Acetat wurde hierauf mit alkoholischem Kali verseift, und der Alkohol, $C_{14}H_{28}O$, nachgewiesen. Dieses ist ohne Zweifel derselbe Alkohol, welcher auch durch die Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf $C_{14}H_{26}O$ erhalten wurde, und mit dessen Eigenschaften er genau übereinstimmt; er entsteht nach der Gleichung



II. In ätherischer Lösung.

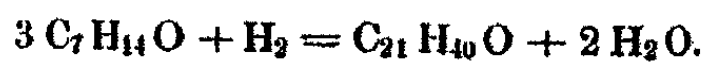
Dieser Versuch wurde auf folgende Weise angestellt. 450 g Oenanthol wurden in circa 1500—2000 g Aether gelöst, und in einer grossen Flasche, welche in Verbindung mit einem Rückflusskühler stand, auf reines Wasser gegossen. Hierauf gab man sehr langsam 200—210 g Natrium, unter häufigem Schütteln, hinzu.

Die ätherische Schicht wurde dann von der wässrigen getrennt, mit verdünnter Salzsäure gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet.

Aus der wässrigen Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure ein Oel abgetrennt, welches sich bei der Analyse als Heptylsäure erwies. Die ätherische Lösung des Reaktionsproduktes wurde zunächst fraktioniert. Nach Verjagung des Aethers stieg das Thermometer rasch bis auf 150°. Zwischen welcher Temperatur und 200° eine ziemliche Menge überging, welche sich als ein Gemisch von unverändertem Oenanthol und Heptylalkohol erwies. Von 200° stieg das Thermometer sehr schnell auf 250°, eine grössere Quantität siedete zwischen 250—310°. In der Retorte blieb ein Rückstand zurück, welcher am Schluss dieses Capitels erwähnt wird. Die Fraktion, 250—310°, wurde wiederholt im Kohlensäurestrom weiter fraktioniert, bis schliesslich das zwischen 255—280° übergehende Destillat in einer Kältemischung zu einer krystallinischen Masse erstarrte. Zur fernerer Reinigung wurde der Körper in einem Gemisch von Eis und Kochsalz stark abgekühlt, und die so erhaltenen Krystalle von dem Oel durch Absaugen und Pressen zwischen Fliesspapier befreit. Schliesslich wurde er aus Aether umkrystallisiert. Die über Schwefelsäure getrockneten Krystalle gaben bei den Analysen Zahlen, welche mit der Formel $C_{14}H_{28}O$ übereinstimmten. Dieser Körper schmilzt bei 29.5° und destilliert ganz unzersetzt bei 266—268°. Er verbindet sich sehr langsam mit saurem, schwefligsaurem Natron, ferner reducirt er sehr leicht ammoniakalische Silberlösung, zeigt also die Eigenschaften eines Aldehyds. Er entsteht aus zwei Molekülen Oenanthol nach der Gleichung



Der Rückstand, welcher über 310° siedete, war ziemlich gross, und bildete ein dunkelbraunes Oel. Er wurde zuerst in vacuo destilliert und dann weiter fraktioniert (unter 300 mm Druck). Nach mehrmaligem sehr vorsichtigem Fraktionieren bekam man als Hauptmenge ein bei 315—320° siedendes Oel. Die Analysen führten zu der Formel $C_{21}H_{40}O$. Es entsteht aus drei Molekülen Oenanthol, jedenfalls nach der Gleichung



Die Produkte der Einwirkung von nasirendem Wasserstoff in alkalischer Lösung auf Oenanthol, so weit sie untersucht worden sind, sind also:

Heptylalkohol: Heptylsäure: $C_{14}H_{28}O$ und $C_{21}H_{40}O$.

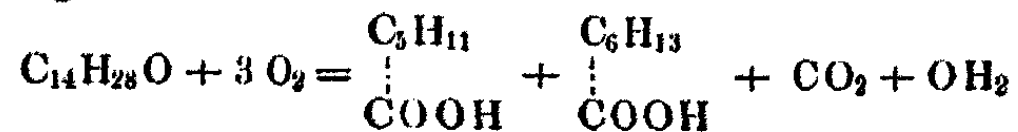
Oxydation von $C_{14}H_{28}O$.

Um einigen Aufschluss über die Constitution dieses Aldehyds, $C_{14}H_{28}O$, zu erhalten, wurden verschiedene Oxydationsversuche angestellt, zuerst mit Chromsäure und Essigsäure. Diese Oxydation wurde gerade in derselben Weise ausgeführt, wie früher mit $C_{14}H_{28}O$, indem man $C_{14}H_{28}O$ in Eisessig löste und Cr_2O_3 langsam hinzufügte. Nach

Beendigung der Einwirkung wurde viel Wasser zugegeben und das Oel mit Aether ausgeschüttelt. Die von dem unveränderten Oele durch verdünnte Kalilauge getrennten Säuren wurden durch Fraktionieren in zwei Particen 195—210° und 210—230° getheilt.

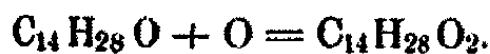
Jede Fraktion wurde für sich in das Kaliumsalz mittelst Kaliumcarbonat übergeführt, eingedampft, getrocknet, und mit Alkohol extrahirt wie zuvor. Die so gereinigten Kaliumsalze wurden jedes für sich mit Silbernitrat in fünf verschiedenen Fraktionen gefällt, und die Silbersalze analysirt. Diese Analysen zeigten, dass ein Gemisch von Heptyl- und Hexylsäuren vorhanden war.

Der Aldehyd $C_{14}H_{28}O$ zersetzt sich also bei der Oxydation in Kohlensäure, Heptyl- und Hexylsäure jedenfalls nach der folgenden Gleichung:



Oxydation mittelst Silberoxyd.

Dieser Versuch wurde ganz wie früher bei der Oxydation von $C_{14}H_{26}O$ ausgeführt, indem man $C_{14}H_{28}O$ mit Silberoxyd und etwas Wasser zusammenschüttelte und zwei Tage zum Sieden erhitzte. Das Oel wurde mit Salzsäure abgeschieden, mit Aether ausgeschüttelt und die Säure von dem Oel mittelst Kaliumhydrat getrennt. Die Säure wurde wieder mit Salzsäure abgeschieden, mit Aether extrahirt und fraktionirt. Die Hauptportion siedete zwischen 195—230°, und erwies sich bei der Analyse als ein Gemisch von Hexyl- und Heptylsäure. Der Rückstand über 230° wurde zuerst in vacuo fraktionirt, und nach zweimaligem Fraktionieren bekam man bei gewöhnlichem Druck eine kleine Quantität einer Säure, welche bei 300—310° siedete. Die Analysen führten zu der Formel $C_{14}H_{28}O_2$, leider war die Quantität so klein, dass keine Salze dargestellt und analysirt werden konnten. Es entsteht aus $C_{14}H_{28}O$, jedenfalls nach der Gleichung:



Da es möglich zu sein schien, diese hochsiedende Säure durch Oxydation von $C_{14}H_{28}O$ mit übermangansaurem Kali in alkalischer Lösung zu bekommen, wurden verschiedene Versuche in dieser Richtung angestellt. Man bekam aber immer nur ein Gemisch von Hexyl- und Heptylsäure.

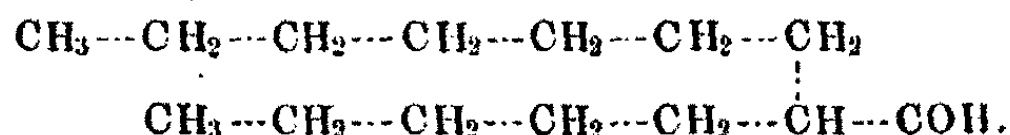
Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf $C_{14}H_{28}O$.

Zur Reduktion dieses Körpers, $C_{13}H_{27}COH$, wurde folgendermaassen operirt. Reine feste Substanz wurde in Eisessig gelöst und Kupferzink im Ueberschuss zugegeben. Das hierauf mit Wasser abgeschiedene Oel wurde dann nochmals mit nascirendem Wasserstoff

behandelt, und zwar in ätherischer Lösung, indem man dasselbe in Aether löste, auf Wasser goss und mit einem Ueberschuss von Natrium behandelte, dann wurde es fraktionirt. Der grösste Theil ging zuerst zwischen 260—290° über, welcher nach oft wiederholtem Fraktioniren eine Hauptfraktion 270—275° lieferte. Die Analyse gab Zahlen, welche mit der Formel $C_{14}H_{28}O$ gut übereinstimmten. Es ist ohne Zweifel identisch mit dem aus dem ungesättigten Alkohol, $C_{13}H_{26}CH_2OH$, durch nasirenden Wasserstoff erhaltenen Alkohol. Um das Acetat zu bekommen, wurde es zunächst mit Essigsäureanhydrid auf 180° zwei Tage lang im zugeschmolzenen Rohr erhitzt und fraktionirt. Zuerst ging fast alles zwischen 270—285° über, nach mehrmaligem Fraktioniren aber in grösserer Menge zwischen 275—280°. Die Analyse gab Zahlen, welche mit der Formel $C_{14}H_{28}O \cdot C_2H_3O$ gut übereinstimmten.

Theoretische Bemerkungen.

Da der Körper $C_{14}H_{28}O$ bei der Oxydation Heptyl- und Hexylsäuren giebt, muss er eine Heptyl- und eine Hexylgruppe enthalten, und da er ein Aldehyd ist, muss er folgende Constitution besitzen

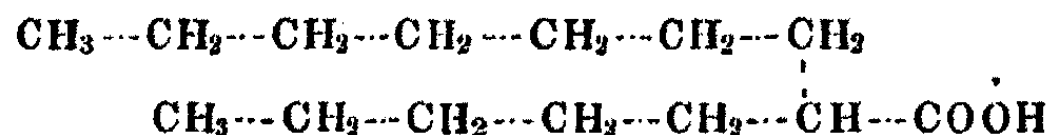


Dass er gesättigt ist, ist bewiesen worden, weil er in Schwefelkohlenstoff kein Brom ohne Bromwasserstoff-Entwicklung aufnimmt. Er ist isomerisch mit dem aus $C_{14}H_{28}O$ durch nasirenden Wasserstoff zu erhaltenden ungesättigten Alkohol.



Er ist auch mit dem Myristinaldehyd isomerisch, welchen J. Krafft (diese Berichte XIII, 1415) durch trockne Destillation eines Gemenges von myristinsaurem Baryum, ameisensaurem Baryum und etwas Kalk erhielt. Derselbe ist ein fester Körper, welcher bei 53.8° schmilzt. Den Aldehyd, $C_{14}H_{28}O$, könnte man als β -Heptylheptylaldehyd bezeichnen.

Die Säure $C_{14}H_{28}O_2$ hat die Constitution



war, wurde das Gemisch bei 60° geschmolzen, mit etwas frischem Kaliumcarbonat geschüttelt und wieder erstarren gelassen.

Hierauf wurde die Masse geschmolzen, mit Wasser von 70° gewaschen, bis es vollkommen frei von Kaliumcarbonat war, und über Schwefelsäure zum Erstarren gebracht. In demselben Apparat, welcher zur Reinigung des Körpers $C_{14}H_{28}O$ diente, wurden die Krystalle von dem Oel getrennt und dann zwischen Fliesspapier unter Anfeuchten mit etwas Aether gut ausgepresst. Die so gereinigten Krystalle hatten den Schmelzpunkt 52—53° (Bruylants giebt 51—52° an).

Das abgesaugte Oel setzte nach langem Stehen noch sehr schöne lange Nadeln dieses Polymeren ab. Das Polymere bildet eine weisse, weiche krystallinische Masse, welche etwas nach Oenanthol riecht.

Es ist sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Petroleumäther, krystallisirt aus den Lösungen aber nicht. Es reducirt ammoniakalische Silberlösung. In Schwefelkohlenstoff gelöst, abgekühlt und mit Brom behandelt, giebt es kein Additionsprodukt.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $(C_7H_{14}O)_n$
C	73.53	73.68 pCt.
H	12.32	12.28 »
O	14.15	14.04 »

Es schmilzt bei 52—53° und zersetzt sich schon bei 115°, schneller bei 125° unter Wasserabspaltung. Um diese Zersetzungsprodukte zu isoliren, wurden 50 g im Kohlensäurestrom destillirt. Zwischen 100 bis 220° destillirte eine ziemliche Menge, dann stieg das Thermometer rasch bis auf 270°, zwischen welcher Temperatur und 290° viel überging. Es blieb ein kleiner Rückstand zurück. Die Portion 100—200° wurde getrocknet und mehrmals im Kohlensäurestrom fraktionirt, und bekam man eine Fraktion 152—154°, welche durch den Geruch, die Analyse und die Verbindbarkeit mit $NaHSO_3$ als Oenanthol erkannt wurde.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_{13}COH$
C	73.59	73.68 pCt.
H	11.81	12.28 »
O	14.60	14.04 »

Aus der Portion 270—290° liess sich durch oft wiederholtes Fraktioniren im Kohlensäurestrom eine bei 275—280° siedende Hauptmenge abscheiden.

Die Analyse ergab die Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{28}O$
C	79.79	80.00 pCt.
H	12.43	12.38 »
O	7.78	7.62 »

Dieser Körper hat also die Zusammensetzung $C_{14}H_{26}O$ und ist unzweifelhaft mit dem, aus Oenanthol mittelst Kali erhaltenen Aldehyd identisch. Sein spezifisches Gewicht war 0.8504 bei 15° . Spezifisches Gewicht von $C_{14}H_{26}O$ aus Oenanthol = 0.8494 bei 15° . Die Rückstände von der verschiedenen Zersetzung durch Destillation wurden im Vacuum destilliert und dann, unter einem Druck von 250 mm, sehr vorsichtig fraktioniert. Zuerst destilliert fast alles zwischen $310-350^{\circ}$ und nach oft wiederholtem Fraktionieren in grösserer Menge von $330-340^{\circ}$.

Die Analyse ergab:

	Gefunden		Ber. für $C_{28}H_{54}O_3$
C	77.18	76.98	76.71 pCt.
H	12.37	12.37	12.33 »
O	10.45	10.65	10.96 »

Der Körper hat also die Zusammensetzung $C_{28}H_{54}O_3$ und bildet ein hellgelbes Oel, welches bei -10° noch nicht erstarrt. Er reducirt ammoniakalische Silberlösung. Die abgekühlte Lösung in Schwefelkohlenstoff nimmt Brom auf ohne Bromwasserstoff-Entwicklung, es ist also ein ungesättigter Körper. Bei der Destillation liefert also das Polymere unter Wasserabspaltung Oenanthol $C_{14}H_{26}O$ und $C_{28}H_{54}O_3$, wie auch Borodin fand.

Um einigen Aufschluss über die Molekulargrösse dieses Polymeren zu erhalten, wurde er quantitativ zersetzt, und das rohe Oenanthol, Wasser und $C_{14}H_{26}O$ gewogen. Drei Versuche lieferten folgende Resultate:

I. 8.9g Polymer gab bei der Destillation 4.5g rohes Oenanthol + Wasser, 3.7 g $C_{14}H_{26}O$ und 0.6 g Rückstand.

II. 33.3g Polymer gab 16.3g Oenanthol + Wasser, 14.3g $C_{14}H_{26}O$ und 1.3 g Rückstand.

III. 33.2g Polymer gab 16.7g Oenanthol + Wasser, 14.3g $C_{14}H_{26}O$ und 0.9 g Rückstand.

Diese Versuche sind mit verschiedenen Präparaten gemacht worden.

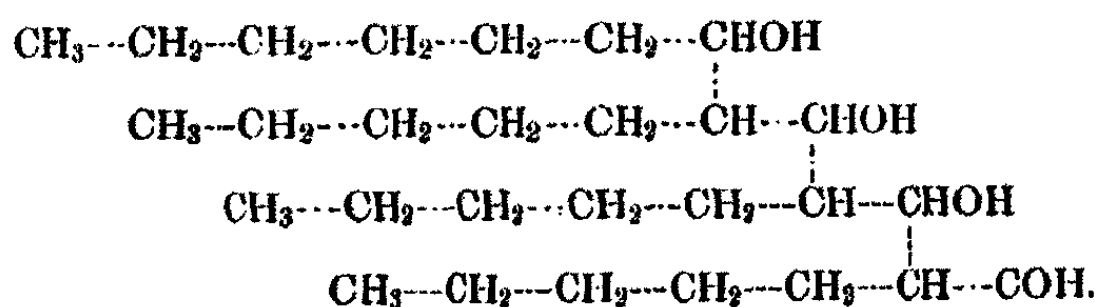
Berechnet man, dass für jedes Molekül $C_{14}H_{26}O$ ein Molekül Wasser entsteht, so bekommt man als Oenantholmengen in den drei Versuchen die folgenden Zahlen:

I.	Wasser berechnet = 0.3 g	: Oenanthol =	4.2 g
II.	»	= 1.2 g	: » = 15.1 g
III.	»	= 1.2 g	: » = 15.5 g

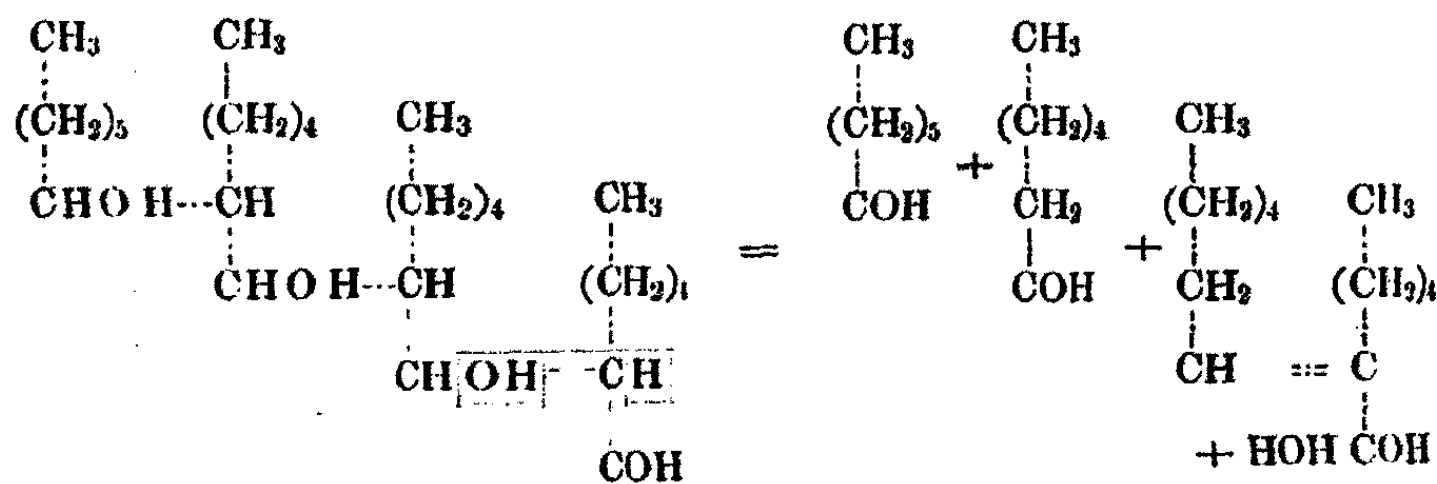
In Procenten ausgedrückt giebt dann das Polymere bei der Destillation:

	I.	II.	III.
Oenanthol . . .	47.19	45.34	46.68 pCt.
$C_{14}H_{26}O$. . .	41.58	42.34	43.07 »
Wasser . . .	3.37	3.60	3.61 »
Rückstand . . .	6.74	3.93	2.71 »

Das heisst: das gleiche Gewicht von Oenanthol und $C_{14}H_{26}O$, oder es enthält zwei Moleküle Oenanthol und ein Molekül $C_{14}H_{26}O$ plus ein Molekül Wasser. Diesen Versuchen nach muss also das Polymere aus vier Molekülen Oenanthol entstehen, und wird vielleicht folgende Constitution besitzen:



Nach dieser Formel ist die Zersetzung in zwei Moleküle Oenanthol und ein Molekül $C_{14}H_{26}O$ sehr leicht zu begreifen. Es geschieht nach der Gleichung:



Die Entstehung des Körpers $C_{28}H_{54}O_3$ scheint sehr abhängig zu sein von der Schnelligkeit, mit welcher man bei der Zersetzung des Polymeren erhitzt. Destillirt man zum Beispiel sehr langsam, so bekommt man viel $C_{28}H_{54}O_3$, dagegen bildet sich, wenn man sehr rasch mit freier Flamme erhitzt, viel weniger. Immerhin ist er nur als Nebenprodukt zu betrachten; die Ausbeute beträgt höchstens 10 pCt. des angewendeten Polymeren. — Seiner Entstehung nach wird für ihn folgende Formel vielleicht die richtige sein.

Aus diesen Zahlen ist ersichtlich, dass das Oel wirklich nur ein Gemisch von festen Polymeren mit etwas unverändertem Oenanthol ist, und es scheint, dass bei der Einwirkung von Kaliumcarbonat blos ein polymeres Oenanthol entsteht.

Da Borodin Aetzkali statt Kaliumcarbonat brauchte, ist es vielleicht möglich, dass ein zweites entstand. Beim Erhitzen von Oenanthol mit Kaliumcarbonat entstehen hauptsächlich heptylsaures Kalium und $C_{14}H_{26}O$.

Das von Urech (diese Berichte XII, 190; XIII, 483 u. 590) bei der Einwirkung an kohlensaurem Kali auf Isobutylaldehyd erhaltene Polymer, welchem er die Formel $(C_4H_8O)_3$ zuschreibt, ist jedenfalls $(C_4H_8O)_4$.

Demtschenko (diese Berichte VI, 1176) erhielt bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Isobutylaldehyd das Polymer, $(C_4H_8O)_3$, welches Paraisobutylaldehyd ist.

Es war destillierbar, seine Zusammensetzung stellte er durch die Dampfdichte-Bestimmung fest, und differirt von dem von Urech wesentlich dadurch, dass letzteres sich nicht destilliren lässt, sondern sich in Wasser, Isobutylaldehyd, $C_{12}H_{22}O_2$ (?), und andere Condensationsprodukte zersetzt.

Diese Bemerkung gilt auch für das von Borodin (diese Berichte VI, 982) aus Isovaleraldehyd erhaltene Polymer, welches sich bei der Destillation in Wasser, Isovaleraldehyd, $C_{10}H_{18}O$ und $C_{20}H_{38}O_2$, zerlegt, und dessen Hydrat, $(C_{10}H_{20}O_2)_2H_2O$, beim Zusammenstehen von Isovaleraldehyd mit Sodalösung erhalten wird.

Bei der Destillation giebt dieses Hydrat, gerade wie das Polymer, Wasser, Isovaleraldehyd, $C_{10}H_{18}O$, und $C_{20}H_{38}O_2$.

Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf das polymere Oenanthol.

Dieser Versuch, angestellt in der Hoffnung, das dem Polymer entsprechende Glycol, $C_{28}H_{58}O_4$, zu erhalten, wurde auf folgende Weise ausgeführt. 30 g des Polymeren wurden in Aether gelöst und mit 50procentiger Essigsäure geschüttelt.

Hierauf wurde ein Ueberschuss von Natrium langsam zugegeben, sowie hier und da noch etwas Essigsäure, so dass die Lösung immer sauer blieb.

Nach Beendigung der Reaktion wurde der Aether abdestillirt und das zurückbleibende Oel fraktionirt. Die erste Fraktion war 100—210°, dann stieg das Thermometer rasch bis auf 260°, zwischen welcher Temperatur und 310° eine ziemliche Menge überging. Es blieb ein Rückstand in der Retorte zurück.

Nach oft wiederholtem Destilliren der Fraktion von 100—210° siedete weitaus die Hauptmenge zwischen 174—176°. Die Analyse ergab:

In folgender Tabelle gebe ich schliesslich noch eine Zusammenstellung der Siedepunkte und specifischen Gewichte der von mir untersuchten Körper.

	Siedepunkt	Specifisches Gewicht		
		15°	30°	35°
Oenanthol	153—154°	0.8231	0.8128	0.8099
$C_{14}H_{26}O = \begin{cases} C_{13}H_{25} \\ COH \end{cases}$	277—279°	0.8494	0.8416	0.8392
$C_{13}H_{27}COH$	266—268° (Schmp. 29.5°)	—	0.8274	0.8258
$C_{13}H_{25}CH_2OH$	280—283°	0.8520	0.8444	0.8418
$C_{13}H_{27}CH_2OH$	270—275°	0.8368	0.8301	0.8279
$C_{13}H_{25}CH_2OC_2H_5O$	285—290°	0.8680	0.8597	0.8568
$C_{13}H_{27}CH_2OC_2H_5O$	275—280°	0.8559	0.8476	0.8448
$C_{13}H_{25}COOH$	275—285° (bei 250 ccm)	—	—	—
$C_{13}H_{27}COOH$	300—310°	—	—	—
$C_{21}H_{40}O$	310—315° (bei 300 ccm)	0.8744	0.8665	0.8637
$C_{28}H_{50}O$	330—340° (bei 200 ccm)	0.8831	0.8751	0.8723
$C_{28}H_{54}O_2$	330—340° (bei 200 ccm)	—	—	—
$C_{21}H_{44}O_2$	297—300°	—	—	—

Ausführlichere Details über die Condensation und Polymerisation des Oenanthols befinden sich im Journal of the Chemical Society London, February 1883.

208. C. A. Bischoff: Ueber die Einwirkung von halogensubstituirten Fettsäureestern auf Anilin.

[Aus dem Universitätslaborium in Würzburg.]

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 27. April.)

Im 5. Hefte dieser Berichte finden sich einige Bemerkungen, die mich zu der nachfolgenden vorläufigen Mittheilung veranlassen. Einmal¹⁾ spricht Hr. Otto Fischer die Absicht aus, die Synthese des

¹⁾ l. c. 712.

Indols vom Glycol aus zu versuchen und dann möchte sich Hr. Curtius¹⁾ das Studium der Glycocoläther und ihrer Substitutionsprodukte vorbehalten.

Ich erlaube mir kurz zu skizziren, in welcher Richtung im hiesigen Laboratorium Versuche angestellt sind, welche möglicherweise das Arbeitsgebiet genannter Herren streifen könnten.

Die Einwirkung des Monochloressigesters, des α -Brompropionsäureesters und des β -Chlor- α -hydroxypropionsäureesters auf Anilin verläuft unter gewissen Bedingungen anders als dies seither, namentlich für den erstgenannten Körper, durch die Untersuchungen von P. Meyer²⁾ bekannt geworden war. Erhitzt man nämlich die Mischung von 1 Molekül Anilin und 1 Molekül Chloressigester langsam am Rückflusskühler bis über den Siedepunkt des salzsauren Anilins, so lösen sich zuerst die in der Kälte entstandenen Krystalle des Phenylglycinaethylesters auf, später geräth die Masse in's Sieden; destillirt man ab, so geht unangegriffener Chloressigester, schliesslich neben Strömen von Salzsäure und etwas Wasser, salzsaures Anilin über und das zurückbleibende röthlich gefärbte Oel erstarrt beim Erkalten zu einem spröden Glase, welches sich leicht pulvern lässt und dann einen hellgelb gefärbten, sehr luftbeständigen Körper darstellt.

Bei der Einwirkung von Brompropionsäureester verläuft die Reaktion ganz analog. Bei dem β -Chlor- α -hydroxypropionsäureester muss die Temperatur in etwas anderen Grenzen gehalten werden. Hr. Möckel, welcher schon seit vorigem Semester die letztere Reaktion studirte, wird darüber an anderer Stelle ausführlich berichten.

Was nun die Eigenschaften der Körper betrifft, so lassen dieselben kaum einen Zweifel, dass eine Kohlenstoffsynthese bei der Reaktion stattgefunden hat.

Der aus Monochloressigester und Anilin gebildete Körper hat die Zusammensetzung C_9H_9NO (gef. C 71.1, ber. 71.1, H. 6.2, ber. 6.6, N 10.5 und 10.3, ber. 10.4). Ich nenne ihn vorläufig Dihydrooxindol, ohne damit seinen Zusammenhang mit dem Oxindol behaupten zu wollen, zumal wahrscheinlich die Formel meines Condensationsproduktes verdoppelt werden muss.

Der genannte Körper ist leicht löslich in Aceton und heissem Alkohol. Er scheidet sich stets amorph ab. Von verdünnter wässriger Salzsäure und wässrigem Alkali wird er auch beim Erhitzen nicht angegriffen. Er erweicht zwischen 67° und 70° zu einem röthlichen Oel, welches bis über 200° beständig ist; nach dem Erkalten erstarrt dasselbe in genau derselben Weise wie bei der Darstellung.

¹⁾ l. c. 757.

²⁾ Diese Berichte VIII, 1157; X 1967.

Oberhalb 360° destillirt ein hellgelb gefärbtes Oel, ohne dass das Auftreten von gefärbten Dämpfen auf eine tiefere Zersetzung schliessen liesse. Im Destillat scheiden sich nach einiger Zeit Krystalle ab. Dieselben sind noch leichter zu erhalten, wenn man den Körper im Vacuum destillirt. Diese Krystalle sind in Aceton leicht, in heissem Alkohol nicht löslich. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 252° und 253°. Es wäre nicht unmöglich, dass der von P. Meyer vor 6 Jahren beschriebene Anhydrokörper, welcher durch Erhitzen des Phenylyl-cocolls auf 150° entsteht, mit diesem Destillationsprodukt identisch wäre.¹⁾

In concentrirter Schwefelsäure ist das Dihydrooxindol löslich. Beim Eingiessen in kaltes Wasser scheiden sich farblose Flocken aus, welche nach dem Auswaschen und Trocknen bei 120° schmelzen. Zwischen 175° und 180° tritt unter Gasentwicklung totale Zersetzung ein. Der Körper enthält keinen Schwefel.

Concentrirte Salzsäure löst das Condensationsprodukt auf, beim Verdunsten der Lösung hinterbleiben keine Krystalle. Beim Kochen des Rückstandes mit Salzsäure erstarrt derselbe zu einem gelblichen Kochen, der sich gut pulvern lässt und nach dem Trocknen denselben Schmelzpunkt und dieselbe Zersetzungstemperatur zeigt, wie der durch concentrirte Schwefelsäure erhaltene Körper.

In concentrirter Salpetersäure ist das Dihydrooxindol ohne Gasentwicklung mit röthlicher Farbe löslich, beim Eingiessen in kaltes Wasser scheiden sich Flocken ab, die nach dem Trocknen schwach braungelb gefärbt sind und schon zwischen 100° bis 105° unter sofortigem Aufschäumen sich total zersetzen.

Alkoholische Kalilösung verändert den Körper anscheinend nicht, wenigstens zeigt die aus der Lösung durch Salzsäure abgeschiedene amorphe Substanz dasselbe Verhalten, wie die ursprüngliche Verbindung.

Acetylchlorid wirkt mit grosser Heftigkeit ein. Unter Erwärmung löst sich ein Theil darin auf, während ein harziger Körper ungelöst bleibt. Die Lösung gibt mit Natronlauge eine weisse amorphe Fällung, welche nach dem Abfiltriren an der Luft zu einem gelblichen Oel zerfliesst. Der ungelöste Theil ist auch in Alkohol und Aether unlöslich und zersetzt sich ohne zuvor zu schmelzen bei 180°. Dieser Körper ist amorph und farblos.

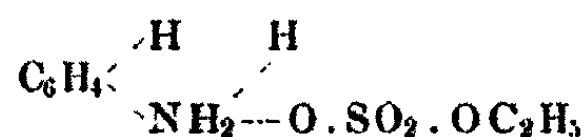
Rauchende Jodwasserstoffsäure wirkt ebenfalls ziemlich lebhaft. Nach zweistündigem Erhitzen auf 100°–110° im geschlossenen Rohr ist kein Druck vorhanden. Die saure wässrige Lösung gibt mit Alkali ein gelblich gefärbtes Oel, welches leicht von Aether aufge-

¹⁾ Diese Berichte X, 1967.

nommen wird und dessen intensiver Geruch sowohl an Pyridin- wie Chinolinderivate erinnert. Rauchende Salzsäure verwandelt dasselbe in eine blättrige Masse, welche an der Luft sehr beständig zu sein scheint und welche durch Umkrystallisiren aus warmem absoluten Alkohol in schönen sternförmig gruppirten Prismen erhalten werden kann. Die alkoholische Lösung dieses Chlorwasserstoffsalzes wird durch Wasser zersetzt, indem sich eine milchige Trübung abscheidet, welche sich zu amorphen Flocken sammeln lässt.

Die Einwirkung anderer Reagentien, wie des Natriumamalgams, des Chromsäureoxydationsgemisches scheint ebenfalls fassbare Produkte zu liefern.

Ich verspare mir die Formulirung, sowie die Mittheilung der analytischen Daten bis zu einem gewissen Abschluss der ganzen Untersuchungsgruppe und will nur noch kurz andeuten, dass sowohl bei der beschriebenen Darstellungsweise, als auch zur Gewinnung des aus dem Chlorhydroxypropionsäureesters entstehendem Condensationsproduktes Temperaturen angewendet werden müssen, die zwischen jenen liegen, welche Limpricht¹⁾ für die Umsetzung der Aetherschwefelsäure mit Anilin angibt und jenen, die in der Technik zur Darstellung gewisser Substitutionsprodukte des Anilins angewendet werden, worüber mir zur Zeit nicht das Recht zusteht, Mittheilung zu machen. Den hier in Betracht kommenden Reaktionen liegt insofern ein ähnlicher Bildungsprocess zu Grunde, als ein bei gewöhnlicher Temperatur an das Stickstoffatom unmittelbar oder durch Vermittlung von Sauerstoff sich anlagernder Rest, bei höheren Temperaturen unter Elimination eines Benzolwasserstoffatoms in den Kern eintritt.



liefert



und zwar die Paraverbindung, während es für die bei meinen Reaktionen in Betracht kommende Anlagerung von Kohlenstoffatomen, nach den durch die >Chinolinsynthesen aus Glycerin erkannten Substitutionsregelmässigkeiten voraussichtlich die Orthostellung sein wird, in welche der vom Stickstoffatom abgetrennte Essigesterrest eintritt. Da hierbei Wasser und Alkohol abgespalten werden, so wäre es nicht undenkbar, dass statt des ursprünglich von mir erwarteten Oxindols ein Redaktionsprodukt, eventuell unter Zusammentritt zweier Moleküle

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 177, 80.

entsteht. Die mögliche Identifizierung der erhaltenen und noch darzustellenden Derivate mit den schon bekannten aus der Indigogruppe durchzuführen, bedarf es Material und Zeit und um diese beiden gewinnen zu können, habe ich mir erlaubt, diese vorläufige Mittheilung zu machen.

Würzburg, 24. April.

209. C. A. Bischoff: II. Synthesen von Ketonensäuren der aromatischen und mehrbasischen Säuren der Fettreihe.

[Vorläufige Mittheilung aus dem Universitätslaboratorium in Würzburg.]

(Eingegangen am 27. April.)

Die Synthese von Ketonensäuren aus dem Malonsäureester lag bei den vielen Analogieen, welche derselbe mit dem Acetessigester zeigt, so nahe, dass ich dieselbe nicht begonnen hätte zu studiren, wenn nicht die Hoffnung, über die Verbindungen des Indigo's, des Chinolins und der in der vorigen Mittheilung angedeuteten Körpergruppe interessantere Anchlüsse zu erhalten, dazu gekommen wäre.

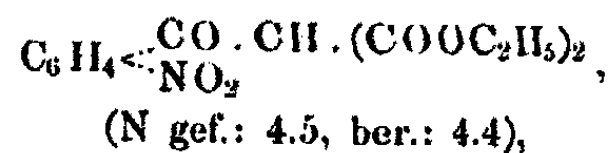
Nachdem mir die HHrn. Professoren Dr. Baeyer und Emil Fischer schon im vorigen Herbst die Bearbeitung des beschriebenen Gebietes auf mein Ansuchen in dankenswerthester Weise überlassen hatten, will ich kurz im Folgenden skizziren, in welcher Richtung zur Zeit Versuche im Gange sind. Es wurde zunächst die Einwirkung des Benzoylchlorids auf den Natriummalonsäureester studirt und dabei keine besonders interessanten Beobachtungen gemacht. Die Reaktion findet analog jener beim Acetessigester statt; der Benzoylmalonsäureester lässt sich weder an der Luft noch im Vacuum destilliren; das Hauptprodukt der Verseifung ist Benzoesäure. Eine eigenthümliche Kaliverbindung, welche als feste körnige Krystallmasse erhalten wurde, wenn man 50 g Ester (d. h. der bei 60 mm Druck bei 215° zurückgebliebene Antheil, welcher 80 pCt. der theoretischen Menge betrug) in eine Lösung von 30 g Aetzkali in 10 g Wasser eingoss, wird zur Zeit untersucht.

Dass auch hier der leichte Zerfall der Verbindung $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH \cdots (COOC_2H_5)_2$ der durch die Anlagerung dreier Carbonylgruppen instabil gewordenen Methingruppe zuzuschreiben ist, geht daraus hervor, dass durch Einführung von Methylen das Molekül viel beständiger wird.

Letztere wurde erreicht durch die Reaktion zwischen Acetophenonbromid und Natriummalonsäureester. Der β -Benzoylisoberusteinsäureester ist zwar auch ein kaum destillirbares zur Verharzung neigendes Oel, aber durch Verseifung in alkalischer

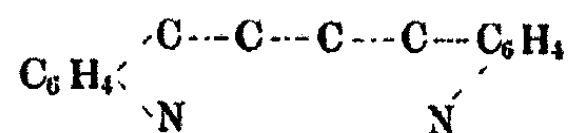
Lösung liess sich daraus die zweibasische β -Benzoyloisobornsteinsäure, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(COOH)_2$, (gef.: C 59.65, ber.: 59.46, H 4.55, ber.: 4.5) gewinnen, welche bei 114° schmolz und wenig Grade über dieser Temperatur unter Kohlensäureabspaltung sich zersetzte.

Die Einwirkung von *o*-Nitrobenzoylchlorid auf den in Aether oder Ligroin suspendirten Natriummalonsäureester verläuft leicht und ist nach kurzem Erhitzen am Rückflusskühler vollendet. Der Ortho-nitrobenzoylmalonsäureester,



krystallisirt leicht; er schmilzt bei 92° und zersetzt sich schon bei 100° unter Gasentwicklung. Die Zersetzungen, welche derselbe durch Alkalien und Säuren erleidet, sollen noch ausführlicher studirt werden.

Um die Atomgruppierung

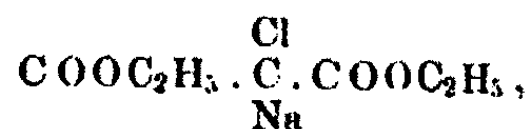


herbeizuführen, war zunächst die Wiederholung der Reaktion beim Acetylentetracarbonsäureester vorzunehmen. Ebensovienig wie es aber früher Conrad¹⁾ und mir gelang, mittelst Natriumäthylatlösung und Einwirkung von Benzylchlorid oder Chlormalonsäureester das oder die letzten Wasserstoffatome der Methingruppen



zu substituiren, war die Reaktion in ätherischer oder Ligroinlösung durchzuführen. Nur wenn der Acetylentetracarbonsäureester mit Natrium geschmolzen wird, löst er dasselbe unter Wasserstoffentwicklung auf. Dabei bildet sich indess ein Produkt, welches zu der beabsichtigten Synthese nicht zu brauchen war.

Um auf anderem Wege zum Ziel zu gelangen, mussten zunächst wieder Vorversuche unternommen werden. Bei diesen stellte es sich heraus, dass der Natriumchlormalonsäureester,



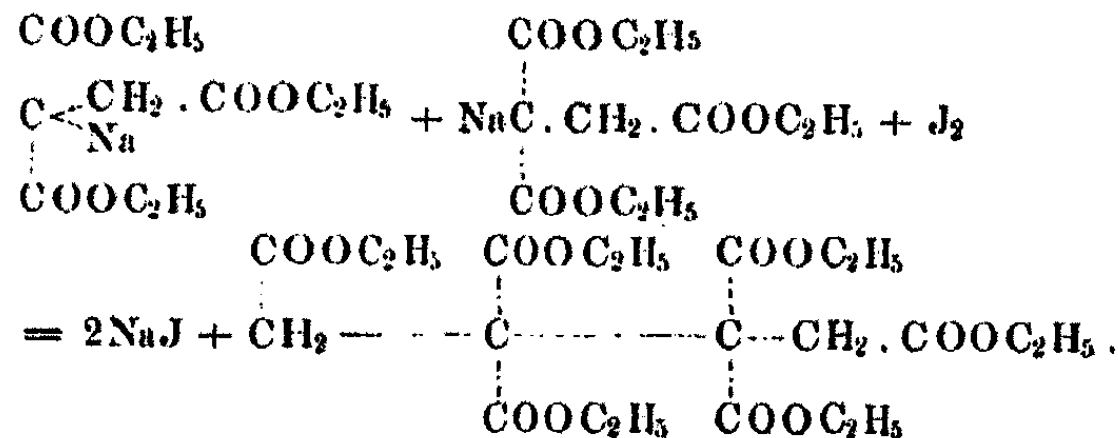
welchen Conrad und Guthzeit²⁾ in alkoholischer Lösung zur Synthese des Benzylchlormalonsäureesters und des Dicarbondetracarbonsäureesters verwendeten, sich in festem Zustande mittelst Ligroin aus der alkoholischen Lösung abscheiden liess, was für die frühere Ver-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 214, 68. Diese Berichte XIII, 595.

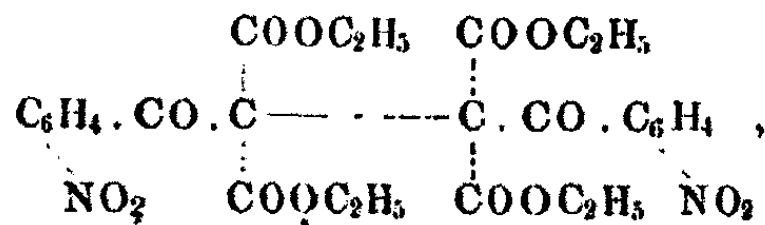
²⁾ Ann. Chem. Pharm. 209, 241: 214, 76. Diese Berichte XIII, 2159.

wendung wichtig ist, und zweitens, dass die Bildung des Acetylen-tetracarbonsäureesters auch erfolgt, wenn man auf die in Aether suspendirte Natriumverbindung des Malonsäureesters eine ätherische Jodlösung einwirken lässt ein Vorgang, der vollständig analog der Bildung des Diacetsuccinsäureesters aus Natracetessigester ist.

Dieselbe Reaktion findet auch bei der Natriumverbindung des Aethenyltricarbonsäureesters statt und führt, wie Hr. Emmert in hiesigen Laboratorium nachwies, zur Bildung des Esters einer sechs-basischen Säure der Fettreihe der Butonhexacarbonsäure,



einer schön krystallisirenden leicht isolirbaren Substanz vom Schmelzpunkt 56°. Hr. Emmert wird diese Reaktion zur Synthese weiterer Glieder der hochbasischen Säuren der Fettreihe verfolgen und ich verspreche mir von ihrer Anwendung Erfolg zur Gewinnung des aus dem oben beschriebenen Nitrobenzoylmalonsäureesters zu erwartenden Ortho dinitrobenzoylacetylentetracarbonsäureesters,



aus dessen Verseifungs- und Reduktionsprodukten wohl Aufschlüsse über manche Körper der Indigogruppe werden zu erzielen sein.

Würzburg, 25. April 1883.

210. C. Böttiger: Bemerkung.

(Eingegangen am 28. April.)

In einer Correspondenz dieser Zeitschrift wird von einigen Schwefelsubstitutionsprodukten der Propionsäure, welche Herr J. M. Lovin dargestellt hat, berichtet und behauptet, dass die von mir unter dem Namen Schwefelmilchsäure beschriebene, aus α -Chlorpropionsäure und Brenztraubensäure gewonnene Substanz unreine Dithiodilactylsäure

gewesen sei. Herr Lovin muss meine Angaben¹⁾ über Schwefelmilchsäure nur flüchtig gelesen haben, sonst hätte er erkennen müssen, dass dieselben mit den von ihm²⁾ über Dithiodilactylsäure mitgetheilten vollkommen übereinstimmen, jedoch vollständiger sind. Der Grund, weshalb ich die Thiomilchsäure nicht beschreibe, obwohl ich dieselbe erhalten habe und seit Jahren aufbewahre, giebt sich bei Lectüre meiner Notizen sofort zu erkennen.

Die Dithiodilactylsäure liefert, das sei noch bemerkt, mit Eisenchlorid auch nach Zugabe von Alkali keine Reaction, kein saures Kaliumsalz und wird von kochender ammoniakalischer Silberlösung in Schwefelwasserstoff, Kohlensäure und Essigsäure gespalten.

Worms a/Rh., 27. April 1883.

211. A. Pierson und K. Heumann: Einwirkung von Aethyldichloramin auf aromatische Amine und auf Hydrazobenzol.
(Eingegangen am 15. April; vorlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Zur Gewinnung des Phosphobenzols wurde von Hrn. Michaelis die Einwirkung von Phosphenylchlorür, $C_6H_5PCl_2$, auf Phenylphosphin, $C_6H_5PH_2$, wie bekannt mit ausgezeichnetem Erfolge benutzt, doch hat diese so glatt verlaufende Reaction in der Stickstoffreihe bis jetzt nicht zu analogem Resultate geführt. Die HHrn. V. Meyer und Ambühl³⁾ erwähnten zwar im Jahre 1875 die Absicht, die Darstellung von Azokörpern aus Dichloräthylamin und Aminen zu versuchen, doch wurde der Zweck nicht erreicht⁴⁾. Es schien uns trotzdem von Interesse, die Einwirkung des genannten Reagenses auf Amine etwas näher zu untersuchen, da das Aethyldichloramin (wir ziehen diesen Namen der Bezeichnung Dichloräthylamin vor, da er den Charakter der Verbindung klarer erkennen lässt) seiner Constitution nach eine aussergewöhnliche Reaktionsfähigkeit erwarten liess.

Wir bereiteten das Aethyldichloramin nach Tscherniak's⁵⁾ Angabe aus Aethylaminchlorhydrat und Chlorkalk, und fanden in der That, dass das Produkt mit grösster Heftigkeit auf Anilin, Toluidin u. s. w. reagirt. Ueber den Verlauf der bei den verschiedenen Aminen nicht

¹⁾ Ann. Chem. Pharm., Bde. 188 und 196. Siehe auch meine analytischen Angaben.

²⁾ Diese Berichte XVI, 789.

³⁾ Diese Berichte VIII, 1073.

⁴⁾ Constam, Dissertation, Zürich 1882.

⁵⁾ Diese Berichte IX, 147.

in analoger Weise erfolgenden Reaktionen seien hier einstweilen einige Beispiele mitgeteilt.

Aethyldichloramin und *p*-Toluidin.

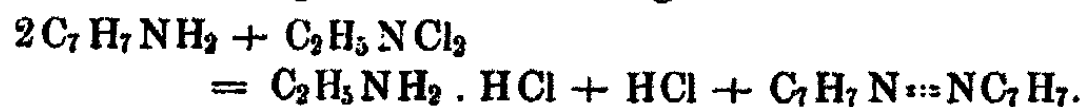
Fügt man zu *p*-Toluidin einige Tropfen Aethyldichloramin, so färbt sich die Masse unter starker Temperaturerhöhung dunkelbraun. Obwohl aus dem Reaktionsprodukte sich braune Krystalle isoliren liessen, so sahen wir uns doch veranlasst, zur Vermeidung allzu starker Harzbildung das Toluidin in Ligroin zu lösen, und nach und nach unter guter Kühlung das Aethyldichloramin zuzufügen. Wir verwandten gleiche Moleküle beider Reagentien entsprechend der Gleichung:



Nach Beendigung der Reaktion wurde das Ligroin durch Verdunstung entfernt und nun das erhaltene Produkt zur Beseitigung etwa unveränderten Toluidins mit verdünnter Salzsäure ausgezogen und der Rückstand in Aether gelöst. Dieser hinterliess beim Verdunsten rothgelbe Nadeln, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Aether einen Schmelzpunkt von 141° besaßen und bei der Analyse folgende Zahlen ergaben:

	Gefunden		Berechnet für Azotoluol
C	79.68	—	80.00 pCt.
H	7.02	—	6.66 »
N	—	13.33	13.33 »

Es hatte sich hiernach *p*-Azotoluol gebildet, dessen Schmelzpunkt nach Petriew¹⁾ bei 144°, nach F. Melms²⁾ bei 137° liegt, während eine von uns aus *p*-Toluidin mit Permanganat dargestellte Probe bei 142° schmolz. Es war also nicht die in obiger Gleichung angegebene Reaktion eingetreten, sondern folgende:



Hiernach musste sich neben dem Azotoluol Aethylaminchlorhydrat gebildet haben. In der That wurde seine Anwesenheit in dem salzsauren Auszug des Reaktionsproduktes nachgewiesen. Natronlauge trieb aus dieser Lösung das durch seinen Geruch charakterisirte Aethylamin aus, und Platinchlorid erzeugte ein orangegelbes krystallinisches Doppelsalz, welches sich als dasjenige des Aethylaminchlorhydrats erwies:

	Gefunden	Ber. f. $(C_2H_5NH_2HCl)_2PtCl_4$
Platin	39.38	39.24 pCt.

¹⁾ Diese Berichte VI, 556.

²⁾ Diese Berichte III, 550.

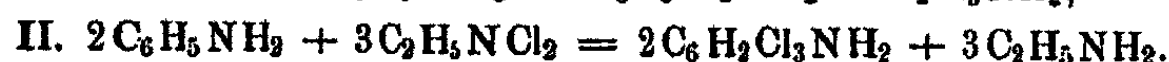
Das Aethyldichloramin reagiert also in gleicher Weise wie Chlor-
kalk und Kaliumpermanganat auf *p*-Toluidin.

Aethyldichloramin und Anilin.

Bei der Einwirkung des Aethyldichloramins auf Anilin wäre nun ebenfalls zu erwarten gewesen, dass Azobenzol oder ein gemischter Azokörper erhalten würde, die Reaktion verlief aber in ganz anderem Sinne. Die Einwirkung des Reagens auf Anilin geschah in höchst stürmischer Weise und unter Erzeugung von theerartigen Produkten und selbst bei der Verdünnung mit Ligroin schien die Reaktion ungünstig zu verlaufen. Jedoch wurde bei Anwendung von salzsaurem Anilin ein reineres Reaktionsprodukt erhalten, das auch hier zuerst mit Salzsäure ausgezogen wurde. Der Rückstand ergab dann durch Umkrystallisieren aus Alkohol weisse Nadeln, welche, durch Sublimation gereinigt, bei 78—79° schmolzen und sich als chlorhaltig erwiesen.

Die Chlorbestimmung ergab 54.41 pCt. Es war also gewöhnliches Trichloranilin ($\text{NH}_2 : \text{Cl} : \text{Cl} : \text{Cl} = 1 : 2 : 4 : 6$) entstanden, dessen Chlorgehalt 54.19 pCt. beträgt und das nach Beilstein und Kurbatow¹⁾ bei 77.5° schmilzt. Die salzsaure Lösung gab auf Zusatz von Natronlauge Entwicklung von Aethylamin neben einem aus weissen Kryställchen bestehenden Niederschlag, welcher nach dem Auswaschen aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Die erhaltene Base erwies sich stark chlorhaltig und zeigte den Schmelzpunkt des Dichloranilins 63—64°.

Auf Anilin reagiert das Aethyldichloramin also gerade wie freies Chlor, nur wird im vorliegenden Falle der aus dem Benzolreste austretende Wasserstoff zur Bildung von Aethylamin verbraucht. Die stattfindenden Reaktionen lassen sich durch folgende Gleichungen ausdrücken:

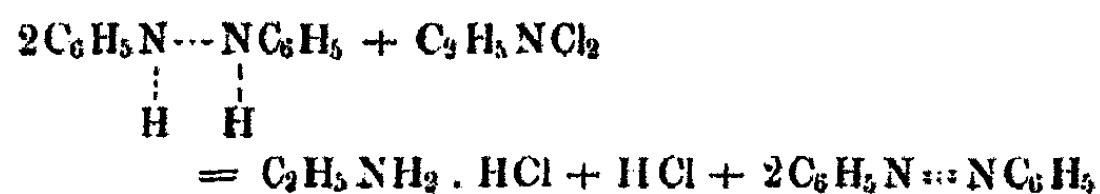


Aethyldichloramin und Hydrazobenzol.

Es lag die Möglichkeit vor, dass bei dem Zusammentreffen dieser beiden Agentien ein Körper von der Constitution $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \begin{array}{c} \nearrow \text{NC}_6\text{H}_5 \\ \vdots \\ \searrow \text{NC}_6\text{H}_5 \end{array}$ gebildet würde, indess wirkte das Aethyldichloramin einfach Wasserstoff abspaltend auf Hydrazobenzol ein und überführte dasselbe in Azobenzol. Alkohol löste aus dem Reaktionsprodukte orangerothe monokline Blättchen vom Schmelzpunkt 68°.

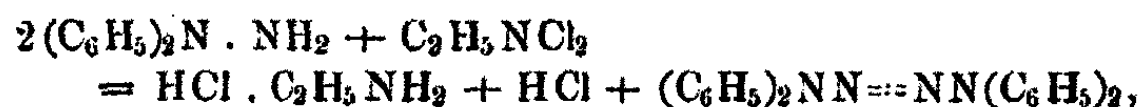
¹⁾ Diese Berichte VIII, 1655.

Auch hier bildete sich Aethylaminchlorhydrat, so dass die Reaktion durch die Gleichung:

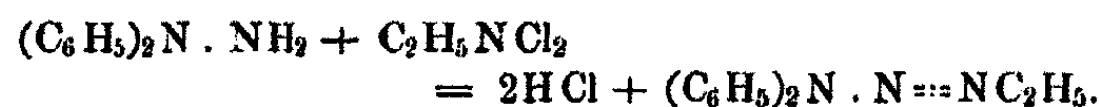


ausgedrückt werden kann.

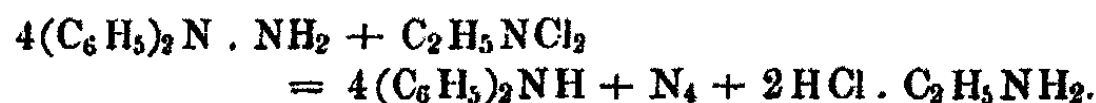
Auch auf Diphenylhydrazin, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{NH}_2$, liessen wir Aethyldichloramin einwirken, wobei entweder, ähnlich der Reaktion mit Hydrazobenzol, Tetraphenyltetrazon, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{N}::\text{N} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ erwartet werden konnte, nach der Gleichung:



oder ein Körper von der Formel $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{N}::\text{NC}_2\text{H}_5$, wenn die Reaktion nach folgender Gleichung verlief:



Eine dritte Möglichkeit würde die Bildung von Diphenylamin sein nach der Gleichung:



Im ersten und letzten Falle würde das Aethyldichloramin in gleicher Weise auf Diphenylhydrazin einwirken, wie dies nach Fischer¹⁾ durch Oxydationsmittel geschieht. Es wurden indessen hierbei keine der erwarteten Produkte erhalten, sondern — neben einem tiefviolettrothen Farbstoffe — ein bis jetzt noch nicht näher untersuchter, in langen weissen Nadeln krystallisirender Körper, der im Aeusseren dem Tetraphenyltetrazon glich, sich aber in concentrirter Schwefelsäure farblos löste und einen bedeutenden Chlorgehalt aufwies.

Zürich, Chem. techn. Laborat. des Polytechnikums.

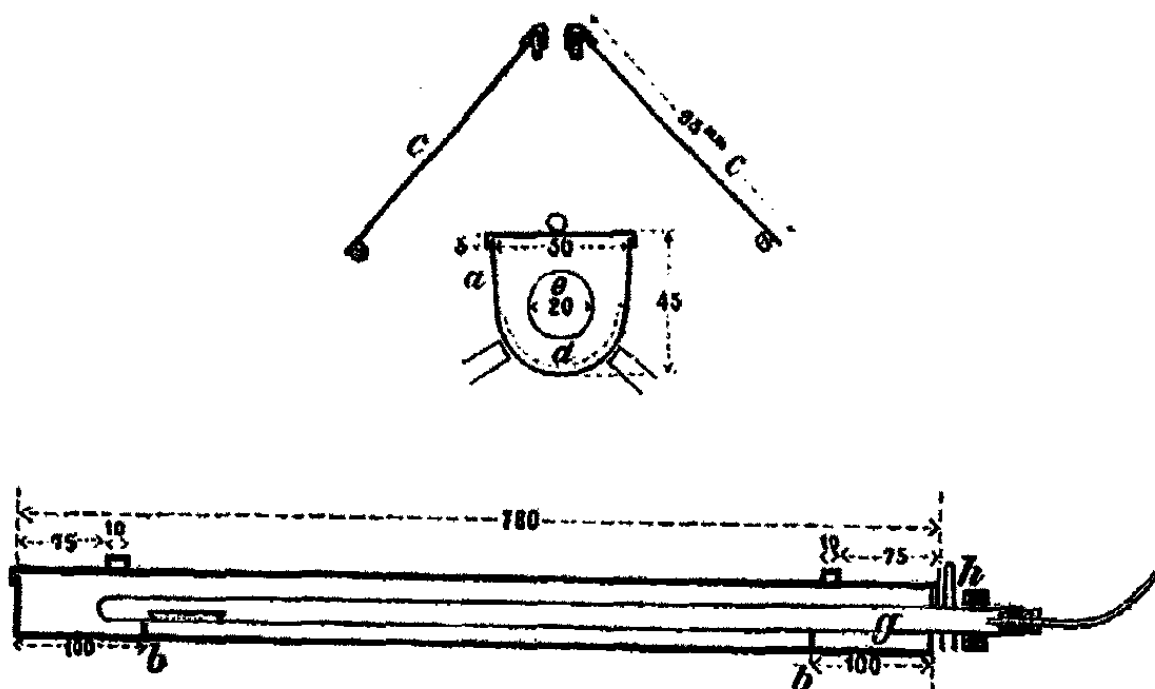
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 190, 182.

212. H. Schwarz: Ueber eine Vereinfachung der V. Meyer'schen Dampfdichtebestimmung.

(Eingegangen am 7. März.)

Der grösste Vorzug dieses vortrefflichen Verfahrens ist bekanntlich die Unabhängigkeit von der Dampftemperatur. Indem der Dampf gleich erhitzte Luft verdrängt, die aber bei gewöhnlicher Temperatur gemessen wird, entfällt der Einfluss der Dampfbildungstemperatur gänzlich aus der Rechnung. Wenn V. Meyer zur Dampferzeugung verschieden hoch siedende Flüssigkeiten, von Wasser bis zum Diphenylamin, anwendet, oder bei noch höher siedenden Substanzen ein Bleibad benutzt, so soll dadurch nur die Temperatur während der Substanzverdampfung constant und hinreichend hoch erhalten werden. Das Bleibad hat mancherlei Unbequemes, und ist man daher in einigen Laboratorien statt dessen zur Anwendung eines Luftbades geschritten. Eine sehr praktische Construction desselben lernte ich im Laboratorium des Hrn. Professor C. Meyer in Tübingen kennen. Es sind dabei drei Blechcylinder, ineinander geschachtelt, vorhanden. Die Flamme eines ringförmigen oder aus mehreren Einzelbrennern zusammengesetzten Bunsenbrenners steigt in dem Zwischenraume zwischen dem äussersten und dem mittleren Cylinder nach aufwärts, geht in dem ringförmigen Raume zwischen diesem und dem inneren Cylinder nach abwärts und steigt schliesslich wieder im inneren Cylinder nach aufwärts. Dieser letztere enthält das Dampfbildungsgefäss. Nach einiger Zeit stellt sich eine constante Temperatur heraus, bei der die Verdampfung sich vollzieht. Obwohl mit diesem Heizapparate recht brauchbare Resultate erzielt wurden, so schien doch noch eine Vereinfachung wünschenswerth. Der bekannte Dampfbildungsapparat ist zerbrechlich, die Reinigung desselben nach dem Gebrauche umständlich und auch die Auf- fangung des Gases, die Ueberstülpung der graduirten Röhre, die Uebertragung derselben in den Wassercylinder zur Herstellung des Normaldrucks lässt an Bequemlichkeit zu wünschen übrig. Bei der Wichtigkeit der Dampfdichtebestimmung, auch bei hochsiedenden Substanzen, wird jeder Beitrag zur Erleichterung des Verfahrens willkommen sein. Ich gebe im Nachfolgenden eine Methode, welche in Beziehung auf Einfachheit, Bequemlichkeit und Genauigkeit das Möglichste leistet. Zum Erhitzen dient ein gewöhnlicher Verbrennungs-ofen, der eine leichte Regulirung der Brenner erlaubt¹⁾ (s. umstehende Figur). Auf die Träger der Thonrinnen kommt, nachdem diese entfernt, ein Blechtrog a von starkem, 1 mm dicken Eisenblech zu stehen, der mit einem leicht ab-

¹⁾ Der Ofen von Glaser ist nicht so geeignet, als die ältere Construction mit Thonrinnen, da beim Glaserofen die Brenner, wenn sie klein gestellt werden, gar zu leicht zurückeclagen.



nehmbaren Deckel *b* versehen ist. Die Seitenplatten von Thon sind durch zwei Blechplatten *c* ersetzt, wie es die Zeichnung ergibt, die nur zum Zusammenhalten der Wärme dienen. Der Blechtrog ist unten mit einer Einlage von Asbestpappe *d* versehen, um eine allzu starke Erwärmung des Verdampfungsrohrs von unten abzuhalten. Der Trog hat an der einen Stirnseite einen kreisrunden Ausschnitt *e*, ausserdem einen oder zwei Sättel *f* zur Auflegung des Verdampfungsrohrs *g*. Dies ist einfach ein an dem einen Ende rund zugeschmolzenes, weites Verbrennungsrohr, wie man sich desselben zur Dumas'schen Stickstoffbestimmung bedient. Sein Inhalt soll etwa 170—180 ccm betragen. Zur Auffangung der verdrängten Luft dient mein jetzt vielfältig angewendeter Stickstoffbestimmungsapparat (vergl. diese Berichte XIII, 771). Das Verbrennungsrohr ist durch einen durchbohrten Kautschuckstopfen mit Glasrohr verschlossen, welches letztere durch ein enges Kautschuckrohr mit dem Stickstoffapparat in Verbindung gebracht wird. Die Substanz wird in einem Platin- oder Porzellanschiffchen abgewogen, eventuell auch in dieses ein mit der flüssigen Substanz gefülltes Kügelchen mit fein ausgezogener, aber offener Spitze eingelegt.

Die Bestimmung verläuft nunmehr in folgender Art:

1. Das Verdampfungsrohr, gut gereinigt und trocken, wird in's Luftbad eingeschoben, so dass eine Länge von etwa 10 cm frei hervorragt und kalt bleibt. Durch einen aufgeschobenen Korkring *h* wird dieser Abstand markirt, und bei den späteren Operationen das Hineinrutschen des Rohrs verhindert. Er lehnt sich an das bekannte Doppelblech, das man ja auch bei den Verbrennungen benutzt. Das Rohr wird eventuell von einem Gasometer aus mit getrocknetem Stickgas gefüllt. Man erhitzt mit allen oder mit der Hälfte oder einem Drittel der Brenner (natürlich alternierend) die ganze Länge des Luftbadtrogs, bis eine constante Temperatur erlangt ist (s. u.).

2. Der Gasauffangapparat wird mit reinem lufthaltigen Wasser vom offenen Rohr aus gefüllt. Das Gaszuleitungsrohr ist unterdessen mittelst Schraubenquetschhahn abgeschlossen, der obere Glashahn offen. Nun schliesst man diesen, öffnet dafür den Ablasshahn am offenen Schenkel und lässt das Wasser möglichst weit ablaufen. Dieser Hahn bleibt während des Versuchs offen.

3. Man wiegt die Substanz im Schiffchen (je nach der zu erwartenden Dampfdichte 0.05—0.200 g) ab; schmelzbare Substanzen werden am besten fest geschmolzen. Man schiebt es in den kalten Theil des Verdampfungsrohrs ein, setzt den durchbohrten Kautschuckstopfen fest ein und verbindet das durchgehende Rohr mit dem Kautschuckrohr des Verdampfungsapparats, an dem man vorher den Quetschhahn geöffnet hat. Hat das Verdampfrohr schon eine constante Temperatur angenommen, so bleibt der Stand des Wassers im Zuleitungsrohre unverändert. Sollten sich noch einige Gasblasen durch Ausdehnung der Luft entwickeln, so kann man entweder, wenn die Gasentwicklung beendet ist, den Stand ablesen und dies Volumen später abziehen, oder man füllt von Neuem, was bei meinem Apparate bekanntlich sehr bequem geschieht.

4. Nach diesen Vorbereitungen, deren Auseinandersetzung natürlich mehr Zeit, als die wirkliche Ausführung beansprucht, hebt man den Verbrennungssofen am vorderen Ende um circa 20—30 cm., setzt ihn auf einen untergeschobenen Holzklötz und bewirkt dann das Herabgleiten des Schiffchens durch eine stossende Bewegung des Rohrs, bis man das Schiffchen am unteren Ende auftreffen hört. Das starke Rohr widersteht diesem Herabgleiten, während man bekanntlich bei Meyer's Apparat die Zertrümmerung des Apparats durch das fallende Fläschchen mittelst Sandeinlage vermeiden muss.

Man lässt den Gasofen in der geneigten Stellung, da der meist schwerere Dampf dann die Luft vor sich herschieben muss, während er bei horizontalem Rohre unter der Luftschicht herfliessen könnte. Nach wenig Sekunden beginnt die Verdampfung und das Aufsteigen der Gasblasen in raschem, aber regelmässigem Tempo. In $\frac{1}{2}$ —1 Minute ist dies vorüber, der Gasaustritt stockt plötzlich ganz. Man schliesst den Quetschhahn, den Brennerhahn und den Wasserabflusshahn, bringt die Luft auf den herrschenden Druck durch Eingiessen von Wasser in's offene Rohr und liest ab. Man bestimmt t an einem, am Gasauffangapparate befestigten Thermometer, ebenso B , resp. $B-w$ und führt dann die Rechnung ganz nach der Formel durch, wie sie V. Meyer (diese Berichte XI, 2256) angiebt. Statt der Constante 587 780, welche D im Verhältniss zu Luft = 1 ergiebt, kann man auch die Constante 8 487 500 ($\log. 6.92870$) anwenden, wobei man D im Verhältniss zu Wasserstoff = 1 erhält.

Man braucht zur Durchführung einer Bestimmung selten mehr als $\frac{1}{4}$ Stunde. Die Reinigung des Rohres erfolgt bei Substanzen, die sich ohne Zersetzung verflüchtigen, einfach dadurch, dass man einen kräftigen Luftstrom durch das noch heisse Rohr bläst. Arbeitet man mit Wechselrohren, so kann man, während das eine Rohr sich erwärmt, das andere Rohr durch Auswaschen und Auswischen reinigen und trocknen. Da die Tara des Schiffchens constant bleibt, so genügt eine Wägung.

Ich gebe schliesslich zum Belege eine Reihe von Bestimmungen und zwar ganz nach dem Schema von V. Meyer, D nur im Mehrfachen des H-Volumgewichtes ausgedrückt.

	1. Benzol (im Glaskügelchen)		
S = 0.095 g	t = 19°C.	B = 717.7 mm	Vol. = 22.5 ccm
	D	Berechnet	Gefunden
		39.0	39.1.
	2. Benzol (im Glaskügelchen)		
S = 0.102 g	t = 23°C.	B = 713.2 mm	Vol. = 34.5 ccm
	D	Berechnet	Gefunden
		39.0	38.1.
	3. Phenol (im Schiffchen)		
S = 0.108 g	t = 19°C.	B = 721.3 mm	Vol. = 28.75 ccm
	D	Berechnet	Gefunden
		47.0	47.3.
	4. Phenol		
S = 0.137 g	t = 19°C.	B = 724.2 mm	Vol. = 36.5 ccm
	D	Berechnet	Gefunden
		47.0	47.0.
	5. Resorcin (frisch destillirt)		
S = 0.109 g	t = 20°C.	B = 722.0 mm	Vol. = 24.75 ccm
	D	Berechnet	Gefunden
		55.0	55.5.
	6. Resorcin (frisch destillirt)		
S = 0.082 g	t = 20°C.	B = 722.0 mm	Vol. = 18.75 ccm
	D	Berechnet	Gefunden
		55.0	55.1.
	7. Naphtalin (sublimirt)		
S = 0.1065 g	t = 20°C.	B = 725.6 mm	Vol. = 21.0 ccm
	D	Berechnet	Gefunden
		64.0	63.7.

8. Naphthalin

S = 0.1175g t = 17°C. B = 723.2mm Vol. = 22.25ccm
 D Berechnet Gefunden
 64.0 65.8.

9. Anthracen

S = 0.096g t = 20°C. B = 724.0mm Vol. = 13.5ccm
 D Berechnet Gefunden
 89.0 89.6.

10. Anthracen

S = 0.136g t = 22°C. B = 721.8mm Vol. = 19.5ccm
 D Berechnet Gefunden
 89.0 88.6.

11. Anthrachinon (eigene Darstellung)

S = 0.1315g t = 20°C. B = 723.0mm Vol. = 15.75ccm
 D Berechnet Gefunden
 104.0 105.1

12. Anthrachinon (von Höchst)

S = 0.157g t = 20°C. B = 723.0mm Vol. = 18.25ccm
 D Berechnet Gefunden
 104.0 105.8

13. Chlorammonium

S = 0.058g t = 18°C. B = 723.8mm Vol. = 53ccm
 D Berechnet (4 Vol.) Gefunden
 13.375 13.67.

14. Chlorammonium

S = 0.0575g t = 18°C. B = 723.8mm Vol. = 51ccm
 D Berechnet Gefunden
 13.375 14.08.

15. Triphenylmethan (alle Flammen)

S = 0.121g t = 20°C. B = 715.2mm Vol. = 12.25ccm
 D Berechnet Gefunden
 122.0 125.7.

16. Benzotrichlorid (mit der Hälfte der Flammen)

S = 0.184g t = 20°C. B = 715.2mm Vol. = 25ccm
 D Berechnet Gefunden
 97.75 93.7.

Bei Anzündung aller Flammen tritt Zersetzung, Entwicklung von ClH und Verminderung von D auf 72.4 ein.

17. Nitronaphthalin.

$S = 0.117 \text{ g}$	$t = 20^\circ \text{C.}$	$B = 718.2 \text{ mm}$	$\text{Vol.} = 17 \text{ cm}$
D	Berechnet	Gefunden	
	86.5	87.3,	

18. Nitronaphthalin.

$S = 0.120 \text{ g}$	$t = 20^\circ \text{C.}$	$B = 718.2 \text{ mm}$	$\text{Vol.} = 17.25 \text{ cm}$
D	Berechnet	Gefunden	
	86.5	88.2.	

Genug der Beispiele, welche zeigen, dass die verschiedensten, auch sehr hoch siedenden Substanzen bei der Anwendung meines Verfahrens mit der grössten Leichtigkeit und Genauigkeit die Dampfdichte ermitteln lassen.

Ich habe das Verfahren auch auf verschiedene, weiche und harte, Paraffinproben angewendet, wobei freilich keine genaue Uebereinstimmung der Zahlen zu erhalten war, indem bei der Verdampfung selbst ein Zerfallen der höheren Moleküle eintritt. Dies zeigt sich besonders dadurch, dass die Gasblasenentwicklung nicht plötzlich abbricht, wie es bei anderen Stoffen der Fall ist. Das weiche Paraffin zeigt immer eine erheblich niedrigere Dampfdichte, als das harte. Dies stimmt mit den Erfahrungen der Fabrikanten, dass das harte Paraffin durch wiederholte Destillation und Ueberhitzung in weiches Paraffin von niedrigerem Molekulargewicht übergeht. Weiche Paraffine ergaben $D = 57.2$, für C_8H_{18} berechnet 57.2. Hartes Paraffin gab $D = 123.2$, während sich für $\text{C}_{17}\text{H}_{36}$ $D = 120$ herausstellt.

Auch für die von mir vor Kurzem untersuchten Pyrocressole ergaben die Dampfdichtebestimmungen Zahlen, welche die Formel zu vereinfachen scheinen. Nach den Dampfdichten möchte man die Formel $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}$ annehmen, die $D = 105$ verlangt, während sehr zahlreiche Bestimmungen bei α -Pyrocressol $D = 110$ —109, bei γ -Pyrocressol $D = 105$ —106 ergeben. Ich konnte früher diese Dampfdichten nicht bestimmen, muss also auf die frühere Arbeit zurückkommen; das Pyrocressol wäre danach vielleicht ein Ditolylketon $\text{C}_7\text{H}_7\text{COC}_7\text{H}_7$. Ich bitte, mir die Zeit zum weiteren Studium dieser Körper zuzugestehen.

213. W. Trzcinski: Ueber die Einwirkung der Dibrombarbitursäure auf Sulfoharnstoff und sulfooyansäure Salze.

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

In einer etwa vor einem Jahre im Journal für pract. Chemie¹⁾ veröffentlichten Abhandlung haben Nencki und Sieber gezeigt, dass die Dibrombrenztraubensäure sowie die Dibrombernsteinsäure in wässriger Lösung bei Gegenwart von Sulfoharnstoff leicht Brom abgeben, wobei Sulfoharnstoff unter Schwefelabscheidung zersetzt wird und Bromwasserstoff sich bildet. Andererseits ist es bekannt, dass bei der Einwirkung der Metallrhodanüre auf Haloïdverbindungen Substitution des Haloïdatoms durch die SCN-Gruppe stattfindet. So z. B. entsteht nach Lermontow²⁾ aus Methylenjodid und alkoholischem Rhodankalium das Methylenrhodanid.

Das Verhalten der Dibrombarbitursäure gegen Sulfoharnstoff und Sulfoeyanate ist ein anderes, — in beiden Fällen findet die Verdrängung des Broms und die Substitution desselben durch ein Molekül Sulfoharnstoffs resp. Metallrhodanürs statt.

Dibrombarbitursäure wurde in grösseren Quantitäten aus Harnsäure nach der Vorschrift von Baeyer dargestellt. Eine Brombestimmung in dem zu den folgenden Reaktionen verwendeten Präparate ergab 55.79 pCt. Brom, die Formel $C_4O_3N_2H_2Br_2$ verlangt 55.94 pCt. Brom.

Vermischt man wässrige oder noch besser alkoholische Lösungen von Dibrombarbitursäure und Sulfoharnstoff, so entsteht augenblicklich ein weisser körniger Niederschlag, der, wie die genaue Untersuchung ergab, mit der von Nencki³⁾ durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Alloxan und Sulfoharnstoff erhaltenen Sulfopseudoharnsäure identisch ist. Der so erhaltene Körper war in Wasser, Alkohol und Ammoniak unlöslich. Aus heisser concentrirter Bromwasserstoffsäure krystallisirte er in feinen, concentrisch gruppirten Nadeln. In fixen Alkalien löste er sich leicht auf und wurde durch Salmiak aus der Lösung gefällt. Beim anhaltenden Kochen der alkalischen Lösung wurde der Körper unter Bildung von Schwefelalkalien, beim gelinden Erwärmen dagegen unter Bildung von sulfodialursäuren Salzen zersetzt. Eine Stickstoffbestimmung in dem durch Fällung mit Salzsäure aus alkalischer Lösung erhaltenen und bei 100° getrockneten Präparate ergab 27.31 pCt. Stickstoff, die Formel $C_5H_6N_4SO_3$ verlangt 27.72 pCt. Stickstoff.

Operirt man in alkoholischer Lösung, so sind 3—3.5 g Sulfoharnstoff zur vollständigen Fällung von 10 g Dibrombarbitursäure als

¹⁾ Journ. für pract. Chem. [2], 25, 74.

²⁾ Diese Berichte VII, 1282.

³⁾ Diese Berichte IV, 722.

Sulfopseudoharnsäure nöthig. Diese Zahlen, sowie die Ausbeute, die nahezu theoretisch ist, zeigen, dass die Bildung der Sulfopseudoharnsäure nach der Gleichung:



erfolgt und jedenfalls ist dies die bequemste Methode, um grössere Quantitäten der Sulfopseudoharnsäure darzustellen.

Das Filtrat von der auf diese Weise gebildeten Sulfopseudoharnsäure blüht Jodkaliumstärkekleister und giebt beim Abdampfen ausser Bromwasserstoff einen ganz geringen festen Rückstand, vorwiegend aus einer in Nadeln krystallisirenden Verbindung bestehend, die mit Wasser gekocht unter Abscheidung von Schwefel sich zersetzt.

Sulfopseudoharnsäure wurde auch von Mulder¹⁾ durch Einwirkung von Monobrombarbitursäure auf Sulfoharnstoff erhalten. Wie man sieht, ist die umständliche Ueberführung der Dibrombarbitursäure in die Monobromsäure zur Darstellung der Sulfopseudoharnsäure nicht erforderlich.

Werden alkoholische Lösungen von Rhodanammonium oder auch Rhodankalium mit einer ebenfalls alkoholischen Lösung der Dibrombarbitursäure vermischt, so entstehen unter merklicher Temperaturerhöhung weisse Niederschläge, welche die respectiven Salze einer neuen Verbindung sind, die ich mit dem Namen Rhodanbarbitursäure bezeichne.

Zur Darstellung dieser Salze ist folgendes Verfahren empfehlenswerth: kalte alkoholische Lösung der Dibrombarbitursäure wird so lange mit der alkoholischen Lösung des Rhodansalzes versetzt, bis in einer herausgenommenen Probe Eisenchlorid eine rothe Färbung erzeugt, als Zeichen, dass überschüssiges Sulfocyanat vorhanden. Der abgetrennte Niederschlag wird mit Alkohol gut ausgewaschen, an der Luft getrocknet und aus heissem Wasser, worin er leicht löslich ist, umkrystallisirt. Sowohl das Ammonium- wie das Kaliumsalz sind in Alkohol fast ganz unlöslich, in heissem Wasser leicht löslich und krystallisiren aus den wässrigen Lösungen in farblosen rhombischen Tafeln, die kein Krystallwasser enthalten.

Die Analysen des bei 100° getrockneten Kaliumsalzes ergaben mit der Formel $\text{C}_5\text{O}_3\text{N}_3\text{H}_2\text{SK}$ übereinstimmende Zahlen:

	Gefunden	Die obige Formel verlangt
C	27.16	26.89 pCt.
H	1.35	0.89 »
N	19.11	18.82 »
S	13.98	14.34 »
K	17.14	17.48 »

¹⁾ Diese Berichte XII, 2309.

Das Ammoniumsalz ist nach der Formel $C_5O_3N_3H_2S(NH_4)$ zusammengesetzt. Die Analysen des lufttrockenen Präparates ergaben:

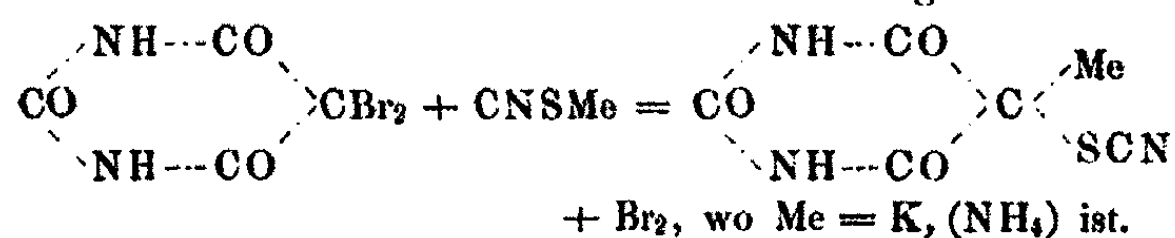
	Gefunden	Für die obige Formel berechnet
C	29.90	29.70 pCt.
H	3.31	2.97 „
S	16.08	15.84 „

Wie besonders angestellte Versuche ergaben, wirkt auf 1 Molekül der Dibromsäure 1 Molekül des Rhodanates. In einem Versuche waren zur Fällung von 20 g Dibrombarbitursäure 6 g Rhodanammonium statt der berechneten Menge 5.3 erforderlich.

In geringer Menge entsteht hier neben viel Bromwasserstoff noch Bromammonium resp. Bromkalium und eine gelbe, in Aether und Wasser lösliche, stickstoff- und schwefelhaltige, krystallinische Substanz.

Die Einwirkung der Rhodansäure auf die Dibrombarbitursäure findet auch statt, wenn die Substanzen trocken mit einander verrieben werden; die Masse färbt sich tief gelb, es entweicht Brom und es entsteht das respective Salz der Rhodanbarbitursäure.

Die Reaktion zwischen der Dibrombarbitursäure und den sulfo-cyansäuren Salzen besteht danach einfach in der Verdrängung der zwei Bromatome durch das Rhodansalz im Sinne folgender Gleichung:



Dass das Kohlenstoffatom der in der Barbitursäure vorhandenen Methengruppe mit Metallen direkt in Verbindung zu treten vermag, haben vor Kurzem M. Conrad und M. Guthzeit¹⁾ unstrittig bewiesen.

Es ist bemerkenswerth, dass bei der Einwirkung von Dibrombarbitursäure auf Sulfoeyanate, wobei durch Einwirkung von Brom auf Alkohol viel Bromwasserstoffsäure entsteht, nicht die freie Rhodanbarbitursäure, sondern deren Salze erhalten werden.

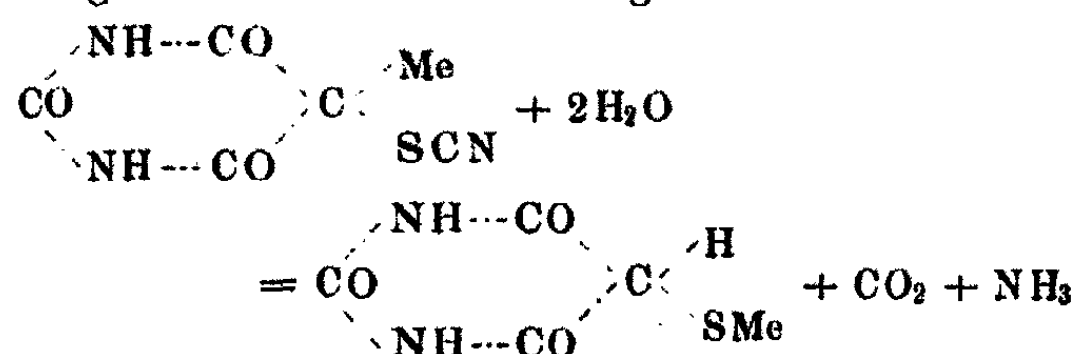
In der wässrigen Lösung des rhodanbarbitursäuren Kaliums oder Ammoniums erzeugen Blei- und Silbersalze weisse, in Wasser schwer lösliche Niederschläge, deren wässrige Lösungen sich beim Kochen zersetzen. Das durch Fällung mit Silbernitrat erhaltene Salz ist krystallinisch und nach der Formel $C_5O_3N_3H_2SAg$ zusammengesetzt. Durch Zusatz von Weinsäure zur concentrirten Lösung des rhodanbarbitursäuren Kaliums wird kein Weinstein abgeschieden. Beim Kochen der wässrigen Lösungen des rhodanbarbitursäuren Kaliums

¹⁾ Diese Berichte XV, 2847.

oder Ammoniums mit Schwefelammonium bildet sich Rhodanammonium, was diese Salze als Rhodanäther charakterisirt.

Es ist mir nicht gelungen, die freie Rhodanbarbitursäure abzuscheiden. Vermischt man concentrirte Lösungen ihrer Salze mit überschüssiger Salzsäure, so entsteht ein krystallinischer, in Wasser löslicher Niederschlag, der sich aber nicht umkrystallisiren lässt, indem er, schon gelinde mit Wasser erwärmt, sich zersetzt, wobei Sulfodialursäure, Blausäure, Sulfoeyansäure und ein in Alkalien und Säuren unlöslicher Körper entstehen. Auf dieselbe Weise werden rhodanbarbitursäure Salze beim Kochen mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure zersetzt.

Viel glatter im Sinne der Gleichung:



zerfällt das Kalium- oder Ammoniumsalz der Rhodanbarbitursäure durch gelindes Erwärmen mit verdünnter Kalilauge. Die Flüssigkeit färbt sich tief gelb, es entweicht Ammoniak und durch Einleiten von Kohlensäure in die alkalische Lösung wird das für die Sulfodialursäure charakteristische saure Kaliumsalz als gelber, körniger, krystallinischer, in Wasser sehr schwer, in Alkalien dagegen leicht löslicher Niederschlag abgeschieden.

Nencki¹⁾ erhielt die Sulfodialursäure aus Sulfopseudoharnsäure durch Erwärmen der letzteren mit Alkalien. Die Elementaranalysen der von ihm aus dem Kaliumsalze abgeschiedenen freien Säure ergaben: 25.8 pCt. C, 3.4 pCt. H, 15.0 pCt. N und 17.1 pCt. S, woraus Nencki die Formel $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_3\text{N}_2\text{S} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ berechnet und dazu bemerkt, dass die Zersetzbarkeit der freien Säure beim Trocknen eine genaue Bestimmung des Krystallwassers nicht zulässt.

Genau die gleiche Wahrnehmung machte ich mit der aus rhodanbarbitursäuren Salzen erhaltenen Sulfodialursäure. Die bloss über Schwefelsäure getrocknete Substanz ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_3\text{N}_2\text{S} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$
C	25.89	25.66 pCt.
H	3.73	3.74 »
N	15.03	14.97 »

¹⁾ Diese Berichte IV, 723.

Aus gleichem Grunde wie Nencki konnte auch ich nicht die Säure krystallwasserfrei erhalten, — die Elementaranalysen der bei 100—130° getrockneten Präparate ergaben keine unter einander genau stimmende Zahlen.

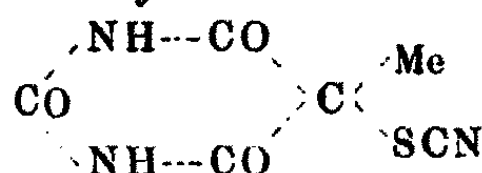
Das für die Sulfodialursäure charakteristische gelbe Kaliumsalz hat die Zusammensetzung $C_4H_3O_3N_2SK + H_2O$.

	Gefunden	Berechnet
K	18.11	18.09 pCt.
N	13.24	12.95 »

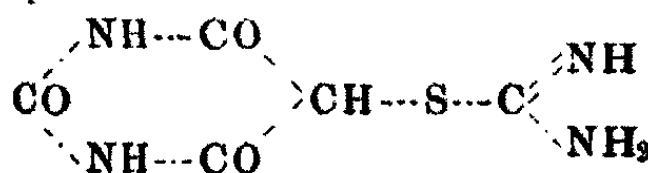
Das Krystallwasser entweicht selbst bei 140° nicht.

Wird die Sulfodialursäure mit wenig Salpetersäure übergossen, so löst sie sich anfänglich mit rosa Farbe darin auf; beim gelinden Erwärmen findet lebhaftere Einwirkung statt und die Sulfodialursäure wird in die Nitrobarbitursäure verwandelt.

Der Umstand, dass aus den rhodanbarbitursäuren Salzen und der Sulfopseudoharnsäure dieselbe Sulfodialursäure entsteht, ist für die molekulare Struktur der Sulfopseudoharnsäure maassgebend. Da den rhodanbarbitursäuren Salzen jedenfalls die Strukturformel



zukommt und durch Verseifen daraus Sulfodialursäure entsteht, so muss auch in der Sulfopseudoharnsäure das Schwefelatom sein, welches den Sulfoharnstoffrest mit dem Malonyl der Barbitursäure verbindet und folglich Sulfopseudoharnsäure nach der Formel



zusammengesetzt sein.

Bern, Laboratorium des Prof. Nencki. April 1883.

214. Alex. Classen und O. Bauer: Ueber die Anwendbarkeit des Wasserstoffsperoxyds in der analytischen Chemie.

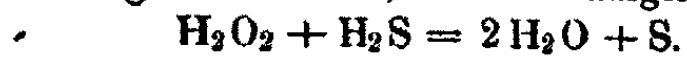
[Aus dem unorganischen Laboratorium der techn. Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 27. April.)

Obschon das Wasserstoffsperoxyd seit einer Reihe von Jahren bekannt ist, hat dasselbe als Oxydationsmittel wohl noch gar keine Anwendung in den analytischen Laboratorien gefunden. Diese Thatsache dürfte nur aus dem Umstande zu erklären sein, dass concen-

trirtere Lösungen von Wasserstoffsperoxyd zu wenig haltbar sind und die Reindarstellung im Laboratorium zu zeitraubend ist. In neuerer Zeit ist von verschiedenen Seiten auf die grosse Desinfektionskraft und auf Anwendbarkeit des Wasserstoffsperoxyds bei Fermentationskrankheiten hingewiesen und auch angeregt worden, dasselbe als Bleichmittel, an Stelle von Chlorkalk und Natriumhypochlorit zu verwerthen. Dieser Anregung ist es wohl zu verdanken, dass seit einiger Zeit das Wasserstoffsperoxyd fabrikmässig dargestellt und als 2—3procentige Lösung in den Handel gebracht wird. Einige vorläufige Versuche mit diesem Präparat bewiesen bald, dass dasselbe ein ebenso energisches als bequemes Oxydationsmittel bildet, welches ohne Zweifel die bisher angewandten Substanzen: Salpetersäure, Brom, Chlor u. s. w., mehr oder weniger verdrängen wird. Das Hydrogen peroxyd. puriss. medicinale des Handels ist, um die Haltbarkeit desselben zu sichern, mit Schwefelsäure schwach angesäuert. Zu analytischen Zwecken ist dieses Präparat indess nicht genügend rein, da Ammoniak und Ammoniumcarbonat eine ziemlich reichliche Fällung von Thonerde u. s. w. hervorbringen. Soll das Wasserstoffsperoxyd zu quantitativen Schwefelbestimmungen angewendet werden, so darf es natürlicherweise auch keine freie Schwefelsäure enthalten. Die chemische Fabrik von Carl Roth & Comp. in Berlin hat auf unsere Veranlassung die Darstellung von reinem, 3—4procentigem Wasserstoffsperoxyd übernommen und liefert dasselbe, entweder mit Chlorwasserstoffsäure oder mit Schwefelsäure angesäuert, letzteres zur Bestimmung von Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure neben Schwefelwasserstoff (s. unten).

Ehe wir auf die Anwendbarkeit des Wasserstoffsperoxyds in der quantitativen Analyse näher eingehen, möchten wir zunächst einiges über das allgemeine Verhalten desselben vorhersprechen. Dass Wasserstoffsperoxyd arsenige Säure zu Arsensäure, phosphorige Säure zu Phosphorsäure oxydirt, ist bekannt. Ferner, dass aus Schwefelwasserstoff, unter Bildung von Wasser, Schwefel ausgeschieden wird.



Diese letztere Reaktion tritt indessen nicht ein, wenn man das Wasserstoffsperoxyd in ammoniakalischer Lösung, oder mit anderen Worten, dasselbe auf Schwefelammonium einwirken lässt. Versetzt man Schwefelammonium oder Schwefelnatrium mit Wasserstoffsperoxyd, so tritt sehr bald Erwärmung und nach und nach vollständige Entfärbung ohne jede Abscheidung von Schwefel ein. Die nähere Untersuchung dieser Flüssigkeit zeigt, dass dieselbe schwefelsaures und unterschwefeligsäures Salz enthält. Wird aber die Lösung des Sulfids nach Hinzufügen von Wasserstoffsperoxyd einige Zeit zum Sieden erhitzt, so enthält dieselbe nur schwefelsaures Salz. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in eine mit Ammoniak, Natriumcarbonat oder Kalilauge stark alkalisch gemachte Lösung von Wasser-

stoffsperoxyd, welche in einer Absorptionsröhre sich befindet (s. unten), kann man an der Eintrittsstelle die vorübergehende Bildung von Schwefelammonium u. s. w. beobachten; es tritt aber auch hier vollständige Oxydation zu Schwefelsäure ein.

Nicht minder interessant ist das Verhalten der Lösungen von Schwefelzinn, Schwefelantimon und Schwefelarsen in Schwefelammonium. Fügt man zu denselben nach und nach Wasserstoffsperoxyd hinzu, so wirkt dasselbe zunächst oxydirend auf das Schwefelammonium ein und es entstehen vorübergehend Niederschläge von Zinnsulfid, Schwefelantimon und Schwefelarsen. Durch einen Ueberschuss des Reagens und Erwärmen geht nun das Zinnsulfid quantitativ in unlösliches Oxyd, das Antimon theilweise in unlösliches Oxyd, theilweise in eine lösliche Antimonverbindung, das Schwefelarsen aber quantitativ in lösliches arsensaures Salz über (s. unten). Bei Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf Natriumzinnsulfid bleibt, je nach der Menge von Schwefelnatrium, welche zur Bildung des Sulfosalzes angewendet wurde, entweder die ganze oder grösste Menge des Zinns in Auflösung.

Das Verhalten des Wasserstoffsperoxyds gegen Schwefelammonium, resp. das Verhalten von Schwefelwasserstoffgas gegen ammoniakalische Wasserstoffsperoxydlösung lässt sich also zunächst in der qualitativen Analyse zur Zerstörung dieser Verbindungen, ferner in der quantitativen Analyse zur Bestimmung von gelöstem und gasförmigem Schwefelwasserstoff, resp. zur Bestimmung des Schwefels oder Metalls in Schwefelmetallen vortheilhaft verwerthen. In den Fällen, wo das Schwefelmetall durch direkte Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd, bei Gegenwart von Ammoniak, zersetzt werden kann, geschieht es in dieser Art, anderenfalls, so bei den Schwefelmetallen, welche beim Erwärmen mit Chlorwasserstoffsäure bestimmte Mengen von Schwefelwasserstoff entwickeln, durch Ueberführung desselben in Schwefelsäure, resp. in Baryumsulfat. In gleicher Weise, wie Schwefelwasserstoffgas oder Schwefelalkalien durch Wasserstoffsperoxyd zu Schwefelsäure oder Sulfat oxydirt werden, so wird auch schwefelige Säure oder die Lösung eines Sulfits vollständig in Schwefelsäure, resp. schwefelsaures Salz übergeführt. Auch diese Reaktion lässt sich, wie weiter unten gezeigt ist, nach verschiedenen Richtungen hin verwerthen.

Mehrere Schwefelmetalle werden durch ammoniakalisches Wasserstoffsperoxyd ganz glatt, ohne Abscheidung von Niederschlägen oxydirt, so die Schwefelverbindungen von Arsen, Kupfer, Zink und Thallium. Nach dem Verjagen des Ammoniaks scheidet sich aus der Kupferlösung alles Kupfer als schmutzig grüner, durch Glühen unverändert bleibender Niederschlag aus, während aus der Zinklösung nur ein Theil des Zinks als weisser Niederschlag abgeschieden wird. Bei Ein-

wirkung von Wasserstoffsperoxyd auf Antimontrisulfid scheidet sich, wie bereits erwähnt, ein Theil des Antimons als weisser Niederschlag ab; die Flüssigkeit enthält aber sämmtlichen Schwefel als Schwefelsäure. Aehnlich verhält sich Wasserstoffsperoxyd gegen Zinnsulfid, welches unter Abscheidung von Oxyd und Oxydation des Schwefels zu Schwefelsäure zersetzt wird. Die Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf die übrigen Schwefelmetalle ist sehr verschieden, so greift dasselbe Schwefelquecksilber, welches bekanntlich durch Salpetersäure kaum verändert wird, sehr energisch an. Nach dem Verjagen des Ammoniaks hinterbleibt ein schwammiger, sich rasch absetzender Niederschlag, welcher in Chlorwasserstoffsäure löslich ist und durch Einwirkung von Salpetersäure in ein weisses Pulver verwandelt wird. Nach der Umwandlung des Schwefelquecksilbers durch Wasserstoffsperoxyd ist in der filtrirten Flüssigkeit kein Quecksilber mehr nachweisbar. Schwefelcadmium wird unter Bildung eines gelblich-weißen, in Chlorwasserstoffsäure leicht löslichen Niederschlag zersetzt. Nach beendeter Oxydation findet man einen Theil des Cadmiums als Sulfat in der von dem Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit.

Einzelne Schwefelmetalle, deren Lösungen in Säuren durch Ammoniak fällbar sind, werden durch Wasserstoffsperoxyd unter Bildung von Schwefelsäure und Abscheidung von Hydroxyden zersetzt, so das Schwefeleisen, welches sofort in gedachter Art oxydirt wird, ferner Schwefelmangan, welches unter Bildung von Schwefelsäure und Ausscheidung eines Gemenges von Superoxydhydrat mit Oxydhydrat rasch und vollständig zersetzt wird. Beim Erwärmen von Schwefelkobalt mit ammoniakalischer Wasserstoffsperoxydlösung wird zuerst lösliches Kobaltsulfat gebildet, welches beim weiteren Erhitzen theilweise, unter Abscheidung eines schmutzig-braunen Niederschlages, weiter angegriffen wird. Schwefelnickel wird unter Ausscheidung eines grünen Niederschlages, welcher ebenfalls nicht alles Nickel enthält, ähnlich wie Schwefelkobalt zersetzt. Die Schwefelmetalle von Silber und Wismuth werden durch ammoniakalisches Wasserstoffsperoxyd nicht angegriffen. Schwefelblei wird, wie bekannt, leicht zu Sulfat umgewandelt.

Es erübrigt noch, die verschiedenen Niederschläge näher zu untersuchen und auch fest zu stellen, ob das verschiedene Verhalten der Schwefelmetalle gegen Wasserstoffsperoxyd nicht zur Trennung einzelner Anwendung finden kann.

Die Eigenschaft des Wasserstoffsperoxyds, in alkalischer Lösung Schwefelwasserstoff leicht und vollständig zu Schwefelsäure zu oxydiren, kann nun zunächst zur Bestimmung von Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure in Schwefelwasserstoff enthaltenden Flüssigkeiten benutzt werden, Bestimmungen, welche dem Analytiker Schwierigkeiten

bereiten und zu verschiedenen Vorschlägen Veranlassung gegeben haben.¹⁾

Die folgenden Versuche mögen die Einfachheit und Genauigkeit des Verfahrens darthun.

Bestimmung der Chlorwasserstoffsäure neben Schwefelwasserstoff.

Es wurden gleiche Mengen einer Chlornatriumlösung mit beliebigen Mengen von Schwefelwasserstoffwasser versetzt, eine ammoniakalische Wasserstoffsperoxydlösung zugefügt und so lange gekocht, bis das letztere zersetzt war, d. h. keine Sauerstoffbläschen mehr in der Flüssigkeit aufstiegen. War dies der Fall, so wurde mit Silbernitrat und Salpetersäure versetzt und das Chlorsilber wie gewöhnlich bestimmt. Bestimmte Mengen von Chlornatriumlösung ergaben 0.5455 und 0.5460 g Chlorsilber. Bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff wurden folgende Werthe erhalten:

Chlorsilber.

0.5460 g
0.5455 g
0.5470 g
0.5455 g
0.5455 g
0.5465 g

Bestimmung der Jodwasserstoffsäure neben Schwefelwasserstoff.

Das Verfahren ist ähnlich wie vorher, nur muss das Wasserstoffsperoxyd statt mit Ammoniak, mit Natriumcarbonat versetzt angewendet werden. Verwendet man ammoniakalische Lösung, so wird Ammoniumnitrit gebildet, welches durch nachheriges Ansäuern mit Salpetersäure zersetzt wird und Abscheidung von Jod bewirkt. Man fügt demnach zu der Flüssigkeit, in welcher Jodwasserstoff zu bestimmen ist, Natriumcarbonat und Wasserstoffsperoxyd, kocht zur Verjagung des Ueberschusses und setzt zuerst Silbernitrat und dann Salpetersäure bis zur schwach sauren Reaktion hinzu.

Nach zwei Bestimmungen lieferte die angewendete Jodnatriumlösung 0.2740 und 0.2730 g Jodsilber. Erhalten wurde, bei Anwesenheit von Schwefelwasserstoff:

¹⁾ Siehe unter Anderen H. Topsøe: Methode zur Bestimmung von Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure in Auflösungen, welche Schwefelwasserstoff enthalten. Zeitschr. analyt. Chem. 22, 5.

Jodsilber.

0.2735 g
 0.2735 g
 0.2735 g
 0.2740 g
 0.2745 g

Bestimmung der Bromwasserstoffsäure neben Schwefelwasserstoff.

Es wird genau wie zur Bestimmung der Jodwasserstoffsäure verfahren. Die angewandte Bromnatriumlösung gab 0.6395 und 0.6390 g Bromsilber. Neben Schwefelwasserstoff wurde erhalten:

Bromsilber.

0.6390 g
 0.6395 g
 0.6390 g
 0.6390 g
 0.6395 g
 0.6385 g

Wie oben bereits angedeutet wurde, kann in den durch Wasserstoffsperoxyd direkt oxydirbaren Schwefelmetallen die Menge des Metalls aus der gebildeten Schwefelsäure berechnet werden. Diese Methode ist z. B. anwendbar bei den Schwefelverbindungen von Arsen, Antimon, Zink, Kupfer und Kobalt. Wir haben hierauf bezügliche Versuche mit Arsen- und Antimontrisulfid angestellt.

Reines, getrocknetes Arsentrisulfid wurde in Ammoniak gelöst, mit etwa 50 ccm Wasserstoffsperoxyd versetzt und zur Vertreibung des Ueberschusses an letzterem gekocht. In der mit Chlorwasserstoffsäure angesäuerten Flüssigkeit wurde die Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt. Die theoretische Menge von Schwefel im Trisulfid beträgt 39.03 pCt. Gefunden wurde:

Schwefel

38.97 pCt.
 38.86 »
 39.03 »
 39.04 »
 38.99 »
 39.01 »
 39.02 »
 39.02 »
 39.06 »
 39.05 »

Dass durch Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf Arsen-
trisulfid alles Arsen zu Arsensäure oxydirt wird und nicht etwa ein
Gemenge von Arsensäure und arseniger Säure entsteht, haben wir
ebenfalls durch besondere Versuche bestätigt. Nach Oxydation der
ammoniakalischen Arsentrisulfidlösung mit Wasserstoffsperoxyd wurde
die Arsensäure als Ammonium-Magnesiumarsenat abgeschieden, der
Niederschlag, nach dem Auswaschen, in Salpetersäure gelöst und die
Lösung im gewogenen Tiegel zur Trockne verdampft. Der geglühte
und gewogene Niederschlag wurde als Magnesiumpyroarsenat in Rech-
nung gezogen. Die Theorie verlangt 60.97 pCt. Arsen. Erhalten
wurde:

Arsen.	
	61.08 pCt.
	61.01 »
	60.80 »

Oxydation von Antimontrisulfid durch Wasserstoff- speroxyd.

Es wurde wie zur Oxydation des Arsentrisulfids verfahren.

Gefunden wurde:

Schwefel	
	28.08 pCt.
	28.14 »
	28.14 »
Berechnet	28.23 pCt.

Antimonpentasulfid wird durch Wasserstoffsperoxyd nur un-
vollständig oxydirt¹⁾. Wir erhielten anstatt 39.6 pCt. Schwefel, welche
die Theorie verlangt, nur 28 bis 31.5 pCt. Das Antimonpentasulfid
wurde nach der Vorschrift des Hrn. R. Bunsen²⁾ durch Lösen von
Antimontrisulfid in reiner Kalilauge, Sättigen mit Chlorgas, wieder-
holtes Eindampfen mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure und Fällung
der Lösung mit Schwefelwasserstoff erhalten. Der Niederschlag wurde
der Reihe nach mit Wasser, Alkohol, Schwefelkohlenstoff und schliess-
lich wiederum mit Alkohol ausgewaschen, genau wie Bunsen vor-
schreibt. Anstatt mit Chlorgas wurde eine andere Quantität von Anti-
montrisulfid in alkalischer Lösung mit Wasserstoffsperoxyd oxydirt
und im Uebrigen wie vorhin behandelt. Beide Präparate bestanden, wie
die unten angeführten Analysen darthun, aus reinem Antimonpenta-
sulfid.

Schwefelmetalle, welche sich durch Kochen mit Chlorwasserstoff-
säure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff auflösen, können

¹⁾ Ueber die Bestimmung derselben siehe unten.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 192, 317.

rasch und genau, durch Ueberführen des letzteren in Schwefelsäure, bestimmt werden. Dieses Princip hat der eine von uns schon seit längeren Jahren zur Bestimmung der Schwefelverbindung im Ultramarin, des Schwefels im Roheisen u. s. w. benutzt und zur Oxydation des Schwefelwasserstoffs eine Lösung von Brom in Chlorwasserstoffsäure angewandt ¹⁾.

Die wenig angenehmen Eigenschaften des Broms einerseits, wie ferner der Umstand, dass der Fällung der Schwefelsäure ein Verjagen des Brom- und Salzsäureüberschusses vorhergehen muss und bei dieser Procedur häufig Abscheidung von Schwefel eintritt, sind Ursache genug diese Methode nur dann anzuwenden, wenn dieselbe nicht durch eine andere zu ersetzen ist. Das Wasserstoffauperoxyd bietet eben den grossen, nicht zu unterschätzenden Vortheil, dass nach beendeter Manipulation die Fällung der Schwefelsäure sofort erfolgen kann, die Flüssigkeit also keine Substanzen enthält, welche die Abscheidung von reinem Baryumsulfat beeinträchtigen.

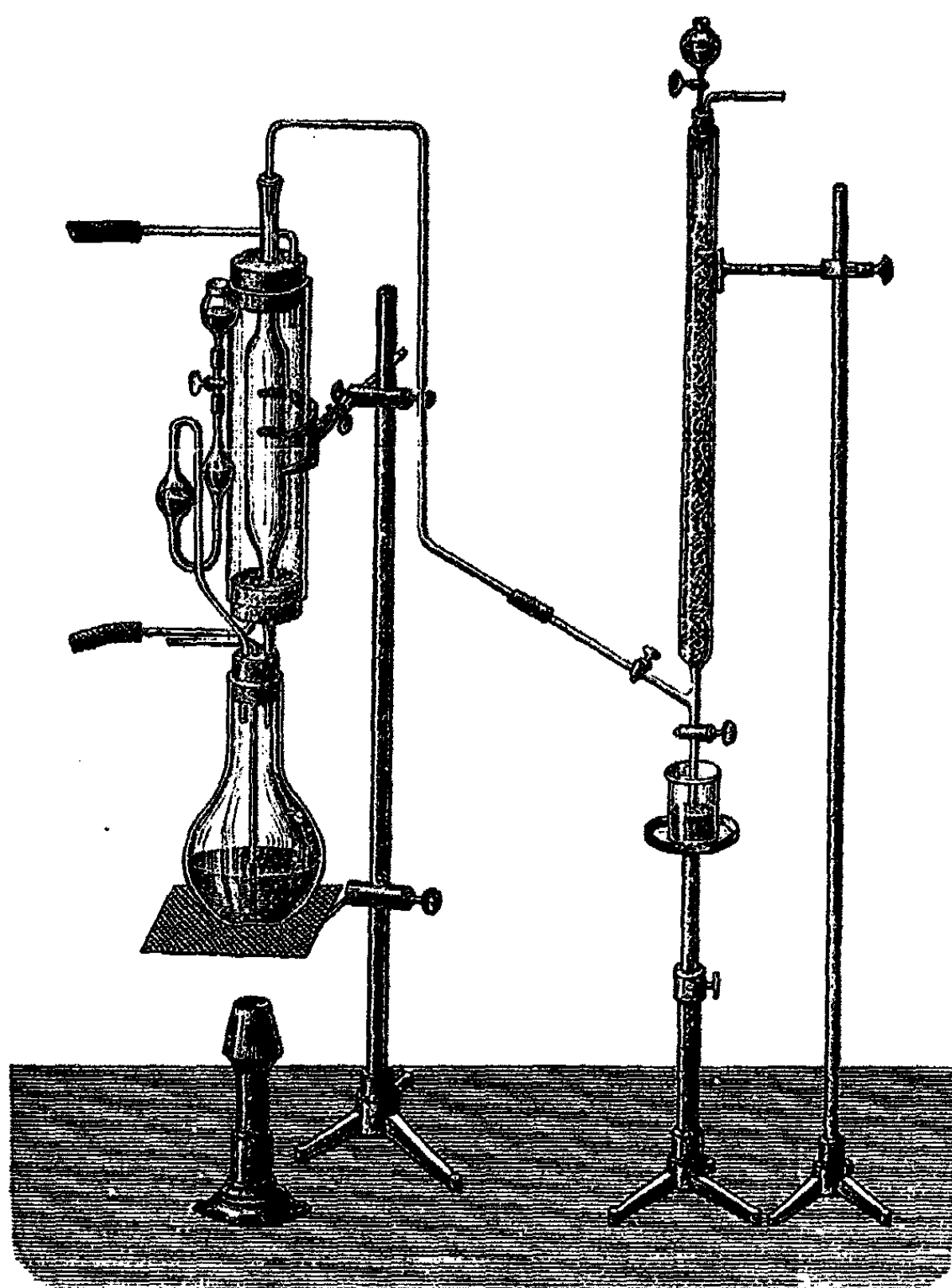
Die Bestimmung des Metalls aus der sich entwickelnden Menge von Schwefelwasserstoff ist grösserer Anwendbarkeit fähig, als die Bestimmung durch direkte Oxydation des Schwefels zu Schwefelsäure. Es resultiren ja bei der Analyse in der Regel keine reinen Schwefelmetalle, sondern Gemenge mit mehr oder weniger freiem Schwefel. So geht z. B. auch der Bestimmung von Antimon und Zinn eine vorherige Trennung durch Behandeln der Schwefelmetalle mit Schwefelnatrium oder Schwefelammonium fast immer voraus, aus welchen Lösungen die Sulfide mit einer reichlichen Menge von Schwefel wiederum abgeschieden werden. Die Bestimmung von Antimon und Zinn in diesen Gemischen ist eben keine leichte Aufgabe, in allen Fällen erfordert dieselbe einen grossen Aufwand an Zeit.

Wir haben eine Anzahl von Schwefelmetallen in gedachter Art zu bestimmen versucht und hinsichtlich der raschen Ausführbarkeit und Genauigkeit sehr zufriedenstellende Resultate erlangt.

Zur Ausführung der Bestimmungen benutzen wir denselben Apparat, welchen der eine von uns zur Bestimmung von Schwefelwasserstoff, resp. Kohlensäure vorgeschlagen und an anderen Orten ²⁾ beschrieben hat. Die Anordnung ergibt sich aus nachstehender Figur. Das kleine Kölbchen, welches zur Aufnahme der zu zersetzenden Schwefelmetalle dient, ist mit einem dreifach durchbohrten Stopfen verschlossen. In die eine Durchbohrung reicht das Abzugsrohr, in die zweite ein Trichterrohr und in die dritte ein für Kohlensäuregas bestimmtes Einleitungsrohr. Das Abzugsrohr ist mit einem Kühler umgeben, welcher zur Condensation der Chlorwasserstoffsäure dient und steht in Ver-

¹⁾ Classen: Quantitative Analyse, II. Aufl., S. 28.

²⁾ Classen: Quantitative Analyse S. 28 und 239.



bindung mit einem zweiten, aufrecht stehenden Glasrohre, welches mit Glasperlen gefüllt ist und in welchem das Schwefelwasserstoffgas durch beständig herabtropfendes Wasserstoffsperoxyd oxydirt wird. Die im Glasrohre sich ansammelnde Flüssigkeit kann durch einen Glashahn abgelassen werden. Um allen Schwefelwasserstoff aus der Flüssigkeit und dem Apparate in die mit Glasperlen gefüllte Röhre überführen zu können, steht das Einleitungsrohr mit einem Kipp'schen Kohlensäureapparat in Verbindung.

Man bringt die zu zersetzende Substanz in das Kölbchen, lässt durch das Trichterrohr etwa 50 cm. verdünnte Salzsäure zufließen und

dann einen mäßig starken Kohlensäurestrom durch die Flüssigkeit streichen. Gleichzeitig lässt man aus dem Tropftrichter Wasserstoff-superoxyd in ammoniakalischer Lösung ¹⁾ in die mit Glasperlen gefüllte Röhre eintropfen und am unteren Ende abtropfen, in der Art, dass die Röhre zu einem Drittel mit Flüssigkeit gefüllt bleibt. Den Inhalt des Kölbchens erhitzt man nun bis zum Kochen. Nach 15—20 Minuten ist die ganze Operation beendet. Nach dem Ausspülen der Absorptionsröhre mit Wasser säuert man die in einem bedeckten Becherglase befindliche Flüssigkeit vorsichtig mit Chlorwasserstoffsäure an, kocht zur Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds und fällt mit Chlorbaryum. Wir haben stets beobachtet, dass der Niederschlag von Baryumsulfat viel körniger als sonst erscheint, sich rasch absetzt und besonders leicht filtrirbar ist.

Im Folgenden lassen wir eine Anzahl von Versuchen folgen, welche nach dem vorstehenden Verfahren ausgeführt wurden.

Bestimmung von Antimontrisulfid.

Zu der ersten Reihe von Versuchen wurde reines wasserfreies Antimontrisulfid angewendet und im Apparate direkt zersetzt. Bei einer zweiten Reihe wurde in der Art verfahren, dass das Trisulfid aus der Lösung in Schwefelnatrium mit verdünnter Schwefelsäure abgeschieden und der Niederschlag von Sulfid mit Schwefel sammt Filter in das Kölbchen gebracht wurde.

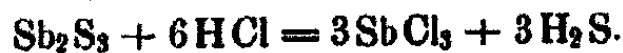
Die in reinem Antimontrisulfid enthaltene Menge Schwefel beträgt 28.23 pCt.

Erhalten wurde:

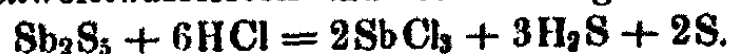
I.	II.
Schwefel	Schwefel
28.24 pCt.	28.15 pCt.
28.21 »	28.29 »
28.22 »	28.49 »
28.19 »	28.14 »
28.18 »	27.90 »
28.37 »	— »

Bestimmung von Antimonpentasulfid.

Antimontrisulfid zersetzt sich mit Chlorwasserstoffsäure unter Entwicklung von 3 Molekülen Schwefelwasserstoff.



Antimonpentasulfid zersetzt sich unter Freiwerden einer gleichen Menge von Schwefelwasserstoff und Abscheidung von Schwefel.



¹⁾ An Stelle einer ammoniakalischen Lösung lässt sich auch eine mit Na_2CO_3 oder Kali- oder Natronlauge versetzte Lösung benutzen.

Sofern es sich also um Bestimmung von Antimon in Niederschlägen handelt, ist es gleichgültig, ob der zu zersetzende Niederschlag aus Tri- oder Pentasulfid oder aus einem Gemenge beider besteht; es entsprechen $3 \text{H}_2\text{S}$ oder $3 \text{S} = 2$ Antimon.

Zur Analyse wurde sowohl das nach der Methode von Hrn. Bunsen dargestellte Pentasulfid (s. oben) als auch solches durch Anwendung von Wasserstoffsperoxyd an Stelle von Chlorgas, erhaltene, angewendet. Ferner wurde aus reinem Natriumsulfantimoniat, nach dem bekannten Verfahren dargestellt, Goldschwefel gefällt ¹⁾. Sämtliche Präparate sind vorher bei 110° bis zum constanten Gewicht getrocknet worden.

Die den 3 Molekülen Schwefelwasserstoff entsprechende Menge Schwefel beträgt 23.76 pCt. = 60.39 pCt. Antimon.

Gefunden wurde:

I.	II.
Schwefel	Schwefel
(Sb_2S_5 nach Bunsen)	(Sb_2S_5 durch Oxyd. mit H_2O_2)
23.84 pCt. (= 60.59 pCt. Sb)	23.70 pCt. (= 60.39 pCt. Sb)
23.96 » (= 60.89 » »)	23.66 » (= 60.14 » »)
23.96 » (= 60.89 » »)	—
III.	
Schwefel	
(Goldschwefel)	
23.95 pCt. (= 60.87 pCt. Sb)	
23.98 » (= 60.94 » »)	
24.06 » (= 61.15 » »)	

Bestimmung von Zinnsulfid.

Das Zinnsulfid wurde in Schwefelnatrium gelöst ²⁾, durch verdünnte Schwefelsäure ausgefällt und nach dem Auswaschen, sammt Filter in dem beschriebenen Apparat, mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure zersetzt.

¹⁾ Die Angaben, wie sich Goldschwefel Schwefelkohlenstoff gegenüber verhält, gehen sehr auseinander. Mitscherlich konnte 2 Atome, Braun 1 Atom, Rammelsberg nur 5 pCt. Schwefel extrahiren. Obiger Goldschwefel verlor durch Extrahiren mit Schwefelkohlenstoff 9.63 pCt. Das Verhalten des Goldschwefels zu Schwefelkohlenstoff ist jedenfalls auffallend, da es nicht gelingt, den beiden anderen angewandten Präparaten Schwefel zu entziehen. Auch wird Goldschwefel durch Trocknen bei 110° schwarz, eine Erscheinung, welche bei den beiden anderen Präparaten nicht beobachtet wurde, selbst wenn das Trocknen tagelang fortgesetzt wurde.

²⁾ Eine gesättigte wässrige Lösung von krystallisirtem Natriummonosulfid ist dem Schwefelammonium bei weitem vorzuziehen, da die Sulfide von Zinn, Antimon und Arsen in ersterem viel leichter löslich sind, als in letzterem.

Erhalten wurde:

Schwefel	Berechnet
34.79 pCt.	
34.69 »	35.16 pCt.
34.94 »	

Da Arsensulfid durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure nicht zersetzbar ist, so lag es nahe, dieses Verhalten zur Bestimmung von Antimon und Zinn neben Arsen zu benutzen. Versuche, welche mit reinem Antimon- und Arsentrisulfid angestellt wurden, lieferten auch recht befriedigende Resultate; man konnte an dem Verschwinden des schwarzen Antimontrisulfids das Ende der Zersetzung leicht erkennen. Als indess zu weiteren Versuchen Gemische von Antimon- und Arsensulfid angewendet wurden, welche aus Lösungen in Schwefelnatrium oder Schwefelammonium ausgefällt waren, fielen, da jeder Anhaltspunkt fehlte, das Ende der Zersetzung zu erkennen, die Resultate für Antimon sehr verschieden aus. Anstatt 28.23 pCt., welche die Theorie verlangt, erhielten wir für Antimontrisulfid 24—33 pCt. Schwefel. Die Bestimmung des rückständigen Arsensulfids aus dem Schwefelgehalte ist deshalb unmöglich, weil es nicht gelingt, den beigemengten Schwefel durch Extrahiren mit Schwefelkohlenstoff zu entfernen.

Bestimmung von Schwefelcadmium.

Das zur Analyse angewandte Schwefelcadmium war durch Fällen einer Sulfatlösung mit Schwefelwasserstoff erhalten worden. Das bei 100° getrocknete Präparat erwies sich nicht als ganz rein. Direkte Bestimmungen des Schwefels ergaben 20.70 und 20.60, anstatt 21.12 pCt. Schwefel, welche reines Schwefelcadmium enthält. Durch Ueberführen des Schwefelwasserstoffs in Schwefelsäure mittelst Wasserstoffsperoxyd wurde erhalten:

Schwefel
20.69 pCt.
20.60 »
20.55 »
20.70 »
20.68 »

Bestimmung von Schwefeleisen¹⁾.

Der Gehalt des Präparates an Schwefel wurde durch Ueberführen des Schwefelwasserstoffes in Schwefelsäure mittelst salzsaurem Brom

¹⁾ Während wir schon längere Zeit mit der vorliegenden Arbeit beschäftigt waren, wurde ich, durch ein Referat in diesen Berichten, auf eine kurze, in den Chem. News 46. 199 enthaltene Mittheilung von G. Craig aufmerksam gemacht. Hr. Craig führt an, dass er schon lange Wasserstoffsperoxyd zur

festgestellt. Gefunden wurde 27.83 und 27.70pCt. Schwefel. Mit Wasserstoffsuperoxyd erhielten wir:

Schwefel

27.82 pCt.
27.78 »
27.87 »
27.75 »
27.81 »
27.79 »
27.73 »

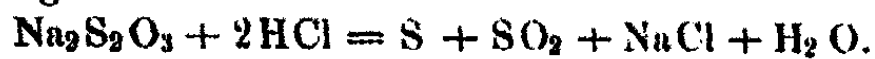
Bestimmung von Baryumsulfit.

Zur Bestimmung von schwefeliger Säure in irgend einem Sulfit wird genau wie zur Bestimmung von Schwefelwasserstoff in einem Schwefelmetall verfahren. Enthält das Sulfit kein Sulfat, so kann die Ueberführung in Schwefelsäure durch direkte Einwirkung einer alkalischen Lösung von Wasserstoffsuperoxyd geschehen. Im anderen Falle treibt man die schwefelige Säure durch Kochen mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure aus und oxydirt das Schwefeldioxyd wie Schwefelwasserstoff. Baryumsulfit enthält 29.40 pCt. schwefelige Säure. Erhalten wurde:

Schwefelige Säure.

29.38 pCt.
29.29 »
29.37 »

Natriumhyposulfit wird bekanntlich durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure unter Abscheidung von Schwefel und Bildung von Schwefeldioxyd zerlegt.



Das krystallisirte Hyposulfit enthält 5 Moleküle Wasser, 248 Hyposulfit entsprechen demnach 648O_2 oder 25.80 pCt.

Gefunden wurde:

Schwefelige Säure.

25.74 »
25.70 »
25.79 »

Oxydation des Schwefelwasserstoffs, behufs Bestimmung von Schwefel in Roheisen anwende. Der Apparat, den Hr. Craig zu diesen Bestimmungen anwendet und empfiehlt, ist indess derart, dass von einer Ausführung der Methode keine Rede sein kann. Es würde sich wohl, da Hr. Craig auch den Beweis für die Richtigkeit seines Verfahrens schuldig bleibt, kaum Jemand versucht fühlen, die Methode auszuführen. Cl.

Diese Methode gestattet die Bestimmung von Natriumhyposulfit, Natriumsulfit und Sulfat nebeneinander. Man zersetzt die abgewogene Substanz mittelst Chlorwasserstoffsäure im Apparat, bestimmt das Schwefeldioxyd, welches dem Sulfit nebst Hyposulfit entspricht, filtrirt den im Kölbchen zurückgebliebenen Schwefel auf gewogenem Filter und füllt im Filtrate die Schwefelsäure als Baryumsulfat. Aus der Menge des Schwefels ergibt sich die des Hyposulfits resp. die des Sulfits.

Aachen, 25. April 1883.

215. Eug. Bamberger: Ueber Dicyandiamid (I).

[Mittheil. aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 27. April.)

Dem Dicyandiamid, welches durch Polymerisation aus dem Cyanamid entsteht, hat Baumann¹⁾ die Formel $\left\{ \text{NH} : \text{C} \begin{array}{c} \text{NH} \\ \text{NH} \end{array} : \text{C} : \text{NH} \right\}$ gegeben, in welcher es als ein Guanidin erscheint, in welchem 2 Wasserstoffatome durch das zweiwerthige Radikal Carbimid ($\text{C}::\text{NH}$)²⁾ ersetzt sind. In neuester Zeit³⁾ erscheint neben dieser eine zweite Formel $\left\{ \text{NH} : \text{C} \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \text{NH} \dots \text{CN} \end{array} \right\}$, welche der Auffassung Ausdruck giebt, dass das Dicyandiamid ein Guanidin ist, in welchem das Cyan die Stelle eines Amidwasserstoffes einnimmt. Ist letztere Formel richtig, so wären Versuche, welche man³⁾ unternommen hat, das unbekanntes Cyansubstitut des Guanidins darzustellen, gegenstandslos. Da das vorliegende experimentelle Material in beiden Formeln einen gleich präcisen Ausdruck findet, so habe ich, um zwischen ihnen entscheiden zu können, den chemischen Charakter des Dicyandiamids genauer kennen zu lernen gesucht. Ich theile im Folgenden einen Theil meiner Versuche mit, obwohl dieselben zur Lösung der gestellten Frage nichts beitragen.

Das Dicyandiamid widersteht der zersetzenden Einwirkung des Wassers bei Temperaturen bis nahezu 150°; erhitzt man es aber in zugeschmolzenen Röhren 15—20 Stunden auf 160—170° mit etwa der 12fachen Wassermenge, so ist die ursprünglich neutrale Lösung stark

¹⁾ Diese Berichte 1874, 447.

²⁾ Inaug.-Diss. d. Vorf., Berlin 1880. Boilstein, Lehrbuch d. organ. Chemie (1881), p. 712. Graham-Otto-Michaelis, Lehrbuch d. Chemie (1882), p. 915.

³⁾ Byk, Inaug.-Diss., Leipzig 1879.

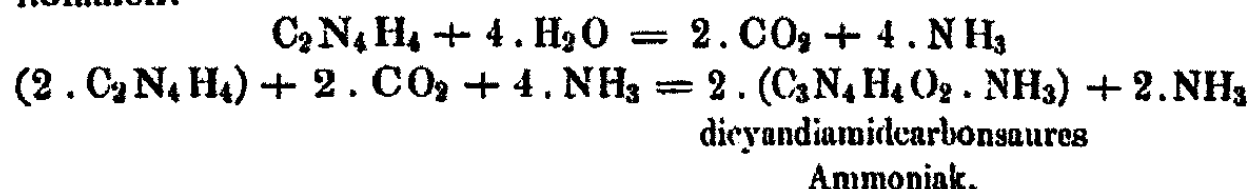
ammoniakalisch, die Röhrenwandungen sind mit einem undeutlich krystallinischen Pulver bekleidet, welches sich in Wasser nur spurenweis, in Alkalien leicht löst und in der Flüssigkeit findet man das Ammoniak-salz einer neuen Säure. Um dieselbe zu isoliren, filtrirt man den Röhreninhalt in verdünnte Essigsäure; es scheiden sich voluminöse, weisse Flocken aus, welche sich schnell absetzen und durch Dekantation leicht ausgewaschen werden können. Man löst sie in verdünntem Ammoniak, füllt abermals mit Essigsäure und wiederholt diese Operation noch einige Male. Sobald der Körper im Vacuum über Schwefelsäure bis zu constantem Gewicht getrocknet ist, verliert er nicht mehr an Gewicht, selbst wenn man ihn bis nahezu zur dunklen Rothgluth erhitzt. Er hat die Zusammensetzung $C_3N_4H_4O_2$.

	Berechnet	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	28.12	28.25	28.34	28.1	28.48 pCt.
N	43.75	43.67	43.50	43.6	— „
H	3.13	3.42	3.04	3.35	3.39 „

Da seine Eigenschaften nur mangelhafte Kriterien der Reinheit sind, so wurde er noch aus dem krystallisirten Baryt- und Bleisalz¹⁾ durch Essigsäure resp. Schwefelwasserstoff abgeschieden und analysirt.

	Berechnet	Gefunden	
		I. aus Ba-Salz	II. aus Pb-Salz
C	28.12	28.05	— pCt.
N	43.75	43.6	43.90 „
H	3.13	3.31	— „

Der Körper $C_3N_4H_4O_2$, welcher als Dicyandiamidcarbonsäure bezeichnet werden mag, enthält die Elemente eines Moleküls Kohlensäure mehr als Dicyandiamid; ein Theil des letzteren hat sich unter dem Einfluss des Wassers in Kohlensäure und Ammoniak gespalten, ein anderer hat die gebildete Kohlensäure in sein Molekül aufgenommen:



Aus dieser Gleichung erklärt sich auch die Anwesenheit freien Ammoniaks nach Beendigung der Reaction; ein Theil desselben verdankt seine Entstehung der Dissociation des dicyandiamidcarbonsauren Ammons in Ammoniak und freie Säure; letztere ist die erwähnte krystallinische Kruste, welche sich in Alkalien löst.

	Berechnet	Gefunden
N	43.75	43.63 pCt.

¹⁾ Siehe später.

Die Säure $C_3N_4H_4O_3$ stellt ein amorphes, kreideähnliches Pulver dar, welches, ohne dass es sich verändert, bis zur Thermometergrenze erhitzt werden kann. Es schmilzt nicht; bei höherer Temperatur entweichen weisse Dämpfe, welche sich im kühleren Theil des Reagirrohres als krystallinisches Sublimat (Dicyandiamid?) ansetzen und es verflüchtigt sich Cyansäure. Als Rückstand hinterbleibt eine citronengelbe, mellonartige Masse, die erst bei sehr hoher Temperatur verschwindet.

Die Säure wird von den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln nicht aufgenommen, wohl aber — wenn auch nur in minimaler Menge — von siedendem Wasser, aus welchem sie sich beim Erkalten auf $60-70^\circ$ beinahe vollständig als schweres, wegen seiner Vertheilung oft nicht filtrirbares Pulver ausscheidet, welches man unter dem Mikroskop als ein Aggregat glänzender prismatischer Krystalle erkennt. Um sie besser krystallisirt zu erhalten, verwandelt man sie in das unten zu erwähnende Ammoniaksalz, welches beim Erwärmen oder auch schon beim Liegen an der Luft sein Ammoniak verliert und die Säure in der Form weisser Nadeln hinterlässt.

Durch Wasser wird sie bei einer Temperatur, welche nur wenige Grade über derjenigen ihrer Bildung liegt, in Kohlensäure und Ammoniak zerlegt, so dass die angegebenen Grenzen $160-170^\circ$ genau einzuhalten sind; hat man bei Darstellung derselben zu hoch erhitzt, so braust die Lösung in Folge von Kohlensäureentwicklung auf, wenn man Essigsäure hinzufügt. Die Ausbeute ist schlecht, weil es auf subtile Beobachtung der Temperatur ankommt und ein Theil des Dicyandiamids gespalten wird; 15 g Dicyandiamid lieferten 1—1.5 g Säure.

Die Dicyandiamidcarbonsäure hat den Charakter einer Amidosäure und erinnert dadurch sowie durch Aussehen und Verhalten beim Erhitzen an die von Liebig beschriebenen Zersetzungsprodukte des Mellamins, Ammelins und Ammelids (Melanurensäure); sie löst sich leicht in fixen Alkalien und Ammoniak; Säuren fällen sie und lösen sie, im Ueberschuss zugesetzt, wieder auf; schwache Säuren (z. B. Essigsäure) vermögen sie nicht zu lösen.

Beim Erkalten ihrer kochenden ammoniakalischen Lösung schiessen dünne, glänzende Prismen an; war die Flüssigkeit concentrirt, so besteht sie zu einem Brei wolliger Nadelchen. Dies Salz verliert über Schwefelsäure oder an der Luft sein Ammoniak, so dass es nicht in analysirbaren Zustand gebracht werden konnte.

Das Barytsalz gewinnt man als seideglänzende, häufig büschelförmig gruppirte Prismen, wenn man die Säure in verdünntem, heissem Ammoniak löst, Chlorbaryum zusetzt, nach kurzem Sieden filtrirt und unter Luftabschluss schnell erkalten¹⁾ lässt. Ueber Schwefelsäure im

¹⁾ Die Lösung des Baryumsalzes zersetzt sich beim Kochen.

Vacuum getrocknet besitzt es die Zusammensetzung $C_3N_4H_3O_2$ ba + H_2O .

	Berechnet	Gefunden
Ba	32.08	31.85 pCt.
H_2O	8.43	8.6 >

Bei $120-130^\circ$ verliert es sein Krystallwasser; eine Baryumbestimmung im entwässerten Salz ergab:

	Berechnet	Gefunden
Ba	35.03	34.89 pCt.

Das Salz eignet sich zum Nachweis der Säure, da es in kaltem Wasser sehr schwer löslich ist.

Fügt man zu einer schwach ammoniakalischen Lösung der Dicyandiamidcarbonsäure ammoniakalische Silbersolution, so scheiden sich weisse Flocken eines Silbersalzes aus, welches sich — obwohl im Vacuum und über Schwefelsäure getrocknet — dunkelbraun färbte. Sein Silbergehalt betrug 53.54 pCt., während die Formel $C_3N_4H_3AgO_2 + AgNO_3$ 53.33 pCt. verlangt.

Aus der siedenden Lösung des Baryumsalzes fällt Bleizucker ein schweres, krystallinisches Pulver, welches sich beim Erkalten noch etwas vermehrt. Nachdem es im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet ist, nimmt es beim Erhitzen auf 150° nicht mehr an Gewicht ab. Es ist ein Doppelsalz von dicyandiamidcarbonsaurem und essigsaurem Blei von der Formel $\begin{matrix} C_3N_4H_3O_2 \\ CH_3 \cdot CO_2 \end{matrix} > Pb$.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Pb	52.67	52.72	52.60 pCt.
C	15.27	15.35	15.38 >
H	1.52	1.76	1.8 >
N	14.25	14.10	— >

Zink-, Quecksilber- und Cadmiumsalze geben weisse, amorphe Niederschläge, Kupfervitriol einen himmelblauen, Eisenoxydsulfat einen graugrünen, Eisen- und Nickelchlorid weisse.

Auch Verbindungen der Dicyandiamidcarbonsäure mit Säuren sind unlösbar. Nimmt man sie in kochender Salzsäure auf, so schiessen beim Erkalten weisse, durch einander gewachsene Nadeln eines salzsauren Salzes an, welches 21.32 pCt. Chlor enthält, während die Formel $C_3N_4H_4O_2, HCl$ 21.58 pCt. erfordert. — Die salpetersaure Lösung der Säure hinterlässt beim Verdunsten über Kalk glasglänzende, messbare Prismen.

Es gelingt nicht, die Dicyandiamidcarbonsäure durch Auflösen eines Moleküls Dicyandiamid in absolutem Alkohol, Eintragen von 1 Atom Natrium und Einleiten von Kohlensäure synthetisch darzu-

stellen; wohl aber mit Hilfe von Ammoniumcarbonat. Man braucht Dicyandiamid nur 6—8 Stunden mit einer Lösung desselben auf 120° bis 130° zu erwärmen und mit Essigsäure zu fällen, um die Säure sofort in analysenreinem Zustand zu erhalten. Die p. 2 unter III angeführte Stickstoffbestimmung wurde mit synthetisch gewonnenem Material ausgeführt. Die Ausbeute ist günstiger, weil die Temperatur niedriger ist und die additionelle Kohlensäure nicht vom Dicyandiamid selbst geliefert zu werden braucht. Man erhält 50 pCt. der Theorie, wird aber bei geeigneter Variation von Temperatur und Zeit gewiss noch mehr erhalten.

Ueber die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Dicyandiamid, welche je nach den Bedingungen des Versuchs verschieden verläuft, soll in nächster Zeit berichtet werden.

216. Edmund O. v. Lippmann: Ueber eine neue, im Rübensaft vorkommende Säure.

(Eingegangen am 28. April.)

Gelegentlich meiner Untersuchungen über die Inkrustationen, die sich bei der Verarbeitung unreifer oder zersetzter Rüben in den Verdampf-Apparaten abscheiden, habe ich bereits erwähnt, dass sich aus denselben mehrere krystallisirte, in Aether lösliche Säuren gewinnen lassen, deren annähernde Trennung sich durch fraktionirtes Ausziehen mit Aether, durch fraktionirte Krystallisation, durch Darstellung von Kalksalzen, sowie durch fraktionirtes Verdunsten der ätherischen Lösungen bewerkstelligen lässt, — vorausgesetzt dass man eine, den grossen Verlusten, mit denen die wiederholte Ausführung obiger Operationen verbunden ist, entsprechende Menge Material anwenden kann.

Nachdem ich aus solchen Niederschlägen bereits (neben Citronensäure) Aconitsäure, Tricarbalylsäure und Malonsäure dargestellt hatte, ist mir neuerdings die Isolirung noch einer anderen, in denselben enthaltenen Säure gelungen; bei der Behandlung des Gemisches der rohen Säure (erhalten durch Ausschütteln der wässerigen Lösung der durch Neutralisation der Kalksalze mit Schwefelsäure in Freiheit gesetzten Säuren) mit kleinen, zur Auflösung der ganzen Menge unzureichenden Quantitäten Aether war dieselbe in die ersten Fraktionen übergegangen, die jedoch beim Abdunsten des Aethers nur einen dicken, sehr sauren Syrup lieferten, der auch nach wiederholter Reinigung keinen fassbaren Körper ergab und daher bei Seite gesetzt wurde. Nach etwa zweijährigem Stehen hatten sich aber in demselben schöne nadelartige Krystalle gebildet, welche fast die ganze Masse erfüllten und

durch Auflegen auf einen Ziegelstein von der sie durchtränkenden Mutterlauge leicht befreit werden konnten.

Die Krystalle erwiesen sich in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich, und wurden aus Aether mehrmals umkrystallisiert; in der Regel bleibt hierbei zunächst ein Syrup zurück, der aber beim Einrühren einiger Krystallstückchen rasch erstarrt. Die reine Substanz ergab bei der Analyse:

	Gefunden	
	I.	II.
C	34.520	35.553
K	4.000	3.989
O	61.480	61.458

woraus sich die Formel $C_6H_5O_8$ ergibt, welche theoretisch verlangt:

Berechnet	
C	34.615
H	3.846
O	61.539

Der Körper ist eine starke, wie die nachfolgenden Analysen zeigen, dreibasische Säure; die Alkalisalze sind leicht löslich, und trocknen zu zähen amorphen Massen ein; das Barytsalz bildet weisse, in Wasser und Alkohol unlösliche Körner und besitzt die Formel $(C_6H_5O_8)_2 Ba_3 + 5H_2O$:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	15.606	—	C 15.806
H	2.103	—	H 1.097
Ba	45.100	—	Ba 45.115
O	—	—	O 28.103
H ₂ O	9.789	9.819	H ₂ O 9.879

Das analoge Kalksalz enthält doppelt so viel Krystallwasser: $(C_6H_5O_8)_2 Ca_3 + 10H_2O$:

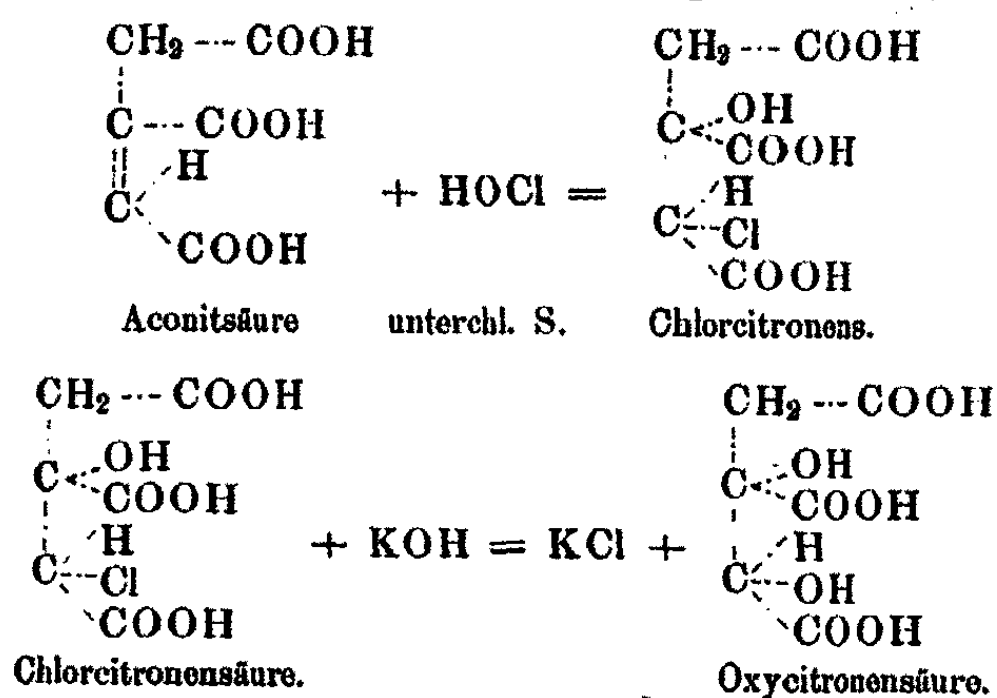
	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	20.159	—	C 20.280
H	1.334	—	H 1.409
Ca	17.004	—	Ca 16.902
O	—	—	O 36.057
H ₂ O	25.331	25.328	H ₂ O 25.352

Das Krystallwasser entweicht vollständig erst bei über 200° C., bei weiterem Erhitzen tritt Zersetzung der Salze ein.

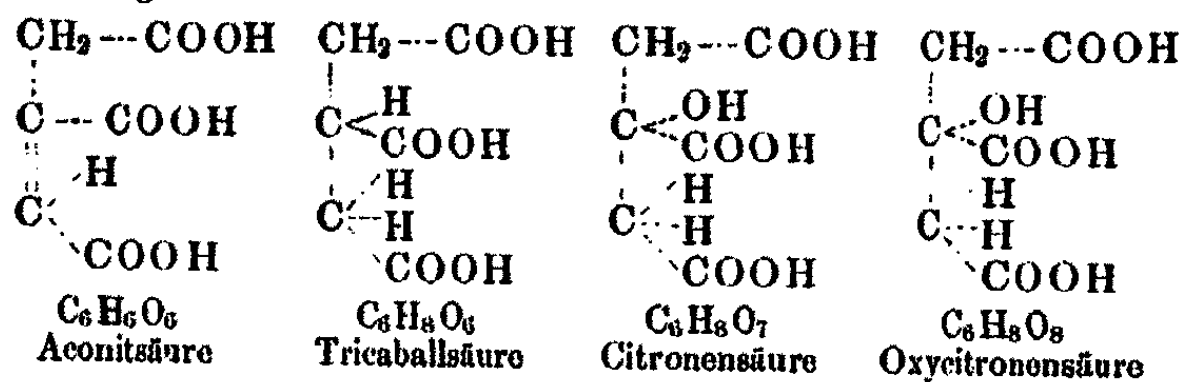
Eine Säure von Zusammensetzung $C_6H_8O_8$ hat Pawolleck (Liebig's Ann. Chem. Pharm. 178, 155) unter dem Namen Oxycitronsäure beschrieben; er erhielt dieselbe beim Kochen der höchst unbeständigen Chlorcitronensäure $C_6H_7ClO_7$, welche durch Addition von unter-

chloriger Säure an Aconitsäure entsteht, mit Wasser oder Alkalien. Die Eigenschaften dieser Säure stimmen mit denen der von mir dargestellten Säure überein, nur konnte Pawolleck die freie Säure nicht krystallisirt erhalten, und fand im Kalksalze bloß 9 Moleküle Krystallwasser; trotz dieser geringen Unterschiede, und obwohl Isomerieen theoretisch möglich sind, halte ich doch die Säuren für identisch, und beabsichtige dies durch Neudarstellung der Oxycitronensäure nach Pawolleck's Angaben näher zu beweisen; erwähnt sei noch, dass das Kalksalz in verdünnter Essigsäure leicht löslich ist, was auch Pawolleck ausdrücklich hervorhebt.

Vergegenwärtigt man sich, dass die Chlorcitronensäure aus Aconitsäure und unterchloriger Säure entsteht, durch nascenten Wasserstoff in Citronensäure zurückverwandelt wird und beim Kochen mit Alkali in Oxycitronensäure und Salzsäure zerfällt, so kann man sich diesen Vorgang nicht wohl anders als in folgender Weise vorstellen:



Zwischen Aconitsäure, Tricarballysäure, Citronensäure und Oxycitronensäure (die sämtlich im Rübensaft, resp. in Niederschlägen aus demselben nachgewiesen sind) ergibt sich dann nachstehende Beziehung:



Dieselbe ist auch in pflanzenphysiologischer Hinsicht nicht uninteressant, wenn man bedenkt, dass die Citronensäure durch blosse

Wasserabspaltung Aconitsäure und diese durch Addition von Wasserstoff direkt Tricarballsäure liefert.

Da die Oxycitronensäure nach obiger Formel ein sog. asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, so wurde auch das Verhalten derselben gegen polarisirtes Licht untersucht; die Säure ist jedoch optisch inaktiv.

217. J. Holm: Ueber einige Fluorenderivate.

(Eingegangen am 15. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Auf Veranlassung von Hrn. Professor Graebe habe ich es unternommen zu untersuchen, ob bei Einwirkung von Brom und Chlor auf Fluoren die Wasserstoffatome in den beiden Phenylenen oder im Methylen vertreten werden. Um diese Frage zu entscheiden, schien die Oxydation der Substitutionsprodukte das geeignetste Mittel. Ich theile die Resultate der angefangenen Arbeit mit, da ich genöthigt bin die Fortsetzung auf später zu verschieben.

Bei der Oxydation des bei 166° schmelzenden Dibromfluorens habe ich Dibromdiphenylenketon, $C_{12}H_6Br_2CO$, erhalten. Es zeigte sich aber hierbei, das auffallende Resultat, dass zwei Modifikationen entstehen, je nach den Bedingungen der Oxydation. Wurde das Dibromfluoren in Eisessig gelöst und genau mit der berechneten Menge Chromsäure-Anhydrid oxydirt, so entstand ein in langen gelben Nadeln krystallisirender Körper, der sich am Besten durch Krystallisation aus Alkohol reinigen liess. Er ist in Aether und Benzol leicht löslich und schmilzt bei 142.5°. Gefunden wurde 46.3 pCt. Kohlenstoff, 1.72 pCt. Wasserstoff und 47.15 pCt. Brom, während die Formel, $C_{13}H_6Br_2O$, 46.16 Kohlenstoff, 1.78 Wasserstoff und 47.27 Brom verlangt.

Wird bei obiger Oxydation ein kleiner Ueberschuss von Chromsäure zugefügt, so entsteht die zweite bei 197° schmelzende Modifikation. Dieselbe krystallisirt in gelben Nadeln und ist in Alkohol, Aether und erwärmtem Benzol leicht löslich. Die Analyse geben Zahlen, welche derselben Formel entsprechen. Gefunden 46.4 pCt. Kohlenstoff, 1.8 pCt. Wasserstoff und 46.95 pCt. Brom. Um zu untersuchen, ob diese zweite Modifikation sich noch von dem α -Dibromfluoren herleite, wurde sie mit Jodwasserstoff und Phosphor reducirt. Es entstand dabei wieder der ursprüngliche Ausgangspunkt, das bei 166° schmelzende Dibromfluoren.

Es liegt hier vermuthlich eine Isomerie vor, wie sie von Fittig und Schmitz für das Dibromfluoren beobachtet worden ist.

Das β -Dibromfluorenketon (Schmelzpunkt 197°) geht durch Einwerfen in schmelzendes Kalihydrat von 220° in Dibromphenylbenzoesäure, $C_{12}H_7Br_2 \cdot CO_2H$, über. Diese Säure ist in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich, krystallisirt in weissen Nadeln und schmilzt bei 212° . Das Baryumsalz ist in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich. Die Analyse gab Zahlen, die der Formel $(C_{12}H_7Br_2CO_2)_2Ba$ entsprechen.

Die Oxydation des Tribromfluorens liefert dasselbe β -Dibromdiphenylketon vom Schmelzpunkt 197° , wie das Dibromfluoren. In dem Tribromfluoren ersetzt also ein Atom Brom, ein Atom Wasserstoff des Methylens, während die beiden anderen, wie im Dibromfluoren in die Phenylene eingetreten sind.

Trichlorfluoren, $C_{12}H_7Cl_3$, wurde durch längeres Einleiten von Chlor in eine Lösung von Fluoren in Schwefelkohlenstoff erhalten. Es bildet weisse Blättchen, die in Alkohol und Aether schwerlöslich sind. Sie schmelzen bei 147° .

Genf, Universitätslaboratorium.

218. Emil Jacobsen und C. L. Reimer: Zur Kenntniss des Steinkohlentheerchinolins.

(Eingegangen am 27. April.)

In No. 4 dieser Berichte erwähnten wir, dass wir durch Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Steinkohlentheerchinolin einen gelben Farbstoff erhalten haben. Das von Traub kürzlich¹⁾ beschriebene Chinophtalon glaubten wir wegen der auffälligen Uebereinstimmung der Eigenschaften für identisch mit jenem Farbstoff, den wir der Kürze halber als Chinolingelb bezeichnen, halten zu sollen, und nahmen daher an, dass Traub ebenfalls mit Theerchinolin gearbeitet habe. Traub hat nunmehr im vorigen Hefte dieser Berichte erklärt, dass er mit Chinolin aus Cinchonin gearbeitet habe.

Zur Darstellung des Chinolingelbs erhitzen wir 2 Theile käufliches Steinkohlentheerchinolin vom Siedepunkt $235-240^{\circ}$ mit 1 Theil Phtalsäureanhydrid und 1 Theil Chlorzink 4—5 Stunden auf 200° . Die Masse erstarrt beim Erkalten krystallinisch und enthält ausser dem gebildeten Farbstoff beträchtliche Mengen von Chlorzinkchinolin und unangegriffener Phtalsäure. Um diese zu entfernen, löst man die Masse bei 100° in concentrirter Schwefelsäure und giesst die Lösung in circa das 20fache Volum Wasser. Der Farbstoff scheidet

¹⁾ Diese Berichte XVI, 297.

sich dabei in braungelben Flocken aus, welche abfiltrirt und durch Umkrystallisiren, zunächst aus Eisessig, dann aus Alkohol, rein erhalten werden. Aus Alkohol krystallisirt das Chinolingelb in feinen, goldgelben Nadeln, welche bei 234—235° schmelzen, also bei derselben Temperatur, wie Traub's Chinophtalon. Bei höherem Erhitzen sublimirt es ohne Zersetzung, es löst sich nicht in Wasser, sehr wenig in Aether, leichter in kochendem Alkohol und besonders in Eisessig. Verdünnte Lösungen färben Seide und Wolle ohne Beize lebhaft gelb, die Färbung widersteht sowohl dem Lichte, wie der Einwirkung von Säuren und Alkalien. Das Chinolingelb besitzt keine basischen Eigenschaften; es löst sich zwar in concentrirter Schwefelsäure leicht auf, scheidet sich aber beim Eingiessen der Lösung in Wasser vollkommen schwefelsäurefrei wieder ab. Die Analyse der bei 100° getrockneten Verbindung ergab:

	Gefunden					Berechnet auf	
	I.	II.	III.	IV.	V.	C ₁₇ H ₉ NO ₂	C ₁₈ H ₁₁ NO ₂
C	79.19	79.20	79.27	—	—	78.76	79.12 pCt.
H	4.47	4.17	4.00	—	—	3.47	4.03 »
N	—	—	—	5.42	5.21	5.40	5.13 »

Wäre die Formel C₁₇H₉NO₂ die richtige, so würde der Körper durch Condensation von 1 Molekül Chinolin mit 1 Molekül Phtalsäureanhydrid unter Austritt von 1 Mol. Wasser entstanden gedacht werden können:



Die Analysen stimmen aber offenbar besser auf die Formel C₁₈H₁₁NO₂, es lag daher die Vermuthung nahe, dass das Chinolingelb nicht aus dem Chinolin selbst, sondern aus einem demselben beige-gemengten Methylchinolin entstehe nach der Gleichung:



In Uebereinstimmung hiermit steht die Thatsache, dass bei der Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Theerchinolin nur ein relativ kleiner Bruchtheil des letzteren in Reaktion tritt, während der grösste Theil aus der vom Chinolingelb abfiltrirten schwefelsauren Lösung unverändert wiedergewonnen werden kann. Das wiedergewonnene Chinolin gab bei erneuter Behandlung mit Phtalsäure bei 250° C. nur noch sehr geringe Mengen von Farbstoff, und das nach dieser zweiten Behandlung zurückgewonnene Chinolin war überhaupt ohne Einwirkung auf Phtalsäure. Dasselbe siedete nun constant bei 235—236° und verhielt sich ganz wie das nach Skraup's Methode künstlich dargestellte Chinolin. Das Platinsalz hatte lufttrocken die Zusammensetzung:



	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
H ₂ O	5.12	5.08	4.94 pCt.
Pt	27.59	27.58	27.74 »

In dem chromsauren Salz wurde das Chrom in Form von Cr₂O₃ durch Glühen bestimmt und dabei erhalten:

Ber. auf (C ₉ H ₇ N) ₂ H ₂ Cr ₂ O ₇		Gefunden		
		I.	II.	III.
Cr ₂ O ₃	32.08	31.97	32.16	32.31 pCt.

Wir bemerken hier beiläufig, dass zur Identificirung kleiner Mengen von Chinolinbasen durch die Analyse die chromsauren Salze sehr geeignet sind, weil dieselben leicht rein zu erhalten sind, beim Kochen mit Wasser nicht zersetzt werden, wie die Platinsalze, und weil sich das Chrom in ihnen durch einfaches Glühen sehr rasch und genau bestimmen lässt.

Für die Identität des so gereinigten Theerchinolins mit dem synthetisch erhaltenen Chinolin spricht übrigens auch das ebenfalls ganz indifferente Verhalten des letzteren gegen Phtalsäure. Wir haben beide Körper zusammen mit Chlorzink bis auf 300° erhitzt, ohne eine Einwirkung constatiren zu können. Wir stimmen daher der von Hoogewerff und van Dorp, sowie von O. Fischer ausgesprochenen Ansicht über die Identität der gereinigten Chinoline verschiedenen Ursprungs vollkommen bei.

Nachdem somit festgestellt war, dass das Chinolingelb nicht aus dem Theerchinolin an sich, sondern aus einer demselben beigemengten Base entsteht, versuchten wir diese Base zu isoliren, indem wir das Chinolingelb durch Salzsäure zersetzten. Bei mehrstündigem Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 240° spaltet sich der Farbstoff ziemlich glatt in Phtalsäure und in das salzsaure Salz einer flüssigen Base. Aus der alkalisch gemachten Lösung wurde die Base durch Aether extrahirt und nach dem Verdampfen des letzteren destillirt. Sie ging hierbei vollständig bei 240—241° über. Das Destillat besass einen von dem des Chinolins verschiedenen charakteristischen Geruch. Durch Behandeln mit Chromsäure wurde daraus ein in schönen gelben Nadeln krystallisirendes Chromat erhalten, dessen Chromgehalt durch Glühen festgestellt wurde.

Ber. auf (C ₁₀ H ₉ N) ₂ H ₂ Cr ₂ O ₇		Gefunden		
		I.	II.	III.
Cr ₂ O ₃	30.30	30.43	30.39	30.38 pCt.

Es bestätigte sich hierdurch die Vermuthung, dass die dem Chinolingelb zu Grunde liegende Base ein Methylechinolin ist. Unter den bekannten Methylechinolinen siedet nur eins bei 240°, nämlich das von Döbner und von Miller dargestellte Chinaldin.¹⁾ Da auch der

¹⁾ Diese Berichte XV, 3075.

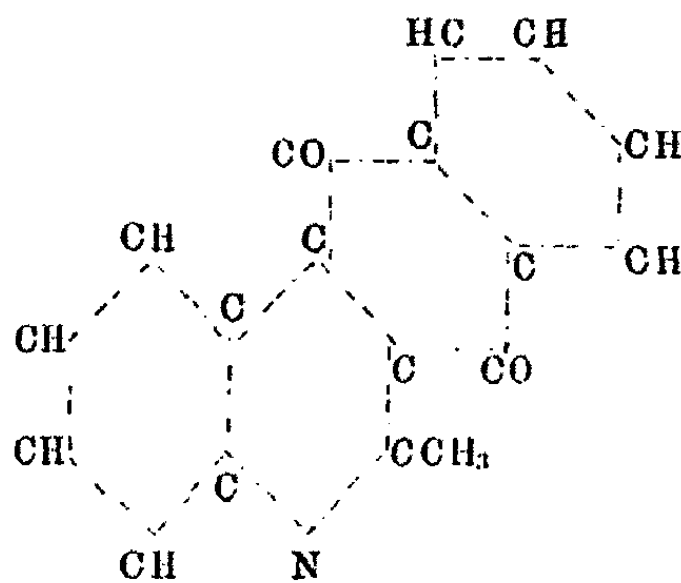
Geruch unserer Base mit dem des Chinaldins übereinstimmte, so war die Identität beider nicht unwahrscheinlich. Wir untersuchten daher die Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Chinaldin und erhielten dabei ein Produkt, welches in Schmelzpunkt, Löslichkeit und Färbevermögen, sowie in seiner Zusammensetzung als identisch mit Chinolingelb erkannt wurde. Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	79.12	79.11	79.05 pCt.
H	4.03	4.17	3.98 »

Die Reaktion zwischen äquivalenten Mengen Phtalsäureanhydrid und Chinaldin ist bei Gegenwart von etwas Chlorzink eine sehr glatte, die Ausbeute entspricht nahezu der theoretischen.

Hiermit ist also der Beweis erbracht, dass das Chinaldin einen Bestandtheil des Steinkohlentheers bildet. Bei der geringen Differenz der Siedepunkte von Chinolin und Chinaldin ist es nicht auffallend, dass die Anwesenheit des Chinaldins den früheren Untersuchern des Theerchinolins entgangen ist. Wir haben verschiedene Versuche gemacht, um die Trennung der beiden Basen auf eine einfachere Weise, als die oben beschriebene, zu bewirken, aber bis jetzt ohne Erfolg, da die Salze beider Basen sich in ihren Löslichkeitsverhältnissen sehr nahe stehen. Aus den Ausbeuten an Chinolingelb, welche wir aus verschiedenen Theerchinolinen des Handels erhielten, lässt sich aber schliessen, dass dieselben durchschnittlich 20—25 pCt. Chinaldin enthalten.

Hinsichtlich der Constitution des Chinolingelb halten wir es für wahrscheinlich, dass dasselbe aufzufassen ist als Chinaldin, in welchem zwei Wasserstoffatome des Pyridinkerns durch das zweiwerthige Radical Phtalyl ersetzt sind. Es würde ihm dann die Formel



zukommen.

Dass die Substitution im Pyridinkern stattfindet, ist deswegen wahrscheinlich, weil Pyridin selbst bei Einwirkung von Phtalsäure-

anhydrid eine dem Chinolingelb sehr ähnliche Verbindung liefert, über die wir später berichten werden. Wäre ferner das Chinolingelb ein im Benzolkern phtalylirtes Chinaldin, so würde es ein Derivat des Anthrachinons sein, und voraussichtlich die für Anthrachinon charakteristische Reaktion mit Zinkstaub und Natronlauge geben, wie das von Gräbe aus Alizarinblau erhaltene Anthrachinolinchinon. Diese Reaktion zeigt aber das Chinolingelb nicht.

Wir haben eine Anzahl von andern künstlich dargestellten methylylirten Chinolinen ebenfalls auf ihr Verhalten gegen Phtalsäureanhydrid geprüft und dabei gefunden, dass die nur im Benzolkern methylylirten Homologen des Chinolins, die nach Skraup's Methode aus Ortho- und Paratoluidin erhalten werden, ebenso wie das Chinolin selbst, ohne Einwirkung auf Phtalsäure sind.

Die im Benzolkern methylylirten Homologen des Chinaldins, welche man nach der Reaktion von Döbner und von Miller aus Toluidin, Xylidin u. s. w. darstellen kann, zeigen dagegen dieselbe Reaktionsfähigkeit wie das Chinaldin und liefern mit Phtalsäure ebenfalls gelbe Farbstoffe. Die ungleich grössere Reaktionsfähigkeit der chinaldinartigen Basen im Vergleich zu den im Pyridinkern nicht methylylirten Chinolinbasen zeigt sich übrigens auch andern sauerstoffhaltigen Körpern gegenüber. Mit Benzaldehyd und Chlorzink auf 200° erhitzt, liefert z. B. das Chinaldin eine farblose, schön krystallisirende Verbindung, während Chinolin unter gleichen Bedingungen unangegriffen bleibt. Die zwischen 250—300° siedenden Antheile der Chinolinbasen des Steinkohlentheers geben, wie wir uns überzeugt haben, mit Phtalsäureanhydrid nicht unbedeutliche Mengen von gelben Farbstoffen. Es ist daher wohl nicht unwahrscheinlich, dass unter diesen Basen Homologe des Chinaldins vorkommen, deren Isolirung vielleicht in derselben Weise gelingen wird, wie die des Chinaldins.

Es erübrigen uns noch einige Bemerkungen über den rothen Farbstoff, welchen der eine von uns schon vor längerer Zeit durch Einwirkung von Benzotrichlorid auf Theerchinolin erhalten hat (s. E. Jacobsen, Darstellung von Farbstoffen aus Benzotrichlorid und Chinolin- oder Pyridinbasen, diese Berichte XVI, 2646). In No. 5 dieser Berichte bemerkt O. Fischer, dass sorgfältig gereinigtes Theerchinolin diesen Farbstoff nicht mehr liefert. Diese Thatsache war uns schon lange bekannt, da Herr Prof. Hofmann, welcher sich seit längerer Zeit mit der Untersuchung dieses Farbstoffs beschäftigt, uns bereits im vorigen Jahr dieselbe mittheilte. Wir haben uns dann ebenfalls überzeugt, dass das durch zweimalige Behandlung mit Phtalsäure oder durch Erhitzen mit überschüssigem Benzaldehyd und $ZnCl_2$ von Chinaldin völlig befreite Theerchinolin kein Chinolinroth mehr liefert. Andererseits giebt das reine Chinaldin mit Benzotrichlorid auch keinen rothen Farbstoff, sondern eine farblose, krystalli-

sirende Verbindung. Da wir ausser Chinolin und Chinaldin keine weiteren Basen in dem bei 235—240° siedenden Theerchinolin nachzuweisen vermochten, so ergab sich der Schluss, dass zur Bildung des Chinolinroths die gleichzeitige Anwesenheit von Chinolin und Chinaldin erforderlich ist. In der That haben wir durch Behandeln eines Gemenges von künstlichem Chinolin und künstlichem Chinaldin mit Benzotrchlorid einen Farbstoff erhalten, der nach seinen Eigenschaften identisch mit dem aus Theerchinolin dargestellten Chinolinroth zu sein scheint. Aehnliche rothe Farbstoffe mit charakteristischer feuergelber Fluorescenz der Lösung erhält man auch, wenn man statt des Chinolins seine im Benzolkern substituirten Homologen mit Chinaldin und Benzotrchlorid erhitzt.¹⁾ Die Darstellung dieser Farbstoffe gelingt jedoch nur dann gut, wenn die betreffenden Basen im völlig reinen Zustande angewandt werden. Namentlich muss das künstliche Chinaldin, welchem gewisse Verunreinigungen hartnäckig anhaften, von diesen durch gründliche Reinigung, am besten durch Ueberführung in das chromsaure Salz, befreit werden, bevor es zur Bildung von Chinolinroth geeignet ist. Wir gehen auf diese Farbstoffe hier nicht weiter ein, weil Herr Prof. A. W. Hofmann die Resultate seiner Untersuchung voraussichtlich bald mittheilen wird.

Berlin, April 1883.

219. Lothar Meyer: Ueber Luftbäder.

(Eingegangen am 15. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die in den Laboratorien allgemein benutzten Luftbäder der verschiedensten Formen leiden fast ausnahmslos an den Fehlern, dass

- 1) ihre Temperatur oben und unten verschieden,
- 2) mit der Zeit veränderlich,
- 3) nur bis zu einer mässigen Höhe zu steigern ist, und
- 4) zur Unterhaltung einen unverhältnissmässig hohen Aufwand von Gas erfordert.

Diesen Uebelständen lässt sich durch einige kleine Kunstgriffe leicht abhelfen, die zwar nicht neu, noch auch unbekannt, jedoch durchaus nicht allgemein beachtet sind, weshalb ich glaube, keine Eulen nach Athen zu tragen, wenn ich sie mit einigen Worten den Fachgenossen empfehle.

Gleichförmigkeit der Temperatur im ganzen, selbst ziemlich grossen, Raume ist dadurch zu erzielen, dass man nie

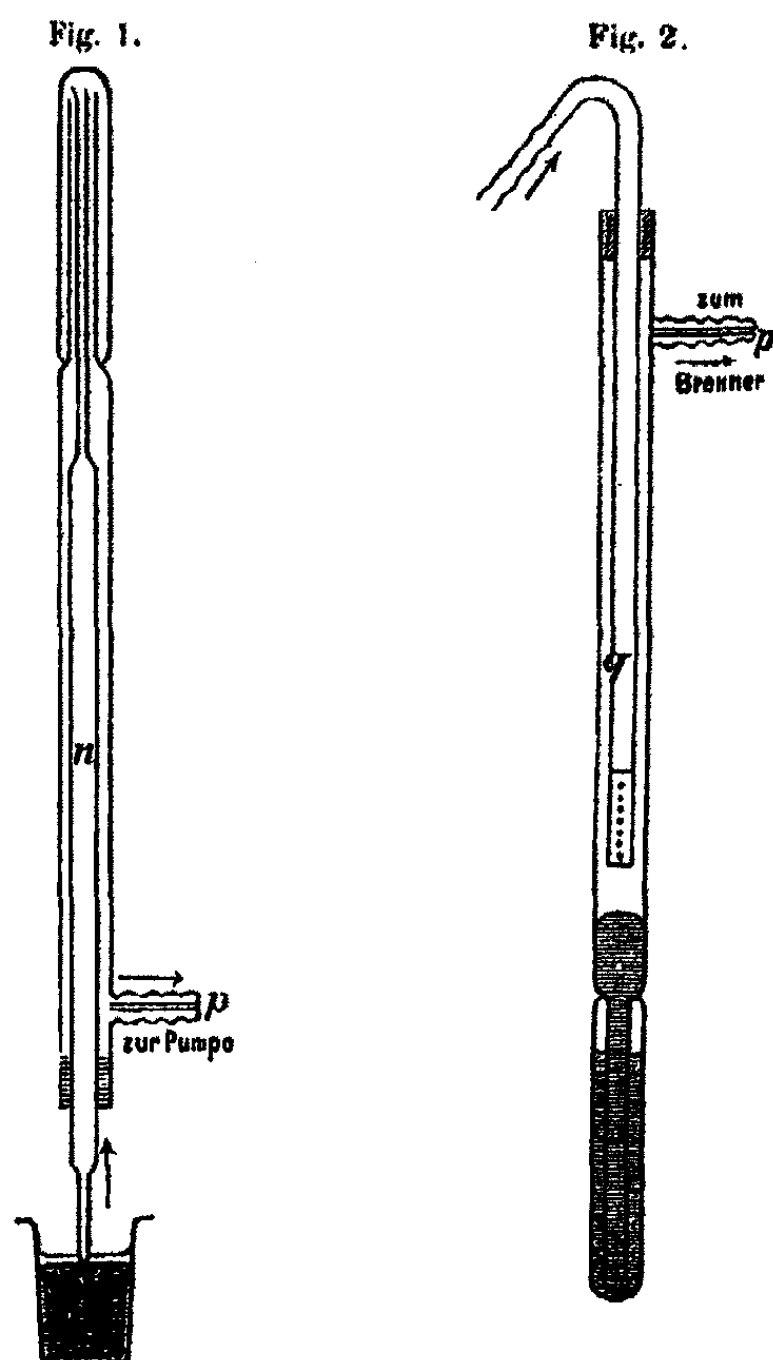
¹⁾ Auch reines Benzalchlorid liefert, wie wir gefunden haben, mit Chinolin und Chinaldin erhitzt einen ähnlichen Farbstoff.

von unten, sondern nur von der Seite und von oben erhitzt, auch die Flamme nirgendwo das Metall unmittelbar berühren lässt, sondern den zu erwärmenden Raum nur mit den mit möglichst wenig überschüssiger Luft gemischten heissen Verbrennungsprodukten der Flamme in der Art umgibt, dass diese in dreifacher Schicht, von aussen nach innen strömend, ihn ringsum einhüllen, und die äusserste, heisseste Schicht durch einen Mantel aus schlechten Wärmeleitern vor allzu grossen Verlusten geschützt wird.

Gleichförmigkeit in der Zeit lässt sich für Luft-, Wasser- und andere Bäder nach meiner Erfahrung am schärfsten durch einen nach dem von Andreae ¹⁾ empfohlenen Princip construirten Regulator erreichen, welcher in einem kleinen durch Quecksilber abgesperrten Luftraum eine kleine Quantität einer wenig unterhalb der nicht zu überschreitenden Temperatur siedenden Flüssigkeit enthält. Statt der von Andreae benutzten habe ich die bequemere Form des von Bunsen verbesserten Kemp'schen Regulators angewandt, den ich ganz aus Glas, nur das untere Ende des Zuleitungsrohres aus durchlöcherntem Platinblech, herstellen lasse. Um ihn zu füllen, ersetze ich das Zuleitungsrohr durch ein an beiden Enden ausgezogenes, bis in die Kammer des Regulators reichendes Glasrohr *n*, verbinde den Seitenansatz *p* mit der Wasserluftpumpe, kehre den Regulator um und tauche das Ende des ausgezogenen Rohres einen Augenblick in die einzubringende Flüssigkeit, dann in Quecksilber, bis die Kammer nahezu, aber noch nicht ganz gefüllt ist (s. Fig. 1). Alsdann wird der Apparat aufgerichtet, ein wenig Quecksilber nachgegossen und das Zuleitungsrohr *q* eingesetzt (s. Fig. 2). Beim Gebrauche wird letzteres zunächst in die Höhe gezogen und, sobald das Luftbad der gewünschten Temperatur nahe kommt, mit seinem unteren Ende bis in das Quecksilber eingeschoben, so dass die Gaszufuhr auf ein Minimum beschränkt wird. Durch vorsichtiges Schieben lässt sich leicht die Stellung finden, in welcher die Spannung des in der Kammer entwickelten Dampfes das Quecksilber gerade so weit empordrückt, dass bei der richtigen Temperatur die untere Oeffnung des Gaszuleitungsrohres eben gesperrt wird. Da das Luftbad sich sehr langsam abkühlt, aber rasch erwärmt, ist es zweckmässig, den Regulator zunächst auf eine etwas zu niedrige Temperatur einzustellen.

Zweckmässig lässt man sich eine grössere Zahl solcher Regulatoren blasen, beschickt sie mit Stoffen, deren Siedpunkte ungefähr 30° auseinander liegen, und hebt sie in einem passenden, dem für Probir-cylinder ähnlichen, Gestelle der Reihe nach geordnet zum Gebrauche auf. Geeignete Stoffe sind für Wasserbäder: Chloräthyl, Aether,

¹⁾ Wied. Ann. 1878, 4, 614.



Schwefelkohlenstoff, Gemische aus Aether und Alkohol, reiner Alkohol oder Benzol, ferner für Luftbäder: Wasser, Toluol, Xylol oder Amylalkohol, Camol oder Terpentinöl, Anilin oder Phenol, Naphtalin, Diphenyl oder Diphenylmethan, Diphenylamin und allenfalls noch Anthracen. Reinheit der Stoffe ist nicht erforderlich; die bei gewöhnlicher Temperatur starren sind sogar im unreinen Zustande bequemer, da sie niedriger schmelzen, und Stoffe von hohem Schmelzpunkte ungeeignet sind. Von starren Körpern darf man nur sehr wenig einbringen, da der Ueberschuss herausdestillirt und die Gasleitungsröhre verstopft. Für Temperaturen über dem Siedpunkte des Quecksilbers empfiehlt sich der v. Babo'sche Regulator ¹⁾.

Fig. 3—5 zeigt das von mir gewöhnlich benutzte, aus vier concentrischen Kupferblecheylindern zusammengesetzte Luftbad, zu verschiedenen Zwecken hergerichtet, Fig. 3 als Trockenkasten, Fig. 4 zur Destillation von Stoffen, die sich an der erhitzten Glaswand leicht

¹⁾ Diese Berichte XIII, 1221.

Fig. 3.

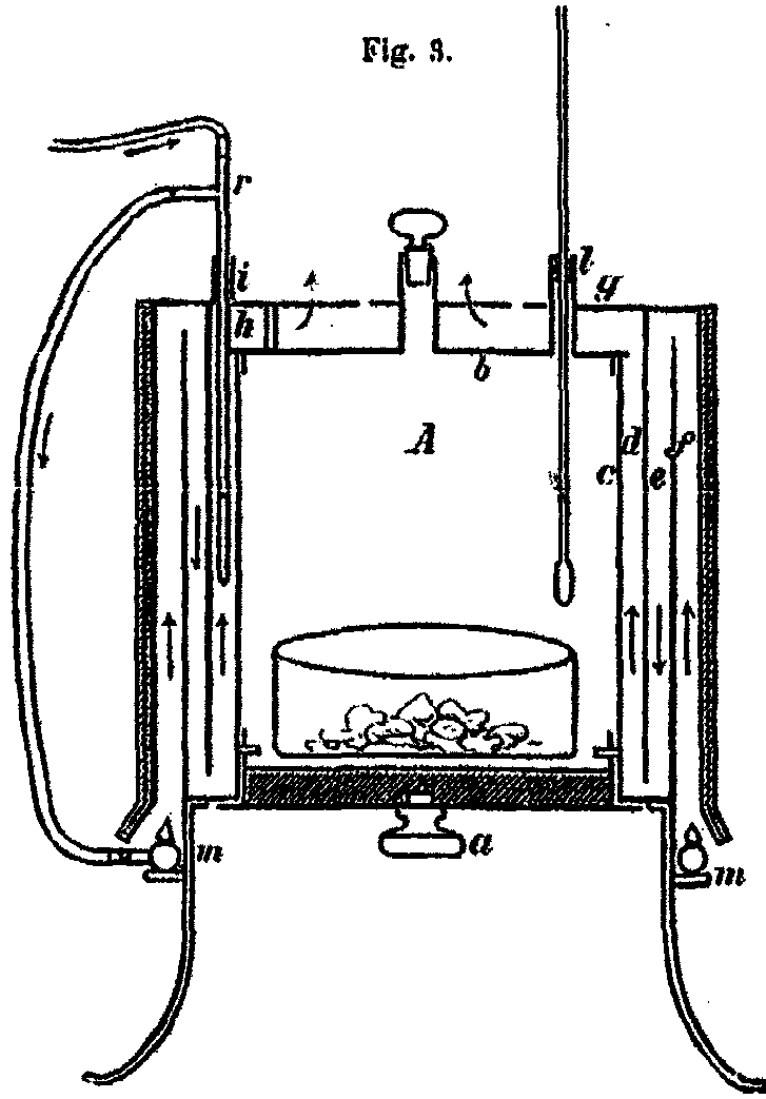
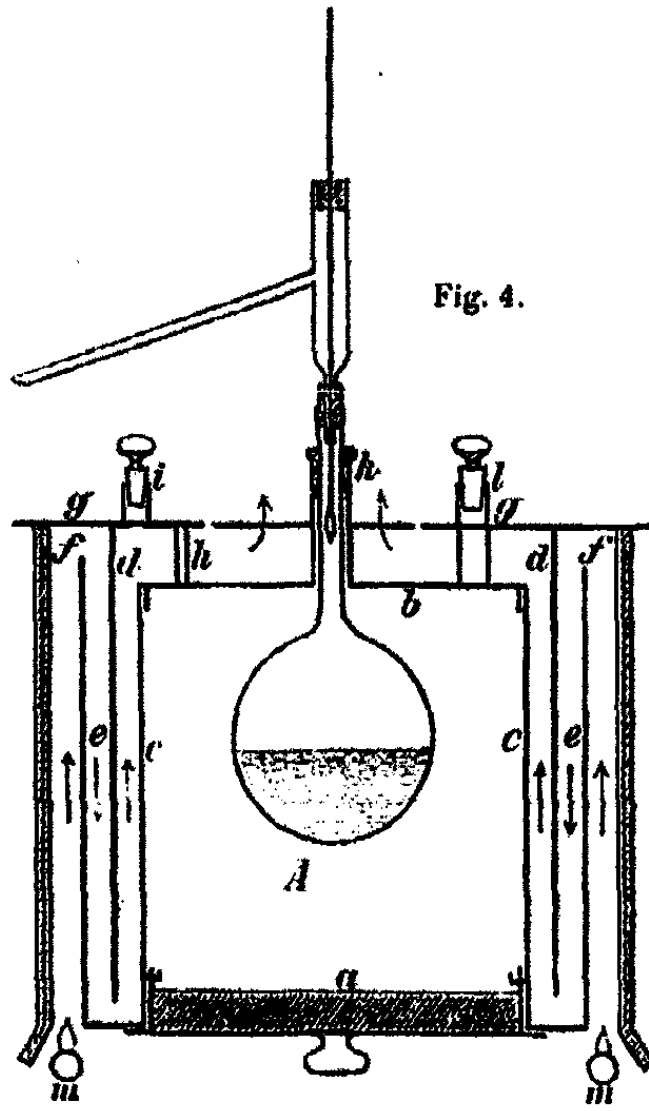


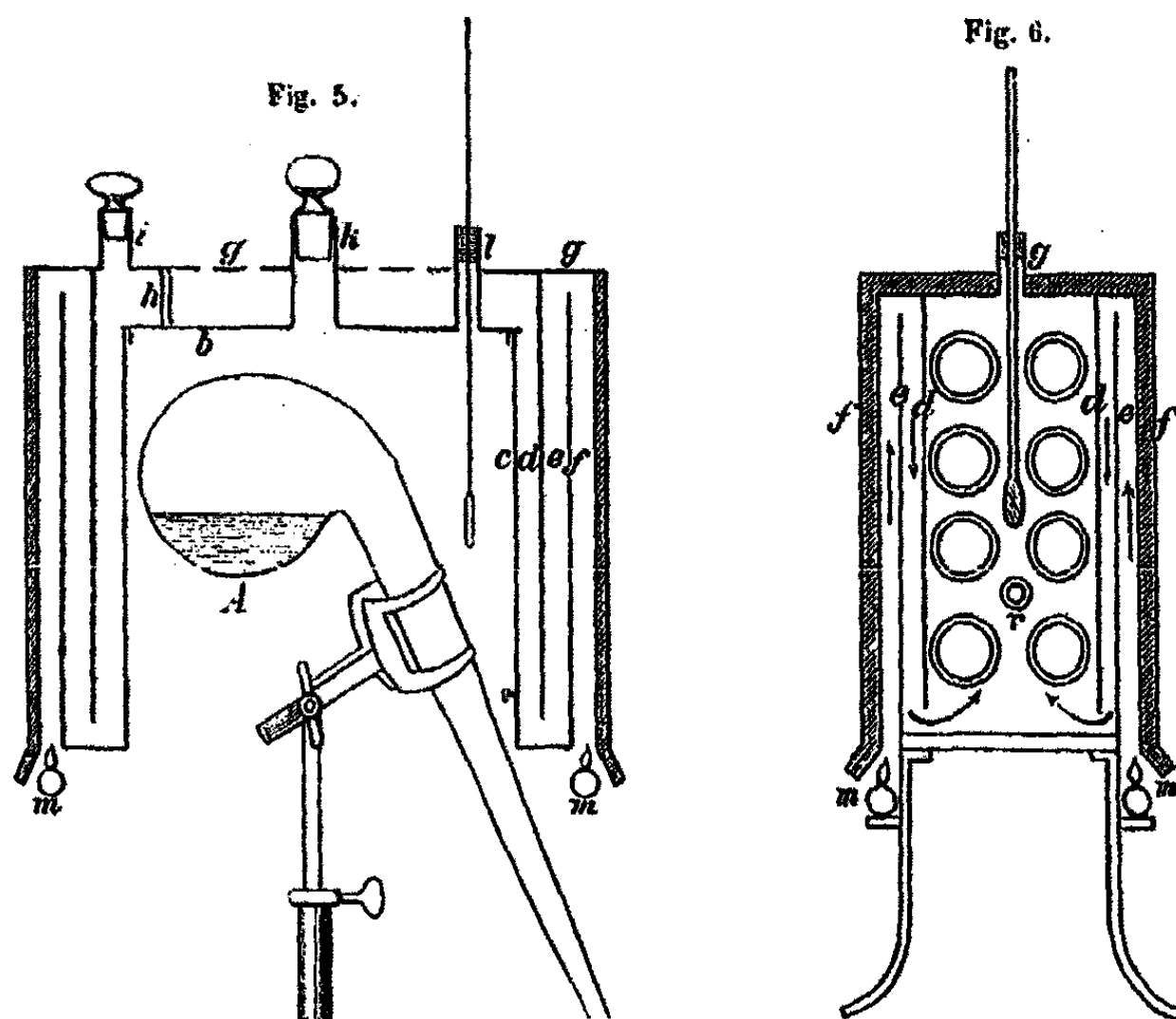
Fig. 4.



zersetzen, Fig. 5 zur trockenen Destillation von Stoffen, welche nicht über eine bestimmte Temperatur erhitzt werden sollen, wie z. B. Citronensäure für die Darstellung von Aconitsäure u. dergl.

Der innerste Cylinder umschliesst den zu erhitzenden Raum *A*, welcher unten durch den mit Bajonetverschluss einzusetzenden doppelten Boden *a*, oben durch den aufgesetzten doppelt tubulirten Deckel *b* verschlossen werden kann. Dieser Deckel *b* trägt drei Träger *h* (von denen einer gezeichnet), auf welchen der zweite Deckel *g* ruht, der den Tubus *i* für den Regulator *r* trägt, von zwei Löchern für die Tuben *k* und *l* von *b* und von in zwei concentrischen Kreisen stehenden kleinen Löchern für den Durchtritt der Heizgase durchsetzt wird. Mit diesem Deckel *g* sind die beiden Cylinder *d* und *f* fest verbunden, während *e* mit *c* unten zusammenhängt und mit ihm von drei Füßen getragen wird. Der Apparat lässt sich daher ganz zerlegen. Die Heizung geschieht durch den mit regulirbarem Luftzutritt versehenen, an den drei Füßen des Apparates befestigten weiten Messingring *mm*, in welchen in Abständen von 3 cm Löcher von 2—3 mm Durchmesser gebohrt sind. Die aus diesen hervortretenden Flämmchen brennen sehr ruhig und lassen sich vorzüglich reguliren. Mit dem Gasaufwand, welchen ein gewöhnlicher kleiner, für einen einzigen Bunsen'schen Brenner bestimmter Gashahn liefert, lässt sich der etwa 5 L haltende Raum *A* sehr leicht auf und sogar über 300° C. erhitzen, selbst wenn er unten offen bleibt. Um dies zu erreichen ist es aber wesentlich, dass die Zwischenräume zwischen den einzelnen Cylindern, durch welche die Flammengase circuliren, nicht weiter als etwa 10 mm sind, und dass der äusserste Cylinder *f* noch einen Schutzmantel aus einem schlechten Wärmeleiter erhält. Ich umgebe ihn entweder mit einem nicht dicht anliegenden Cylinder von Asbestpappe, so dass ein luftgefüllter Raum zwischen beiden bleibt, der oben natürlich abgeschlossen werden muss; oder ich lasse den Cylinder *f* doppelt machen und den Zwischenraum mit Kieselguhr oder Schlackenwolle ausfüllen. Beide Methoden haben sich gut bewährt. Nach demselben Princip ist auch das schon vor drei Jahren in diesen Berichten (XIII, 991) kurz erwähnte Luftbad construirt, in welchem ich die Dampfdichtebestimmungen nach Victor Meyer vornehmen lasse.

Zum Erhitzen von Röhren dient der Fig. 6 im Querschnitt abgebildete Ofen, dessen Einrichtung aus der Zeichnung leicht verständlich ist. Das wesentliche ist auch hier, dass die Kanäle, durch welche die warme Luft circulirt, sehr eng sind, kaum 1 cm weit. Die acht im Ofen liegenden Eisenrohre durchsetzen die kurzen Wände derselben. Letztere sind nicht doppelt, jedoch überdeckt mit je einer nach oben aufzuschlagenden Klappe aus Eisenblech, welche mit ihren Rändern der Wand möglichst nahe anliegt, von den offenen Enden der Rohre jedoch etwas absteht. Explodirt ein Glasrohr, so werden die Trümmer



desselben von der lose hängenden Klappe aufgefangen. Zwischen den Eisenrohren lässt sich ein Babo'scher Regulator *r*, Fig. 6, anbringen. Die Heizgase treten, nachdem sie diesen und das Thermometer umspült, durch Löcher im Deckel *g* aus. Letzterer bildet mit den Seitenwänden *ff* zusammen ein einziges Stück, das sich abheben lässt, so dass das Innere des Ofens vollkommen zugänglich ist. Dies ist für die Haltbarkeit wichtig, damit der Lack erneuert oder etwa gebildeter Rost leicht beseitigt werden kann.

Variationen der Form dieser Luftbäder für besondere Zwecke wird sich jeder leicht selbst ausdenken. Wichtig ist nur, dass die Heizgase stets in dreifacher Schicht den zu erwärmenden Raum umspülen, dass die heisseste aussen liegt und dass die Kanäle für möglichst wenig überschüssige Luft Raum geben. In den oben austretenden Gasen muss ein glimmender Spahn verlöschen. Um bei kleinen Flammen den unnöthigen Zug zu mindern, kann man auf den die Austrittsöffnungen enthaltenden Deckel ein Blech legen, in welches dieselben Oeffnungen gebohrt sind, und durch Verschiebung desselben die Oeffnungen mehr oder weniger verschliessen. Bei richtig gewählten Verhältnissen ist aber dies kaum erforderlich.

Von Mechaniker Edmund Bühler hier können Luftbäder der beschriebenen Formen bezogen werden.

Tübingen, 13. April 1883.

Referate.

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ueber die Bildungswärme der Glycolate von D. Tommasi
(*Compt. rend.* 96, 789). Horstmann.

Ueber die Bildungswärme der Glycolate von de Forcrand
(*Compt. rend.* 96, 838). De Forcrand verwahrt sich gegen die Behauptung von Tommasi, dass man die Bildungswärmen der von ersterem untersuchten Glycolate (vergl. *diese Berichte* XVI, 948) nach bekannten Gesetzmässigkeiten (vergl. *diese Berichte* XV, 2355) hätte *a priori* berechnen können, so genau als die der Calorimeter sie zu bestimmen gestattet. Horstmann.

Einwirkung des Schwefels auf die Oxyde von E. Filhol und Senderens (*Compt. rend.* 96, 839). Die Verfasser sind beschäftigt die Einwirkung des Schwefels auf Oxyde zu studiren mit Rücksicht auf den Wärmewerth der beobachteten Umsetzungen. Die gegenwärtige Notiz bezieht sich auf die Natriumverbindungen. Es wird berechnet, dass die Umsetzung von Natriumoxyd mit überschüssigem Schwefel, durch welche Polysulfid und Natriumthiosulfat entsteht, eine beträchtliche Wärmemenge entwickeln müsse, als die Umsetzung zwischen den festen Körpern vor sich ginge, aber nur eine entsprechend kleine Wärmemenge in verdünnt wässriger Lösung. Dem entsprechend vollzieht sich die Reaktion beim Zusammenreiben der trockenen Substanzen fast augenblicklich, während sie in wässriger Lösung um so langsamer vor sich geht, je schwächer die Concentration ist. Horstmann.

Die Frage über die Sättigungscapazität der Grundstoffe, insbesondere des Schwefels von C. W. Blomstrand (*Journ. pr. Chem.*, N. F. 27, 161—199). Wird eine Lösung von Platinchlorür mit 2 Theilen Aethylsulfid geschüttelt, so scheidet sich das Chlorid des Platosäthylsulfins, $\text{Pt}(\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$, aus. Das Chlorid, wie das Bromid und Jodid, sind in Wasser fast unlöslich, ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwieriger in Aether, leicht in Schwefelkohlenstoff

und Chloroform. Das Sulfat $\text{Pt}(\text{S}_2\text{C}_8\text{H}_{20})\text{SO}_4 + 7 \text{ aq.}$ ist in Wasser leicht löslich. Nitrat und Phosphat sind nicht krystallinisch. Das Nitrit ist krystallisirt und in Wasser schwer löslich. Die Haloïdsalze sind zum Theil unzersetzt flüchtig. Die freie Base ist in Wasser leicht löslich und ertheilt demselben alkalische Reaktion. Die Haloïdsalze addiren 1 Molekül Brom oder Chlor, indem das bivalente Platosum in das tetravalente Platinicum übergeführt wird. Wird das Chlorür, in Wasser suspendirt, mit noch 2 Molekülen Aethylsulfid behandelt, so entsteht zuerst eine schmierige Masse und nach 24stündigem Stehen eine wässrige Lösung, auf der Aethylsulfid oben auf schwimmt. Aus der wässrigen Lösung scheidet sich allmählich ein neues Chlorür in dünnen Tafeln aus, welches blassgelb ist und bei 106° schmilzt, während das zuerst erwähnte hochgelbe bei 81° schmelzende Prismen bildet. Verfasser nimmt an, dass zuerst die Verbindung $\text{Pt}\left\{\begin{array}{l} \text{SAe}_2 \cdot \text{SAe}_2 \cdot \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{array}\right.$ entsteht, zu welcher 2 Moleküle Schwefeläthyl hinzutreten und in der Weise wieder austreten, dass ein Chlorür von der Zusammensetzung $\text{Pt}\left\{\begin{array}{l} \text{SAe}_2 \cdot \text{Cl} \\ \text{SAe}_2 \cdot \text{Cl} \end{array}\right.$ übrig bleibt. Derselbe Verlauf der Reaktion wird für Peyrone und für Reiset's Platinammonverbindungen angenommen. Um seine Annahme zu beweisen, hat der Verfasser zu dem zuerst gebildeten Chlorür statt Aethylsulfid Methylsulfid und Propylsulfid hinzugefügt und nach dem Wiederaustritt von Alkylsulfiden Chlorüre erhalten mit verschiedenen Alkoholradikalen. — Amylsulfid und Methylsulfid bilden mit Platinchlorür Verbindungen von der Formel $\text{Pt}\left\{\begin{array}{l} \text{SR} \\ \text{SR} \end{array}\right.$, in denen der Schwefel nur zweiwerthig auftritt. Die oben mitgetheilten Verbindungen zeigen aber zur Genüge, dass der Schwefel vierwerthig ist. Wegen der Reflexionen über die Werthigkeit der Elemente überhaupt vergleiche das Original.

Schotten.

Ueber Chlorhydrat von E. Maumené (*Chem. News* 47, 145). Faraday's Chlorhydrat enthält nach dem Verfasser 12 Moleküle Wasser auf 1 Molekül Chlor. Erwärmt man das Chlorhydrat in geschlossener zweischenkliger Röhre, so bilden sich über dem flüssigen Chlor bisweilen stärker gefärbte Krystalle, welche 4 Moleküle Wasser besitzen. Beide Hydrate können sich nach gleichen Gewichten wieder zu einer neuen krystallinischen Verbindung vereinigen.

Schertel.

Darstellung von Schwefelwasserstoff mittelst Leuchtgas von J. Taylor (*Chem. News* 47, 145). Schwefelwasserstoffgas von genügender Reinheit wird gewonnen, wenn Leuchtgas, welches gewöhnlich 40—50 pCt. Wasserstoffgas enthält, in kochenden Schwefel, der sich in einer aufwärts gerichteten Retorte befindet, eingeleitet wird. Die Kohlenwasserstoffe bleiben unverändert.

Schertel.

Ueber das Verhalten von feuchtem Phosphor und Luft gegen Kohlenoxyd von Ira Remsen und E. H. Reiser (*Americ. Chem. Journ.* 4, 454—458). Leeds (*diese Berichte* XII, 1836) und Baumann (*diese Berichte* XIV, 2706) haben die Oxydation des Kohlenoxyds durch feuchten Phosphor und Luft beschrieben, und daraus die Entstehung von aktivem Sauerstoff gefolgert. Die Verfasser haben bei Wiederholung dieser Versuche den Apparat dergestalt angeordnet, dass alle Kautschukverbindungen vermieden und die Korkstöpsel durch eine Quecksilberschicht vor Berührung mit den Gasen geschützt waren. Bevor das Gasgemenge in Barytwasser eingeleitet wurde, wurde es mittelst Filtration durch frisch geglühten Asbest von etwa beigemengten Phosphorverbindungen befreit. Unter diesen Umständen konnte niemals das Auftreten von Kohlensäure beobachtet werden. Schertel.

Weisser Phosphor von Ira Remsen und E. H. Reiser (*Americ. Chem. Journ.* 4, 459). Wird Phosphor im Wasserstoffstrom in eine Vorlage destillirt, welche Wasser und zerstoßenes Eis enthält, so condensirt sich derselbe als schneeweisse auf dem Wasser schwimmende Schicht. Am besten gelingt die Darstellung, wenn die Destillation so verlangsamt wird, dass die Dämpfe beim Austritte aus dem etwas nach oben gerichteten und bis etwa in die Mitte der Vorlage reichenden Retortenhalse nicht mehr als Flüssigkeit heruntertropfen. Der weisse Phosphor ist leicht und plastisch; er schmilzt bei der gleichen Temperatur wie gewöhnlicher Phosphor und verwandelt sich dabei in diesen. In Schwefelkohlenstoff löst er sich leicht, gegen Licht ist er weniger empfindlich als gewöhnlicher Phosphor. Man hat sonach nicht eine neue allotropische Modifikation, sondern, wie die Verfasser selbst sagen, eine Erscheinungsform vor sich, welche zum gewöhnlichen Phosphor sich verhält wie Schwefelblumen zum Stängenschwefel. Schertel.

Ueber die Einwirkung verschiedener Kieselsäurearten auf Kalkwasser von E. Landrin (*Compt. rend.* 96, 841). Verfasser hat vor kurzer Zeit angegeben, dass die aus Alkalisilicat gefüllte und nach völligem Auswaschen in Säuren unlösliche Kieselsäure, welche er hydraulische Kieselsäure nennt, dem Kalkwasser allmählich Kalk entzieht. Er hat jetzt verschiedene Kieselsäurearten: die gelatinöse Kieselsäure, die lösliche Kieselsäure von Graham und die bei der Darstellung von Kieselflussssäure sich abscheidende Kieselsäure auf ihr Verhalten gegen Kalkwasser untersucht und gefunden, dass sämtliche Modifikationen nach und nach so viel Kalk aufnehmen, dass das Silicat $3\text{SiO}_2 \cdot 4\text{CaO}$ sich bildet. Eigenthümlich ist es, dass auch die lösliche Kieselsäure erst innerhalb mehrerer Tage aus dem Kalkwasser das Maximum an Kalk aufnimmt. Pinner.

Ueber das neutrale Aluminiumsulfat von P. Marguerite Dalacharlonny (*Compt. rend.* 96, 844). Verfasser hat nachgewiesen, dass das Aluminiumsulfat $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ nicht, wie in den Lehrbüchern angegeben ist, $18\text{H}_2\text{O}$, sondern $16\text{H}_2\text{O}$ enthält, dass es nicht hygroskopisch ist, sondern verwittert, und dass es in flachen, orthorhombischen Prismen krystallisirt. Dieselbe Zusammensetzung besitzt auch das natürlich vorkommende von Boussingault am Rio Saldana aufgefundene Aluminiumsulfat. Wenn dagegen das Aluminiumsulfat nicht rein ist, etwas Eisenoxydsulfat enthält, dann ist es hygroskopisch und enthält meist noch etwas mehr als $18\text{H}_2\text{O}$.

Pinner.

Untersuchungen über die krystallisirten Phosphate von Hautefeuille und Margottet (*Compt. rend.* 96, 849). Verfasser haben durch Auflösen der gefüllten Phosphate des Eisenoxyds, Chromoxyds und Uranoxyds in schmelzender Metaphosphorsäure, endlich des Aluminiumoxyds in schmelzender Metaphosphorsäure, der, um die Schmelztemperatur zu erniedrigen, etwas Silberphosphat hinzugesetzt worden war, die Metaphosphate dieser Metalloxyde in krystallisirtem Zustande gewonnen. Dieselben besitzen die Zusammensetzung $\text{R}^m(\text{PO}_3)_3$. Das Aluminiumsalz bildet durchsichtige, farblose, reguläre Krystalle (Combinationen von Würfel, Octaëder und Triakisoctaëder), die übrigen Salze sind orthorhombisch und zwar das Eisensalz blassgrüngelb, das Chromsalz gelblich grün und das Uransalz smaragdgrün. Alle vier Salze sind isomorph und krystallisiren in beliebigem Verhältniss zusammen. Wenn das Aluminium in solchen Gemischen vorherrscht, dann entstehen Prismen, an denen Tetraëderflächen sich befinden. Diese hemiedrischen Flächen verschwinden, wenn das Aluminium nur schwach vertreten ist. Immerhin aber besitzen, auch wenn das Aluminium vorherrscht, die Krystalle Eisenwirkung auf polarisirtes Licht.

Pinner.

Ueber die Darstellung von Ceroxyd von H. Debray (*Compt. rend.* 96, 828). Man rührt 500 g fein gepulverten Cerit mit 500 g Wasser zusammen, setzt unter starkem Umrühren 375 g concentrirte Schwefelsäure hinzu, dampft die heiss gewordene Masse bis zur Entwicklung von Schwefelsäuredämpfen ab, indem man durch ununterbrochenes Rühren ein Anbacken am Boden des Porzellantiegels verhindert, und schüttet die erkaltete Masse allmählich in 5—6 L Eiswasser. In die von der Kieselsäure abfiltrirte Lösung leitet man Schwefelwasserstoff, um Kupfer, Wismuth, Molybdän u. s. w. zu entfernen und fällt aus dem Filtrat die Cermetalle durch concentrirte Oxalsäurelösung. Die gefällten Oxalate werden alsdann durch heisse Salpetersäure in die Nitate übergeführt, diese mit 8—10 Theilen Salpeter im Porzellantiegel zusammengeschmolzen und mehrere Stunden lang, so lange salpetrige Dämpfe sich entwickeln, bei $300\text{—}350^\circ$ im

geschmolzenen Zustände erhalten. Dadurch wird das Cernitrat zersetzt, während die Nitrate von Didym und Lanthan kaum verändert werden. Die erkaltete Masse wird in Wasser gelöst und mit schwacher Salpetersäure gewaschen, um etwa entstandenes basisches Didymnitrat zu lösen. Zur völligen Reinigung wird das Ceroyd wieder in Nitrat übergeführt, indem man es mit Schwefelsäure, die mit ihrem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, behandelt, in Wasser aufnimmt, durch schwellige Säure das Ceroydsulfat in Ceroydulsulfat verwandelt, mit Oxalsäure füllt und das Oxalat mit Salpetersäure behandelt. Das so gewonnene Nitrat wird nun mit 8—10 Theilen Salpeter geschmolzen und die erkaltete Masse in Wasser gelöst und mit Wasser gewaschen. Das jetzt zurückbleibende Ceroyd ist rein. Die erste Lösung, welche die Nitrate von Lanthan und Didym neben vielem Salpeter enthält, wird verdampft und bei 350° geschmolzen, um die letzten Spuren von Cersalz zu zersetzen, so dass nach dem Erkalten und Lösen in Wasser ein vollkommen cerfreies Gemisch von Lanthan- und Didym-salz resultirt.

Pinner.

Das Molekulargewicht des basischen Eisensulfates von Spencer Umfreville Pickering (*Chem. Soc.* 1883, 125—185). Um zu entscheiden, ob dem basischen Eisenoxyde die Formel $2\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{SO}_3$ oder $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3, 5\text{Fe}_2\text{O}_3$ (siehe *diese Berichte* XIV, 511) zukomme, untersuchte der Verfasser die Hydrate des basischen Salzes, welche sich bei gewöhnlicher Temperatur durch Wasseraufnahme aus feuchter Luft sowie durch Verweilen der Hydrate in trockenem Luftstrom bei Temperaturen bis 100° bilden, wobei er von der Voraussetzung ausging, dass nur Verbindungen nach constanten Verhältnissen entstehen. (Siehe C. E. Cross, *Jahresber.* 1879, 179.) Es wurden 14 verschiedene Hydrate erhalten, von welchen nur 4 durch die einfachere Formel $2\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{SO}_3, x\text{H}_2\text{O}$ ausgedrückt werden können, während die 10 übrigen zur Annahme der Formel $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3, 5\text{Fe}_2\text{O}_3, y\text{H}_2\text{O}$ nöthigen. Verfasser hält somit die durch letztere Formel angegebene Molekulargröße für erwiesen. Das niedrigste der Hydrate war $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3, 5\text{Fe}_2\text{O}_3, 8\text{H}_2\text{O}$ — bei 100° noch beständig — das höchste $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3, 5\text{Fe}_2\text{O}_3, 40\text{H}_2\text{O}$.

Schertel.

Mittheilungen über Eisenoxydulhydrat und sein Verhalten gegen Schwefelwasserstoff von Lewes T. Wright (*Chem. Soc.* 1883, 156—163). Bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf das Hydrat $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ entsteht sowohl Einfachschwefeleisen und Schwefel als auch das Sulfid Fe_2S_3 ; letzteres in drei bis fünffacher Menge des ersteren, wie sich aus der Menge des durch Oxydation freiwerdenden Schwefels ergibt.

Schertel.

Ueber die Darstellung gebromter Apatite und Wagnerite von A. Ditte (*Compt. rend.* 96, 846). In Fortsetzung seiner Unter-

suchungen über die Darstellung gebromter Apatite u. s. w. durch Zusammenschmelzen von phosphorsaurem Kalk mit Bromalkalien hat Verfasser jetzt den Kalkverbindungen entsprechende Baryum-, Strontium- u. s. w. Verbindungen gewonnen. Als Bromid benutzt er Bromammonium. Die Schmelztemperatur muss möglichst niedrig gehalten werden, die Operation darf nicht zu lange dauern und dabei die Luft möglichst wenig Zutritt haben. Meist entstehen Gemische von Wagnerit und Apatit. Letzterer kann leicht rein erhalten werden, wenn dem Bromammonium Bromnatrium hinzugesetzt wird.

Der Baryumapatit, $\text{BaBr}_2 \cdot 3[\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2]$, bildet glänzende hexagonale Prismen, die in verdünnten Säuren leicht löslich sind, der Strontiumapatit, $\text{SrBr}_2 \cdot 3\text{Sr}_3\text{P}_2\text{O}_8$, stark lichtbrechende, sehr glänzende Prismen, der Manganapatit, $\text{MnBr}_2 \cdot 3\text{Mn}_3\text{P}_2\text{O}_8$, zu Bündeln vereinigte glänzende Prismen, die in Folge oberflächlicher Oxydation stets etwas bräunlich gefärbt sind, der Bleiapatit, $\text{PbBr}_2 \cdot 3\text{Pb}_3\text{P}_2\text{O}_8$, durch Zusammenschmelzen von Bleibromid, Bleiphosphat und Bromnatrium zu erhalten, kurze, gelbliche, hexagonale Prismen.

Wird das Metallphosphat durch das Arseniat ersetzt, so erhält man die entsprechenden arsenhaltigen Apatite.

Der Baryumapatit, $\text{BaBr}_2 \cdot 3\text{Ba}_3\text{As}_2\text{O}_8$, bildet lange, feine, durchsichtige Nadeln, der Strontiumapatit, $\text{SrBr}_2 \cdot 3\text{Sr}_3\text{As}_2\text{O}_8$, stark lichtbrechende und sehr glänzende Prismen, der Manganapatit, $\text{MnBr}_2 \cdot 3\text{Mn}_3\text{As}_2\text{O}_8$, braunröthliche Krystalle, der Bleiapatit, $\text{PbBr}_2 \cdot 3\text{Pb}_3\text{As}_2\text{O}_8$, ein hellgelbes Pulver.

Ferner sind folgende vanadinhaltige Apatite auf demselben Wege dargestellt worden. Baryumapatit, $\text{BaBr}_2 \cdot 3\text{Ba}_3\text{V}_2\text{O}_8$, etwas graugefärbte, durchsichtige, hexagonale Blätter, die durch verdünnte Salpetersäure erst sich roth färben und dann sich lösen. Gleiches Aussehen und Verhalten besitzt Strontiumapatit, $\text{SrBr}_2 \cdot 3\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_8$. Der Bleiapatit, $\text{PbBr}_2 \cdot 3\text{Pb}_3\text{V}_2\text{O}_8$, bildet glänzende, goldgelbe, durchsichtige Blättchen.

Bromarsenmanganwagnerit, $\text{MnBr}_2 \cdot \text{Mn}_3\text{As}_2\text{O}_8$, entsteht beim Zusammenschmelzen von arsensaurem Ammonium mit einem grossen Ueberschuss von Manganbromid und bildet gestreifte Prismen oder lange, durchsichtige Nadeln, die stets braunröthlich gefärbt sind. Aus Brommagnesium konnten keine entsprechenden Verbindungen gewonnen werden.

Pinner.

Organische Chemie.

Vorkommen kohlenstoffreicher freier Fettsäuren in pflanzlichen Fetten von E. Schmidt und H. Römer (*Arch. Pharm.* 21, 34—39). Die Verfasser haben in dem Fett der Cackelskörner (*Semen Cocculi*) etwa 40 pCt. freie Fettsäuren gefunden, welche zumeist aus Stearinsäure bestanden. Ein unter dem Namen Menispermin im Handel bezogener Körper erwies sich gleichfalls als Stearinsäure. Aus dem Muskatöl konnten ebenfalls 3—4 pCt. freie Fettsäuren, der Hauptmenge nach Weinsteinsäure und Stearinsäure abgeschieden werden. Das Fett, welches durch Pressen aus den Lorbeeren gewonnen wird, enthielt wenig freie Fettsäuren. Dagegen konnten aus getrockneten Lorbeeren durch Ausziehen mit Alkohol neben Neutralfett 2—3 pCt. freie Fettsäure, zumeist allem Anschein nach Palmitinsäure, erhalten werden.

Mylius.

Beiträge zur Kenntniss der Aethylenäther der Nitrophenole und der Oxybenzoesäuren von E. Wagner (*Journ. pr. Chem.* N. F. 27, 199—230). Die durch Digestion der Natronsalze der Nitrophenole mit Aethylenbromid im geschlossenen Rohr oder am Rückflusskühler gewonnenen Aethylendinitrophenyläther sind unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, schwer löslich in Benzol. Sie krystallisiren in kleinen, gelblich weissen, dicken Prismen. Der Schmelzpunkt der Orthoverbindung liegt bei 163°, der Metaverbindung bei 139°, der Paraverbindung bei 143°. Der aus der Orthonitroverbindung mittelst Zinn und Salzsäure dargestellte Aethylendiorthoamidophenyläther krystallisirt aus heissem Alkohol oder Wasser, in, meist etwas gefärbten, Täfelchen oder Blättchen, Schmp. 128°. Die Base ist zweisäurig, die Salze krystallisiren gut, oxydiren sich aber leicht an der Luft. Die Diacetylbase, Schmp. 226°, ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich; sie löst sich in heissem Cumol und Anilin und fällt beim Erkalten in grauen Nadelchen aus. Bei der Destillation geht ein Theil unzersetzt über. Unter den übrigen Destillationsprodukten konnte die ursprüngliche Base nachgewiesen werden. Eine Monoacetylverbindung wurde trotz vieler Bemühungen nicht erhalten. Der Aethylendiparaamidophenyläther, Schmelzpunkt 168—172°, färbt sich mit Eisenchlorid kirschroth, mit chromsaurem Kali und wenig Salzsäure schön blauviolett. Mehr Salzsäure bewirkt tiefblaue Färbung. Dieselben Farbenreaktionen giebt eine salzsaure Lösung von rothem Blutlaugensalz, während Chlorkalk mehr blaue Farbentöne hervorruft. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Base mit blauer Farbe. Bei der Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure entsteht Chinon. Die Salze krystallisiren, verfärben sich aber auch an der Luft. Der Aethylendimetamidophenyl-

äther krystallisirt aus heissem Alkohol in Prismen, die bei 135° schmelzen. Mit Diazobenzol liefert er Spuren eines dem Chrysoïdin ähnlichen Farbstoffs. Durch tagelange Digestion von Bromäthylen-*o*-nitrophenyläther (*diese Berichte* XIV, 2275) mit Kaliumsalicylsäureester in alkoholischer Lösung bei 130° im geschlossenen Rohr bildet sich Bromkalium und der Körper $C_2H_4 \left\{ \begin{array}{l} O \cdot C_6H_4NO_2 \\ O C_6H_4CO_2C_2H_5 \end{array} \right.$. Derselbe bildet,

nach Möglichkeit gereinigt, gelbliche, mikroskopische Nadeln, die bei etwa 100° schmelzen, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform. Die aus dem Aether durch tagelanges Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Rohr auf 130° abgespaltene Säure krystallisirt aus heissem Wasser oder Alkohol in Nadeln, Schmp. 142–148°. Die zugehörige Amidosäure bildet dicke, farblose, schnell dunkelnde Prismen, Schmp. 110°. Eine der oben

genannten Nitrosäure isomere Verbindung, $C_2H_4 \left\{ \begin{array}{l} O \cdot C_6H_4NO_2 \\ O (C_6H_4OH \cdot CO) \end{array} \right.$

entsteht in derselben Reaktion, wie der Nitroäther, und bleibt als krümlige Masse bei dem Bromkalium. Durch Waschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol wird dieser Salicyloäthylen-*o*-nitrophenyläther in glänzenden Blättchen erhalten, Schmp. 106°. Zinnchlorürlösung zerlegt ihn in Salicylsäure und Oxäthylen-*o*-amidophenyläther (*diese Berichte* XIV, 2275). Auch kochende Natronlauge und Salzsäure im Rohr spaltet Salicylsäure ab. Der Körper ist dadurch entstanden, dass ein Theil des Kaliumsalicylsäureesters während der Reaktion in Kaliumsalicylat übergegangen ist. Dieser Uebergang erfolgt bei der Salicylsäure leicht und auch schon beim Aufbewahren einer alkoholischen Lösung in gut verschlossenem Gefäss. Das Kaliumsalz des *p*-Oxybenzoësäureesters ist viel beständiger. Wird Kaliumsalicylsäureester mit Bromäthylenparanitrophenyläther behandelt, so bildet sich Aethylenparanitrophenylsalicylsäureester, Schmp. 81°, und der in Alkohol schwieriger lösliche Salicyloäthylenparanitrophenyläther, Schmp. 131°, der oben beschriebenen isomeren Verbindungen. Bei der Digestion des Kaliumsalzes des Paroxybenzoësäureesters mit Bromäthylen-*o*-nitrophenyläther entsteht nur der bei 103° schmelzende Ester, aus dem durch Salzsäure die Aethylen-*o*-nitrophenolparoxybenzoësäure abgeschieden wird. Die Säure bildet weisse, verfilzte Nadeln, die bei 206° schmelzen. Die zugehörige Amidosäure, Schmp. 185°, oxydirt sich leicht an der Luft, so lange sie nicht trocken ist. Die isomeren Verbindungen aus Aethylenparanitrophenyläther und Paroxybenzoësäure sind gleichfalls dargestellt worden; doch ist die Amidosäure so zersetzlich, dass sie nicht isolirt werden konnte. Aus Bromäthylenphenyläther und Kalium-*p*-oxybenzoësäureester sind die analogen Verbindungen dargestellt worden. Der Aethylenphenol-*p*-oxyben-

zoesäureester krystallisirt aus Alkohol in, bei 81° schmelzenden Blättchen, die Säure in langen, flachen Nadeln vom Schmelzpunkt 196°.

Schotten.

Ueber Mononitrosoresorcin von A. Fèvre (*Compt. rend.* 96, 790). Durch Einwirkung von Amylnitrit auf Mononatriumresorcin in der Kälte entsteht die Nitrosoverbindung des Resorcins, welche durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und aus schwachem Alkohol umkrystallisirt, in goldgelben Nadeln von der Zusammensetzung $C_6H_3(NO)(OH)_2 + H_2O$ krystallisirt, bei 112° sich bräunt und bei ca. 148°, ohne zu schmelzen, völlig schwarz wird. Es ist sehr leicht in Alkohol und Aceton, weniger in Wasser, Chloroform, Aether, nicht in Benzol und Schwefelkohlenstoff löslich. Mit Eisenoxydsalzen und Eisenfeile giebt seine neutrale Lösung intensive Grünfärbung, durch concentrirte Schwefelsäure und Salzsäure wird es in der Kälte nicht verändert, durch Salpetersäure in Trinitrosoresorcin übergeführt. Seine Salze sind wenig charakteristisch. Durch Zinnchlorür wird es zu Amidoresorcin reducirt, welches mit dem von Weselsky beschriebenen Paramidoresorcin identisch zu sein scheint. Gasförmige salpetrige Säure in seine ätherische Lösung geleitet, verwandelt es in dasselbe Dinitrosoresorcin (Schmp. 142.5°), welches Benedickt und von Hübl mittelst salpetriger Säure aus dem Dinitrosoresorcin gewonnen haben. Bromwasser führt es in Dibrommonitrosoresorcin, $C_6HBr_2NO(OH)_2 + 2H_2O$, über, welches aus schwachem Weingeist in breiten, glänzenden, gelben Nadeln krystallisirt, bei etwa 138°, ohne zu schmelzen, sich zersetzt, leicht in Alkohol und Aceton löslich ist und durch concentrirte Salpetersäure in Monobromdinitrosoresorcin, $C_6HBr(NO_2)_2(OH)_2$, verwandelt wird. Letzteres krystallisirt aus heissem Alkohol in glänzenden, orange gelben Nadeln, schmilzt bei 193°, ist fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in heissem Alkohol, löslich in Aceton, giebt mit den Alkalien und mit Baryt schöne Salze, die meist dichroitisch sind und liefert ein in durchsichtigen, gelben Prismen krystallisirendes, bei 135° schmelzendes Acetylderivat.

Das Nitrosoresorcin giebt mit allen Phenolen Farbenreaktionen. Mit Resorcin und Schwefelsäure liefert es das Diazoresorufin von Weselsky, $C_{36}H_{18}N_4O_9$, welches nach dieser Methode fabrikmässig dargestellt wird. Ebenso giebt das Nitrosoresorcin mit aromatischen Aminen gefärbte Produkte, so mit Dimethylanilin ein violettes Produkt, mit Anilinacetat in weingeistiger Lösung ein aus Chloroform in stark glänzenden, stahlblauen, kleinen Nadeln krystallisirende Verbindung, $C_{18}H_{14}N_2O_2$, welche in Alkalien und verdünnten Säuren unlöslich ist, aber in concentrirter Salzsäure und Salpetersäure mit blauer, in Schwefelsäure mit grüner Farbe sich löst.

Plauer.

Untersuchungen über die Indulingruppe von O. N. Witt und E. Thomas (*Chem. soc.* 1883, I. 112—119). Wird im Gemisch von 2 Theilen Diazoamidobenzol, 1 Theil Anilinchlorhydrat und 4 Theile Anilin bei mässiger Temperatur 24 Stunden stehen gelassen, so bildet sich das bei 125° schmelzende, Amidoazobenzol. (Das Chlorhydrat wird durch Waschen mit Salzsäure von Anilin befreit, die mittelst Ammoniak in Freiheit gesetzte Base aus Benzol umkrystallisirt.) Wird das Gemisch aber weitere 24 Stunden auf etwa 100° erwärmt, so scheidet sich ein Körper von der Formel $C_{36}H_{29}N_3$ aus. Derselbe ist identisch mit dem von Witt (*diese Berichte* X, 1311) beschriebenen Zersetzungsprodukt des Diphenylnitrosamins und mit dem Azophenin von Kimich (*diese Berichte* VIII, 1028) trotz der von letzterem angegebenen falschen Formel. Das Azophenin krystallisirt nach dem Waschen mit Wasser und Spiritus aus heissem Anilin in granatrothen Blättchen (Schmp. 236°). Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe, welche beim Erhitzen auf 300° in himmelblau übergeht. Die Lösung nimmt auf Zusatz von Wasser eine carmoisinrothe Fluorescenz an. Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure liefert es u. a. Anilin und *p*-Phenylendiamin. Wenn das Gemisch nach der Bildung des Azophenins weiter, bis auf 130°, erhitzt wird, so fällt beim Erkalten der Schmelze das salzsaure Indulin 3 B. $C_{30}H_{23}N_3 \cdot HCl$, krystallinisch aus. Es wird durch Waschen mit heissem Wasser und Spiritus und Umkrystallisiren aus Anilin oder alkoholischer Salzsäure in glänzenden, braunen Blättchen erhalten. Die freie Base setzt sich beim Verdunsten alkoholischer Lösungen in dunkelgefärbten, warzigen Krystallen ab. Die Sulfosäure dieses Indulins 3 B färbt Seide und Wolle blau; Baumwolle nimmt den Farbstoff fast nicht an. Die Mutterlaugen des Indulins 3 B enthalten das Indulin B, dessen Sulfosäure Seide und Wolle röthlich-blau färbt. Werden 100 Theile Diazoamidobenzol, 130 Theile Anilinchlorhydrat und 300 Theile Anilin 5 Stunden auf 110° erhitzt und nach Zusatz von weiteren 65 Theilen Anilinchlorhydrat 24 Stunden auf 165—170°, so bildet sich das in glänzenden grünen Krystallen ausfallende Chlorhydrat des Indulins 6 B, $C_{36}H_{27}N_3 \cdot HCl$. Die freie Base krystallisirt aus Anilin in grünen, metallisch glänzenden Nadeln. Die Sulfosäure ist ein werthvoller blauer Farbstoff. Amidoazonaphtol bildet ebenfalls mit Anilin blaue Farbstoffe; wird aber das Anilin durch Toluidin oder Naphtylamin ersetzt, so ist die Reaction eine ganz andere, indem rothe Farbstoffe entstehen.

Schotten.

Ueber einige Derivate des Fluorens, $C_{13}H_{10}$, von W. R. Hodgkinson und F. E. Matthews (*Chem. soc.* 1883, I. 163—172). In dem bei 300—310° siedenden Fluoren des Steinkohlentheers sind verschiedene Isomere enthalten, die bei 113 resp. 124 und 118°

schmelzen. Das bei 113° schmelzende *o*-Diphenylmethan wurde durch fünf- bis sechsmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol, Destilliren über Pottasche und wiederholtes Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt. Dieses Fluoren giebt bei der Oxydation mit chromsaurem Kali nur Diphenylketon, keine Spur von Chinon. Die Fluorescenz, die das unreine Produkt zeigt, ist fast vollständig verschwunden. In einer Lösung von Chloroform mit Brom behandelt, bildet es das bei 165° schmelzende α -Dibromfluoren, $C_{13}H_8Br_2$, das sich aus heissem Alkohol oder Eisessig umkrystallisiren lässt. Das Monobromfluoren, $C_{13}H_9Br$, Schmp. 102°, wird durch vorsichtigen Zusatz der berechneten Menge Brom erhalten und lässt sich durch häufiges Umkrystallisiren frei von dem Dibromfluoren gewinnen. Das Dibromid liefert bei der Oxydation mit Bromsäure in essigsaurer Lösung das Dibromdiphenylketon, $C_{13}H_6Br_2O$, Schmp. 198°; das Monobromid geht bei der gleichen Behandlung in Monobromdiphenylketon, Schmp. 104°, über. In einer Lösung von Chloroform mit Chlorschwefelsäure behandelt, liefert das Fluoren zwei isomere Sulfosäuren. Beim Schmelzen derselben mit Kalihydrat entstehen zwei isomere Phenole von der Formel $C_{12}H_{10}O_3$. Dieselben lassen sich mit Wasserdampf destilliren und aus heissem Wasser umkrystallisiren. Das in grösserer Menge gebildete Phenol, Schmp. 205°, krystallisirt aus, wenn die Lösung auf 30—35° abgekühlt ist; das bei 180° schmelzende fällt erst bei weiterem Abkühlen aus. Die wässrigen Lösungen färben sich nicht durch Eisenchlorid. Beim Schmelzen von Fluoren mit Kalihydrat entsteht ein Dioxydiphenyl, $C_{12}H_{10}O_2$, Schmp. 98°, welches beim Destilliren über Zinkstaub in Diphenyl übergeht. Eine Lösung des Dioxydiphenyls wird von Eisenchlorid gefärbt. Wird eine Lösung von Fluoren in Chloroform mit Chlor behandelt, so bildet sich das unzersetzt flüchtige, bei 128° schmelzende, Dichlorfluoren. Bei erschöpfender Behandlung mit Chlor entsteht das Chlorid $C_{13}H_3Cl_7$. Ein anderes Chlorid entsteht beim Einleiten von Chlor in siedendes Fluoren. Die Chloride wie die Bromide werden von alkoholischem und von schmelzendem Kalihydrat heftig angegriffen. Die Umsetzungsprodukte sind zur Zeit noch nicht genau untersucht. Das Dibromfluoren geht, in Chloroformlösung mit der berechneten Menge Chlorschwefelsäure versetzt, in eine krystallisirte, bei 142° schmelzende Dibromsulfosäure über. Schotten.

Ueber die Zusammensetzung des Cacaoöles von M. C. Traub (*Arch. Pharm.* 21, 19). Zur Prüfung der von Krafft mitgetheilten Beobachtung des Vorkommens einer neuen Fettsäure (Theobromosäure) im Cacaoöl (*diese Berichte* X, 2243) hat der Verfasser aus der Seife des Cacaoöls durch fraktionirte Fällung mittelst Magnesiumacetats die zuerst fallende Säure isolirt. Dieselbe hatte die Eigen-

schaften und die Zusammensetzung der Arachinsäure, nicht die einer Theobromosäure. Auch die von Krafft erwähnte, bei 57° schmelzende, der Laurinsäure isomere Säure konnte nicht aufgefunden werden, als die Säuren des Cacaoöles bei 100 mm Druck der fraktionirten Destillation unterworfen wurden.

Mylius.

Physiologische Chemie.

Bestimmung der Extraktivstoffe und des Reduktionsvermögens des Harns von Etard und Ch. Richet (*Compt. rend.* 96, 855). Verfasser schlagen vor, statt der gebräuchlichen gasanalytischen Harnstoffbestimmungen die Harnuntersuchungen in der Weise auszuführen, dass man das Reduktionsvermögen des Harns dem Brom gegenüber in saurer und in alkalischer Lösung feststellt. Da Brom in saurem Harn nur Harnsäure und die sogen. Extraktivstoffe oxydirt, in alkalischer Lösung dagegen sämtliche darin enthaltenen organischen Stoffe, während die gasanalytische Methode nur gestattet, den nur etwa 75 Procent von den organischen Substanzen betragenden Harnstoff zu bestimmen, so glaubt Verfasser in seinem Verfahren eine bessere Methode zur Erkennung der Desassimilation im Organismus zu besitzen. Der Harn wird erst mit Bromwasser, welches durch Zinnchlorür titriert ist, und dann mit Bromnatron versetzt und der Ueberschuss durch Zinnchlorür zurücktitriert.

Pinner.

Ueber die Formveränderungen der Harnsäure durch die Einwirkung des Glycerins von G. Colasanti (*Moleschott, Untersuchungen*, Bd. XIII, Heft 2). Die strahligen Kugeln der Harnsäure der Vögel und Reptilien gehen in Berührung mit Glycerin sehr rasch in andere Formen über. Unter diesen sind Stäbchen die häufigsten. (Dem Original sind Figurentafeln beigegeben.) Die Umwandlung der rhomboëdrischen Tafeln der menschlichen Harnsäuresedimente erfolgt erst binnen mehreren Tagen. Die Tafeln zerfallen zuerst zu Schuppen oder Plättchen, dann zu einem amorphen Staub, um schliesslich zu sehr dünnen Stäbchen zusammenzutreten. Die Harnsäure der Wirbellosen ist gegen die Einwirkung des Glycerins fast vollkommen unempfindlich. Die physikalische Umlagerung der Harnsäure erfolgt unabhängig von der Theilnahme der atmosphärischen Luft und erfolgt auch an in Asphalt oder Paraffin eingeschlossenen Krystallen. Die Umwandlung geschieht nicht durch die wasseranziehende Wirkung des Glycerins, denn wasserhaltiges Glycerin ist unwirksam.

Schotten.

Ueber die Wirkung des Wasserstoffsperoxyds auf den Organismus von Capranica und Colasanti (*Moleschott, Untersuch.*,

Bd. XIII, Hest 2). Die giftige Wirkung des Wasserstoffsperoxyds ist ähnlich der von Bert beobachteten des comprimierten Sauerstoffs und beeinflusst besonders die Funktionen des Rückenmarks, dessen Ueberreiztheit sich durch Krämpfe kundgibt. Im Harn tritt Zucker auf. Die tödtliche subcutane Dosis ist für einen Hund von 3 kg Gewicht 25 ccm, für einen Hund von 13 kg 75 ccm einer 4 proc. Lösung.

Schotten.

Ueber Ichthyol von R. Schröter (*Monatshefte für praktische Dermatologie*, Bd. I, 333. Das von Unna gegen Hautkrankheiten (*Psoriasis, Ekzem*) mit Erfolg angewendete Ichthyol stammt aus einem bituminösen Gestein aus der Gegend von Seefeld in Tirol. Wegen der auf dem einschliessenden mageren Gestein häufigen Fischabdrücke vermuthet von Fritsch in dem Bitumen die Ueberreste vorweltlicher Fische und Seethiere. Bei der trocknen Destillation des Minerals wird ein Destillat erhalten, welches sich in einen dickflüssigen Theer und ein darüberstehendes dünnflüssiges Oel scheidet. Durch Rektification dieses Oeles wird ein farbloses, grün fluorescirendes, eigenthümlich riechendes Produkt erhalten, welches durchschnittlich 2.5 pCt. Schwefel enthält. Es enthält ausserdem die Basen des Dippel'schen Oels. Bei der Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure geht es unter Entwicklung von schwefliger Säure in das Ichthyol genannte Präparat über. Dieses besteht bei einem Gehalt von ca. 10 pCt. Schwefel zu einem grossen Theile aus einer Sulfosäure. In Wasser, Alkohol und Aether ist es nur zum Theil löslich, vollkommen dagegen in einem Gemisch von Alkohol und Aether. Eine genauere Untersuchung wird in Aussicht gestellt.

Schotten.

Die Reaktionen der Gallenpigmente von St. Capranica (*Moleschott, Untersuch.*, Bd. XIII, Hest 2). Lösungen von Bilirubin und Biliverdin in Alkohol, Aether oder Chloroform werden bei successivem Zusatz von Bromwasser, Chlorsäure oder Jodsäure zuerst grün, dann blau, dann violett. Zuletzt geht die Farbe in gelbroth über und endlich wird die Lösung missfarbig. Die blaue und violette Lösung zeigt einen Absorptionsstreifen in Roth. Der Uebergang von Bilirubin in Biliverdin in neutraler Lösung erfolgt schon allein durch die Wirkung des Lichts, auch bei Abschluss der Luft. Hierdurch unterscheidet sich das Bilirubin vom Hämatoïdin der *corpora lutea*, dessen Lösung unter der Einwirkung des Lichtes nicht grün, sondern farblos wird. Ob das Hämatoïdin der apoplectischen Herde mit dem der *corpora lutea* identisch ist, ist noch zweifelhaft. Mit Schwefelwasserstoff geht das Bilirubin eine Verbindung ein, die nicht mehr die genannten Reaktionen giebt. Verfasser hält es für unwahrscheinlich, dass die Gallenpigmente vom Blutfarbstoff abstammen, trotz der Beziehungen, die zwischen beiden bestehen, z. B. die Reduktion beider

zu Hydrobilirubin. Das letztere wird unter dem Einfluss des Broms nicht grün, aber unter dem der Säuren violett-roth. Ein scharfer Nachweis des Hydrobilirubins ist der, dass eine ätherische Lösung desselben mit Jodsäurelösung geschüttelt, die letztere prachtvoll violett-roth färbt.

Schotten.

Zur Kenntniss der aromatischen Substanzen des Thierkörpers von E. Baumann (*Zeitschr. physiol. Chem.* 7, 282—291). Behandelt besonders die Bildung des Indol. Es geht nach Baumann bei der Fäulniss des Eiweiss aus einem Zwischenprodukt hervor (*diese Berichte* XIII, 284). Der dasselbe liefernde Atomcomplex wird durch längeres Kochen der Eiweisskörper mit verdünnter Schwefelsäure zerstört, denn die so gebildeten Zersetzungsprodukte geben kein Indol mehr, weder bei der Fäulniss noch beim Schmelzen mit Aetzkali. Das Tyrosin liefert kein Indol (Baumann, *Zeitschr. physiol. Chem.* 4, 321). Verfasser stellte nun Versuche mit der Phenylamidopropionsäure an, welche von Schulze und Barbieri aus Lapinenkeimlingen dargestellt wurde und welche ein Spaltungsprodukt der Eiweisskörper zu sein scheint. Indess weder beim Erhitzen mit Natronkalk noch bei der Fäulniss wurde Indol erhalten. Die $\frac{1}{4}$ -procentige Lösung der Substanz zersetzte sich bei Gegenwart von Kloakenschlamm im Brütöfen nur langsam, und es wurde die Bildung von Phenylessigsäure (ohne Zersetzung flüchtig, bei 75.5° schmelzend) constatirt. Die bei der Eiweissfäulniss auftretende Phenylessigsäure (E. u. H. Salkowski, *diese Berichte* XII, 701) geht daher wahrscheinlich aus Phenylamidopropionsäure hervor. Diese Umwandlung ist analog der Bildung von Oxyphenylessigsäure aus Tyrosin, dagegen abweichend von dem Uebergang der Phenylamidoessigsäure in Mandelsäure (Tiemann und Friedlaender, *diese Berichte* XIV, 1963). Baumann fand die Phenylamidoessigsäure sehr resistent gegen die Fäulniss (mit Pankreas und mit Kloakenschlamm), und bekam nur kleine Mengen Mandelsäure, erkannt durch Löslichkeit in Aether, Alkohol und Wasser, Abspaltung von Bittermandelöl beim Erhitzen (Schmp. 112°); eine Bildung von Phenylessigsäure liess sich nicht nachweisen. Veranlasst durch Prioritätsreklamationen von E. und H. Salkowski (*Zeitschr. physiol. Chem.* 7, 171) bespricht Verfasser die Geschichte der Untersuchungen über aromatische Fäulniss- und Stoffwechselprodukte.

Herter.

Ueber den Einfluss der Milz auf die Bildung des Trypsins. Ueber den Rückschlag des Trypsins zu Zymogen unter dem Einfluss der Kohlenoxydvergiftung von Alexander Herzen (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 30, 295—307, 308—312). Nach Schiff (*Schweiz. Zeitschr. f. wissenschaft. Med.* 1862 u. s. w.) bildet die Milz während der Verdauung ein Ferment, welches das Zymogen des

Pankreas in wirksames Trypsin überführt. Herzen wiederholte nun Versuche, welche er 1877 (*Untersuchungen z. Naturlehre*, Bd. 12 Heft 1) zum Beweise dieser Hypothese ausführte. Pankreasinfuse von seit 24 Stunden nüchternen Hunden waren ohne verdauende Wirkung aber mit dem Milzinfus eines in der sechsten bis siebenten Stunde der Verdauung getödteten Hundes vermischt, lösten dieselben kräftig Fibrin und Eiereiweiss; das Milzinfus von nüchternen Hunden war ohne Wirkung. Zur Behinderung spontaner Umwandlung des Zymogen wurden die Infuse nicht mit Wasser, sondern mit Glycerin, oder besser mit 5 pCt. Borsäure bereitet, welche nicht wie das Glycerin die Verdauung stört, sondern eher befördert. (Mischungen von Glycerin und Borsäure hemmen dieselbe dagegen vollständig.) Durch Kohlenoxyd getödtete Thiere haben wenig oder kein Trypsin im Pankreas, statt dessen scheint Trypsinogen vorzuliegen, denn Sauerstoffdurchleitung bewirkt meist Bildung von Trypsin. Andere Fermentwirkungen werden durch Kohlenoxydvergiftung nicht gestört; Kohlenstoffvergiftung ist ohne Wirkung auf die Fermente. Herter.

Ein weiterer Beweis, dass das Eiweiss des lebenden Protoplasmas eine andere chemische Constitution besitzt als das des abgestorbenen. Gegenbemerkungen zu Baumann's Kritik. Bemerkungen über die Constitution des Albumins von Loew (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 80, 348—362, 363—367, 368—373). (Vergl. diese Berichte XIV, 2150, 2508, 2589, XV, 2753.) Zum weiteren Beweis der Verschiedenheit von lebendem und totem Protoplasma isolirte Loew eine durch Einwirkung ammoniakalischer Silbernitratlösung auf lebende Algen (*Spirogyra nitida* und *dubia*) gebildete silberhaltige Albuminsubstanz, welche aus durch Alkohol 10 pCt. getödtetem Material nicht erhalten werden konnte. Aus der durch Digestion mit Ammoniak 5 pCt. bei 70—80° erhaltenen Lösung fiel auf Zusatz verdünnter Schwefelsäure die Silberverbindung in rothbraunen Flocken aus. Analyse I giebt die Zusammensetzung der gereinigten Substanz, während Analyse II eine aus *Spirogyra dubia* durch Extraktion mit Kalilauge 3 pCt. und Fällung mit Schwefelsäure dargestellte Albuminsubstanz betrifft (Asche 0.2 bis 0.3 pCt.).

	I.	II.
Kohlenstoff	52.81	34.32 pCt.
Wasserstoff	8.29	4.39 >
Stickstoff	14.30	7.13 >
Schwefel	1.02	0.81 >
Silber	—	32.75 >

Loew berechnet für das Algeneiweiss die Formel $C_{72}H_{135}N_{17}S_{0.5}O_{24}$, für die Silberverbindung $C_{72}H_{111}N_{13}S_{0.5}O_{32}Ag_3$; es hat demnach Aufnahme von Sauerstoff und Abgabe von Wasserstoff und Stickstoff unter Einfluss der Silberlösung stattgefunden.

Gegen Baumann's Kritik (*diese Berichte* XVI, 248) führt Loew obige Untersuchungen an, welche für die Reduktion der Silberlösung durch das aktive Eiweiss sprechen; darunter versteht er nicht lebendes Protoplasma, denn dieses definirt er als organisirtes aktives Eiweiss.

Das Albumin enthält (entgegen Baumann's Ausführungen l. c.) nach Verfasser die abspaltbaren Atomcomplexe nicht vorgobildet; er stellt sich vor, dass dasselbe durch Condensation aus dem hypothetischen Asparaginsäurealdehyd hervorgeht¹⁾.

Herter.

Apparat zur Beobachtung und Messung der Sauerstoff-Ausscheidung grüner Gewächse von Th. Weyl (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 30, 374—378). Beschreibung und Abbildung des vom Verfasser zu seinen Untersuchungen (*Sitzungsber. d. phys. med. Soc. Erlangen*, August 1881) benutzten Apparates.

Herter.

Ueber stickstoffhaltige Körper in der Kuhmilch von Schmidt-Mülheim (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 30, 379—383). Die von Eiweiss und Pepton (Schmidt-Mülheim, *diese Berichte* XV, 2751) befreite Milch enthält in 100 ccm noch 40—50 mg Stickstoff; da nun der Gehalt an Harnstoff (Bouchardat und Quevenne) nach Drechsel's Verfahren in den Molken zu 0.0079 und 0.0103 pCt. bestimmt wurde (Lefort fand 0.0073 pCt. in der Milch), so müssen noch andere stickstoffhaltige Körper zugegen sein. Lecithin wurde von Bouchardat und Quevenne angegeben. Verfasser bestimmte in dem ätherlöslichen Theil des heiss bereiteten Alkoholextraktes den Phosphorgehalt und berechnete daraus für Molken 0.0038 pCt., für Butter 0.1736 resp. 0.153 pCt. Lecithin. Daneben findet sich wahrscheinlich Hypoxanthin. Frische Milch wurde mittelst Chlornatrium und Essigsäure von Casein und Albumin befreit, der im Filtrat mit Phosphorwolframsäure erhaltene, mit Salzsäure gewaschene Niederschlag in Ammoniak gelöst, die Lösung mit Silbernitrat gefällt; der Silberniederschlag krystallisirte aus heisser Salpetersäure von 1.1 specifisches Gewicht in glänzenden Schuppen.

Herter.

Ueber das Vorkommen von Cholesterin in der Kuhmilch von Schmidt-Mülheim (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 30, 384). Durch Verseifen des Aetherextraktes süsser Magermilch mit alkoholischer Kalilauge und Ausschütteln des Rückstandes mit Aether, erhielt Verfasser einen Körper, welcher aus alkoholisch ätherischer Lösung in rhombischen Tafeln mit Winkeln von 87° krystallisirte und mit Chloroform und concentrirter Schwefelsäure die charakteristischen Färbungen des Cholesterin gab.

Herter.

¹⁾ Weiter ausgeführt in »Die chemische Kraftquelle im lebenden Protoplasma«. München.

Ueber den Faserstoff und seine Entstehung aus Fibrinogen von Olof Hammarsten (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 30, 437—484). Denis¹⁾ unterschied drei Modificationen von menschlichem Fibrin: 1) »*fibrine concrète modifiée*«, aus geschlagenem arteriellen Blute oder durch Verdünnen von in Natriumsulfatlösung aufgefangenem, venösen Blute mit Wasser erhältlich, unlöslich in Salzlösungen, identisch mit dem gewöhnlichen Fibrin. 2) »*fibrine concrète globuline*«, aus in Ruhe geronnenem venösen Blut, in Chlornatrium 10 pCt. quellend. 3) »*fibrine concrète pure*«, aus venösem Blut durch Schlagen gewonnen, soll in Chlornatriumlösung völlig löslich sein. Diese von Eichwald²⁾ bestrittenen Unterscheidungen hält Hammarsten im Wesentlichen aufrecht, wenn er auch das erstgenannte in Salzlösungen unlösliche Fibrin als das typische ansieht. Das Quellen der zweiten Modificationen wird durch dem Fibrin in grösserer Menge beigemengte weisse Blutkörperchen bedingt. Die dritte lösliche Modification welche Denis (*Nouvelles études etc.* p. 106—108) unter besonderen Cautelen aus Menschenblut erhielt, gewann Hammarsten aus reinem Pferdeblutfibrinogen bei einer, ursprünglich nicht ganz typischen Beschaffenheit desselben, bei starker Verunreinigung mit Paraglobulin sowie auch bei einem sehr unbedeutenden Zusatz von freiem Alkali; Kohlensäure verzögerte die Gerinnung, hatte aber keinen modificirenden Einfluss auf das entstehende Fibrin. Die früheren Untersuchungen von Hammarsten haben gezeigt, dass, abgesehen von den von Alex. Schmidt als nothwendig erkannten Salzen, nur zwei Stoffe, das Fibrinogen und das Fibrinferment zur Bildung des Fibrins erforderlich sind; das Paraglobulin kann die Ausbeute erhöhen, indem es einigen, in den natürlichen Fibrinogenlösungen vorhandenen gerinnungshemmenden Momenten entgegenwirkt. Die von Hammarsten in Paraglobulinfreien Lösungen³⁾ ausgeführten Bestimmungen ergaben in Uebereinstimmung mit Alex. Schmidt und Frédéricq, dass das Fibrinogen stets weniger Fibrin liefert, als sein eigenes Gewicht beträgt (in Hammarsten's Bestimmungen 61.63 bis 94.1 pCt.). Das Fibrinogen (Coagulationspunkt 56°) verschwindet vollständig, und in der Lösung findet sich eine neue Globulinsubstanz durch Magnesium-

¹⁾ *Nouvelles études chimiques, physiologiques et médicales sur les substances albuminoïdes*, Paris 1856 und *Mémoire sur le sang*, Paris 1859.

²⁾ *Beiträge zur Chemie der gewebbildenden Substanzen*, Berlin 1873.

³⁾ Darstellung paraglobulinfreier Fermentlösungen. Das Serum wird bei +30° mit Magnesiumsulfat ausgefällt, das Filtrat event. mit Natriumsulfat gesättigt, filtrirt, mit 9 Volum Wasser verdünnt und mit verdünnter Natronlauge gefällt, dieser Niederschlag rasch ausgewaschen und ausgepresst, in schwach essigsauerm Wasser gelöst, liefert sehr wirksame Flüssigkeiten, welche durch Dialyse gereinigt werden; die Reinigung durch Alkohol-fällung schwächt das Ferment.

sulfat fällbar und durch Chlornatrium leichter als Paraglobulin, bei 64° coagulirend. Diese Substanz findet sich auch im Blutserum. Beim Erwärmen der Fibrinogenlösungen auf 50—60° scheidet sich wie bei der Gerinnung ein unlöslicher Körper aus, und in Lösung bleibt eine ebenfalls bei ca. 64° coagulirende Globulinsubstanz. Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

		C	H	N
Fibrinogen	52.93	6.90	16.66 pCt.
Gerinnung	{ Fibrin	52.68	6.88	16.91 »
	{ Globulin	52.70	6.98	16.07 »
Erwärmung	{ Unlösliches Produkt	52.46	6.84	16.93 »
	{ Globulin	52.84	6.92	16.25 »

Der Stickstoffgehalt der unlöslichen Produkte wurde etwas höher gefunden als der des Fibrinogen, derjenige der löslichen Produkte war dagegen entschieden vermindert. Hammarsten fasst diese Vorgänge nicht als Spaltungen auf, weil sonst das Verhältniss der Produkte constanter sein müsste. Aehnlich wie Denis nimmt er bei der Fibringerinnung eine Zwischenstufe, lösliches Fibrin an, von dem ein Theil sich nicht in unlösliches Fibrin verwandelt, sondern allmählich, vielleicht durch Oxydation, in Globulin übergeht. Die Ausscheidung des Fibrins wird durch Alkaleszenz, Salzgehalt der Fibrinogenlösungen und durch die Menge des Fibrinferments beeinflusst, wie die von Hammarsten mitgetheilten Versuche lehren.

Herter.

Zur Kenntniss der synthetischen Vorgänge im thierischen Organismus von E. Külz (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 80, 484—485). Nach Einführung von Phenol und Benzol dreht der Harn die Polarisationsebene nach links (Baumann und Preusse, *diese Berichte* XII, 706). Schmiedeberg beobachtete darin das Auftreten von Glykuronsäuren (*Arch. f. exp. Pathol.* 14, 307). Külz stellt aus dem Harn von Kaninchen, welche täglich per os 0.5 g Phenol erhielten, eine linksdrehende, stickstofffreie, asbestartig, krystallisirende, sublimirbare Säure dar, welche er als Phenylglykuronsäure erkannte (Methode der Isolirung im Wesentlichen wie bei der Urochloralsäure). Die reine Säure reducirt nicht; sie wird durch verdünnte Mineralsäuren in Phenol und die rechtsdrehende Glykuronsäure gespalten, deren Barytsalz dargestellt wurde. Die Säure bildet sich auch bei gleichzeitiger Zufuhr von Natriumsulfat. Sie ist ungiftig und geht bei Fütterungsversuchen zum Theil unzersetzt in den Harn über. Gepaarte linksdrehende Glykuronsäuren fanden sich im Kaninchenharn auch nach Einfuhr von Hydrochinon, Resorcin, Thymol und Terpeninöl; Linksdrehung wurde auch beobachtet nach Einverleibung von Chlorphenolen, Orthonitrophenol, Paranitrophenol, Kresol, Azobenzol, Hydrazobenzol, Amidobenzol und Indol.

Herter.

Analytische Chemie.

Eine neue Methode der Bestimmung der Halogene in flüchtigen organischen Verbindungen von Plimpton und Graves (*Chem. soc.* 1883, I, 119—123). Ein aus Kaliglas gefertigter, zweimal rechtwinklig gebogener Bunsenbrenner, dessen mittleres, horizontales Stück zu einer kleinen Kugel erweitert ist, mündet in ein System von Röhren, die mit Alkali beschickt sind und an deren Ende sich ein Aspirator befindet, der so stark saugt, dass die Flamme des Brenners stetig brennt. Die Substanz wird in einem kleinen Röhrchen an der Stelle, wo das Gas in den Brenner tritt, eingebracht und durch Erhitzen der Kugel in die Flamme getrieben, so dass die Verbrennungsprodukte der Substanz mit denen des Gases in die Absorptionsröhren gelangen. Zum besseren Verständniss ist dem Original eine Figur beigegeben.

Schotten.

Eine Methode der Stickstoffbestimmung von allgemeiner Anwendbarkeit von H. Grouven (*Landw. Vers.-Station XXVIII*, 343—367). Verfasser verbrennt die vollkommen unvorbereitete Substanz in einem eigens dazu construirten Ofen, dessen ausführliche Beschreibung nebst Zeichnung die Abhandlung enthält, im Wasserdampfstrom bei einer fast 1000° erreichenden Temperatur. Es verwandelt sich der Stickstoff der zu analysirenden Substanz unter der Beihülfe einer vom Verfasser »Contactmasse« genannten porösen Masse, dargestellt durch Glühen eines Teiges aus Moor, Wiesenkreide und Cementthon, in Ammoniak, welches in einem mit Normalsalzsäure beschickten Kugelapparate aufgefangen wird. Die Methode eignet sich nach Verfasser zur Analyse von Futter- und Nahrungsmitteln, salpeterhaltigen Vegetabilien, von Guano und ammoniakalischen Superphosphaten, sowie Chili- und Kalisalpeter. Letzterer wird vorerst mit Zucker in Wasser aufgelöst, die Lösung mit so viel geglühtem Dinasthon gemischt, dass ein steifer Brei entsteht, und in diesem Zustande verbrannt.

Proskauer.

Nachweis freier Schwefelsäure neben organischen Säuren von Wilh. Bachmeyer (*Zeitschr. anal. Chem.* 22, 228—229). Die Methode beruht auf dem Verhalten der Schwefelsäure, mit Brasilin eine rothe Färbung hervorzubringen, welche noch bei einer Verdünnung von 500—600 auf 1 Volum eintritt, und durch organische Säuren nicht gestört wird. Man benutzt am besten durch eine mässig starke Sapanholzextraktlösung gezogene und nachher getrocknete Streifen säurefreien Filtrirpapiers. Eine praktische Anwendung der Reaktion ergibt sich bei der Untersuchung von Essig und Wein auf freie Schwefelsäure. Da Salpeter- und Salzsäure ähnlich roth gefärbte

Verbindungen eingehen, wie Schwefelsäure, so ist bei der Untersuchung auf sie Rücksicht zu nehmen.

Proskauer.

Eine Modification der Phosphorsäurebestimmung in Knochenkohle von Alex. Stelling (*Repert. anal. Chem.* 1883, No. 4, 61—62). 5 g der Substanz werden im Platintiegel mit soviel Natronlauge angerührt, dass ein steifer Brei entsteht. Nach der Veraschung wird der Rückstand mit Salpeter und Soda geschmolzen, in Salpetersäure gelöst, auf 500 ccm verdünnt und darin die Phosphorsäure bestimmt.

Proskauer.

Ueber ein neues Reagens auf Titan und ein neues Oxyd dieses Metalles von Edward Jakson (*Chem. News* 47, 157). Das durch Reaktion von Wasserstoffsperoxyd auf Titansäure entstehende gelbe Oxyd, welches von Schönner entdeckt und von Piccini (*diese Berichte* XV, 2221) kürzlich etwas näher untersucht worden ist, wird vom Verfasser, welcher sich der von ihm nicht citirten Abhandlung Piccinis genau anschliesst, als neu vorgeführt. Mit Hilfe des Wasserstoffsperoxydes will Verfasser Titansäure in der Asche von Steinkohlen, Fichtenholz, Bohnen- und Baumwollensamen gefunden haben.

Schertel.

Zur Bestimmung des Zink als Zinksulfid von R. Macarthur (*Chem. News* 47, 159).

Vergleichende Zuckerbestimmungen nach der Fehling'schen, Sachsse'schen und polarimetrischen Methode von B. Haas (*Zeitschr. anal. Chem.* 22, 215—220). Verfasser nahm die Versuche vor, um zu erfahren, ob die Sachsse'sche Methode der Zuckerbestimmung im gewöhnlichen unreinen Stärkezucker mit der Fehling'schen Methode übereinstimmende Resultate liefert und ob sie zur Zuckerbestimmung im Weine anwendbar ist. Die Resultate zeigen, dass im gewöhnlichen, unreinen Stärkezucker durch Polarisation stets zu hohe Zuckergehalte gefunden werden und dass dieselben mitunter eine ganz auffallende Höhe erreichen. Wenn auch in manchen Fällen zwischen der Fehling'schen und der Sachsse'schen Methode gut übereinstimmende Resultate erhalten werden, so trifft dies nicht im Allgemeinen zu, es können sich sogar bedeutende Differenzen ergeben. Die Sachsse'sche Methode lieferte bei manchen Stärkezuckersorten bedeutend höhere Resultate, als die Fehling'sche; Verfasser zieht die letztere der ersteren in diesem Falle vor.

Proskauer.

Ueber einige Reagentien auf Pflanzenalkaloide von R. Palm (*Zeitschr. anal. Chem.* 22, 224—228). Verfasser prüfte das Verhalten des Chinin, Cinchonin, Chinidin, Morphin, Codein, Narcotin, Strychnin, Brucin, Atropin, Berberin dem Natriumsulfantimoniat und dem Bleichlorid gegenüber. Berberin wird aus seiner Lösung durch eine concentrirte Kochsalzlösung vollständig als Chlorid gefällt.

Proskauer.

Zur Bestimmung des Nicotins in Tabaken von Richard Kissling (*Zeitschr. anal. Chem.* 22, 199—214). Verfasser wendet sich gegen die von Skalweit seinen Arbeiten über das obige Thema gemachten Vorwürfe und unterwirft sowohl die Skalweit'sche, als auch seine Methode der Nicotinbestimmung einer vergleichenden Prüfung. Durch Vorversuche stellt der Verfasser fest, dass man das Nicotin als Platinchloridverbindung mit hinreichender Genauigkeit bestimmen kann, dass ferner das Nicotin bei der Destillation sowohl nach der Skalweit'schen Methode (im Wasserstoffstrom) auch nach derjenigen des Verfassers (im Wasserstoffstrom) keine Zersetzung oder nur eine solche erleidet, dass das Resultat der Titration nicht beeinflusst wird; da die Abspaltung von Ammoniak aus Nicotin in äquivalenten Mengen stattfindet. Die Zersetzung des Nicotins wird nicht durch die Destillation im Wasserstoffstrom, sondern durch die Gegenwart des Alkalis bedingt.

Bei den nun folgenden vergleichenden Untersuchungen der beiden in Rede stehenden Methoden ergaben die nach Skalweit ausgeführten Nicotinbestimmungen höhere Zahlen, als die nach dem Verfahren des Verfassers erlangten. Die nach dem letzteren erhaltenen ersten Destillate sind ammonfrei; zwischen den Resultaten der Titration und denjenigen der Platinsalzdarstellung fand in allen Fällen genügende Uebereinstimmung statt. Dagegen ergab die Titration der ersten Destillate bei der Anwendung der ersteren Methode gegenüber der Platinsalzdarstellung viel zu hohe Werthe, was auf einen Ammongehalt der Tabaksauszüge schliessen lässt. Aus den Gesamtversuchen zieht Kissling den Schluss, dass die Skalweit'sche Methode nicht brauchbar ist, und sucht im folgenden Theile seiner Arbeit die Zuverlässigkeit der seinigen darzuthun, wobei er folgende geringfügigen Aenderungen als praktisch erkannte. Einmal ist es rathsam, den mit der alkoholischen Natronlösung imprägnirten Tabak mehrere Stunden lang sich selbst zu überlassen, damit die Isolirung des Nicotins eine vollständige wird, alsdann empfiehlt es sich bei der Destillation einen langhalsigen Destillationskolben anzuwenden und dieselbe so zu betreiben, dass nach dem Uebergehen der ersten 100 ccm nur noch 10—15 ccm Flüssigkeit übrig bleiben. Man erhält so sämmtliches Nicotin gleich im ersten Destillat. (Vergl. Kissling, *diese Berichte* XIV, 2429; XV, 963. Skalweit, *diese Berichte* XIV, 1582 und 2712. *Arch. d. Pharm.* XVII, 2, 113. *Chem. Ztg.* 6, 119.)

Proskauer.

Ueber den Nachweis und die Bestimmung der Milchsäure von R. Palm (*Zeitschr. anal. Chem.* 22, 223—224). Vermischt man eine Lösung von basischem Bleiacetat mit alkoholischem Ammon im Ueberschuss (1:5—6), wodurch eine klare Lösung oder allenfalls nur eine Opalisirung entsteht und fügt wässrige Milchsäure hinzu, so wird

letztere in Verbindung mit Bleioxyd vollständig gefällt. Am zweckmässigsten setzt man zu einem Gemisch von Bleiessig und Milchsäure das alkoholische Ammon so lange hinzu, als noch ein Niederschlag entsteht. Er ist löslich in Essigsäure, Milchsäure, Aetzkali und Wasser, unlöslich in Alkohol. Die Analyse des Niederschlages ergab die Formel $3\text{PbO}, 2\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3$.

Proskauer.

Ueber die in der Milch enthaltenen Eiweissstoffe von Leo Liebermann (*Zeitschr. anal. Chem.* 22, 232—233. Briefliche Mittheilung). Nachschrift zu vorstehender Mittheilung von Emil Pfeiffer (*ibid.*, 233—234). Liebermann reclamirt die Priorität des Nachweises von restirenden, durch Tannin fällbaren Eiweisskörpern in den letzten Filtraten, welche nach Herausschaffen von Casein und Albumin in der Kuhmilch nach Hoppe-Seyler verbleiben, indem er auf seine Arbeit in *Liebig's Annalen* 181, 90 ff. verweist. Pfeiffer hatte Danilewsky und Radenhausen in seiner Abhandlung: »Zur quantitativen Analyse der Muttermilch nebst einem Anhang über Kuhmilch« (vergl. *diese Berichte* XVI, 440) als die Entdecker dieses Eiweissrestes angeführt. Pfeiffer erkennt die Reclamation Liebermann's, soweit sich dieselbe auf den Eiweissrest der Kuhmilch erstreckt, an.

Proskauer.

Ueber den Gehalt der Weine an Phosphorsäure. J. Moritz (*Chem. Ztg.* VII, No. 17, 245) hat in 21 reinen 1881er Rheinweinen mittelst der Uran-Methode den Phosphorsäuregehalt ermittelt und denselben zwischen 0,0140 und 0,0428 pCt. schwankend gefunden. Bei 4 notorisch reinen Frankenweinen schwankte die Phosphorsäure zwischen 0,018 und 0,0318 pCt. Die vom Verf. erhaltenen Zahlen, sowie die von Musculus und Anthor (*diese Berichte* XV, 1218) und Fresenius und Borgmann (*ibid.* XVI, 443—446) mitgetheilten zeigen, dass es noch einer grossen Zahl derartiger Bestimmungen bedürfen wird, ehe man mit Sicherheit die Grenzen des Phosphorsäuregehaltes wird angeben können.

Proskauer.

Zur Schaumwein-Analyse von C. Schmitt (*Repert. anal. Chem.* 3, No. 6, 84—87). Verf. hat eine Reihe echter Schaumweine untersucht. Die Bestimmung der Kohlensäure ward unter Anwendung eines besonders construirten Bohrers direkt und volumetrisch bestimmt. Das spezifische Gewicht lag zwischen 1.0124 und 1.0600, der

Alkoholgehalt	zwischen	9.5	—	10.85	Gew. pCt.	
Kohlensäure	»	0.4048	—	1.5142	»	»
Freie Säure	»	0.46	—	0.72	»	» (ohne Kohlen- säure)
Extrakt	»	9.47	—	20.24	»	» (5—6 stündiges Trocknen b. 100°)

Mineralstoffe	zwischen	0.11	—	0.21	Gew. pCt.	
Glycerin	»	0.74	—	1.13	»	» (nach Borgmann's Methode)
Zucker	»	1.55	—	18.5	»	»
Weinstein	»	0.18	—	0.26	»	»
Schwefelsäure (SO ₃)	»	0.017	—	0.038	»	»
Phosphorsäure	»	0.012	—	0.030	»	» Proskauer.

Beiträge zur Weinanalyse von J. Nessler und M. Barth (*Zeitschr. anal. Chem.* 22, 159—171). Fortsetzung (vergl. *diese Berichte* XV, 959 und 1218). 6. Bestimmung der Weinsäure. Die Berthelot-Fleurieu'sche Methode liefert stets zu niedrige Resultate, weshalb Verfasser die folgende Modifikation empfehlen. Man nehme zweimal 20 ccm Wein, gebe zu der einen Probe 4 Tropfen (0.15—0.2 ccm) einer etwa 20procentigen Lösung von angesäuertem essigsäuren Kali, versetze darauf beide mit je 100 ccm Aetheralkohol, schüttele gut um und lasse verkorkt mindestens 18 Stunden an einem nicht über 10° C. warmen Orte stehen. Den abgeschiedenen Niederschlag löse man nach dem Ahfiltriren des Alkoholäthers unter gelindem Erwärmen in nicht zu viel Wasser und titrire die Lösung mit $\frac{1}{20}$ Normalalkali. Die Differenz beider Resultate giebt die Weinsäure an. Während in künstlichen Gemischen von Wasser, Weingeist, Aepfelsäure, Essigsäure und Weinsäure diese Methode zu befriedigenden Resultaten führten, fielen dieselben an Weinen in den meisten Fällen etwas zu niedrig aus. Stark gegipste Weine liefern auch nach diesem modificirten Verfahren unbrauchbare Resultate. (Vergl. Amthor, *diese Berichte* XV, 1217.) — Will man diese Differenzmethode umgehen, so kann man sich mit einer kleinen Abänderung des von den Verfassern zur qualitativen Erkennung freier Weinsäure angegebenen Verfahrens bedienen (l. c.). 50 ccm Wein werden zur dünnen Syrupconsistenz eingedampft, der Rückstand in einen Kolben gebracht, mit 96grad. Weingeist (ca. 70 pCt.) nachgespült, gehörig durchgeschüttelt und etwa 24 Stunden an einem kalten Orte stehen gelassen. Der Niederschlag wird filtrirt, mit Weingeist ausgewaschen und seine Acidität als Weinstein berechnet. (Diese Berechnung liefert nach den Autoren etwas zu hohe Resultate und empfehlen dieselben daher zur genaueren Bestimmung des Weinstens die Alkohol-Aetherfällung aus 20 ccm nach Berthelot-Fleurieu.) Das Filtrat wird nun entgeistet, dem Rückstande unter Umrühren 0.5 ccm angesäuertem 20procentiger Lösung von Kaliumacetat zugesetzt, und der neu gebildete Weinstein wie vorher ermittelt. — Wenn sich auch nach diesem Verfahren bei stark gegipsten Weinen ein Zusatz von Weinsäure der Entdeckung als solche in Folge des Kaligehaltes desselben entzieht, so erhält man doch für die freie Weinsäure, nicht wie bei der Differenzmethode, negative Werthe.

7. Bestimmung des Zuckers. Bei Anwendung der Fehling'schen Lösung muss der Gerbstoff erst aus dem Weine entfernt werden. Bei zuckerreichen Weinen kann das nicht mit Thierkohle geschehen, da diese ein gewisses Absorptionsvermögen für die meisten optisch aktiven Substanzen besitzt. In diesem Falle fügt man Bleiessig zum Weine hinzu und entfernt das überschüssige Blei durch Natriumcarbonat. In der filtrirten Flüssigkeit, nachdem diese auf den geeigneten Zuckergehalt verdünnt worden ist, ermittelt man den Zuckergehalt in gewöhnlicher Weise. In ausgegohrenen Weinen, die selten bis zu 0.3 pCt., meist weniger als 0.1 pCt. Zucker enthalten, kann man das Entfärben ohne beträchtlichen Fehler mit geringen Mengen reiner Thierkohle vornehmen. Bei der annähernden Zuckerbestimmung werden 5 ccm des mit etwas Aetzkalkali oder Alkalicarbonat alkalisch gemachten, entfärbten Weines mit 2 ccm Fehling'scher Lösung in einem Reagensröhrchen im lebhaft kochendem Wasserbade erwärmt, bis die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit vollkommen klar ist; verlor die letztere völlig ihre blaue Farbe, dann enthält der Wein mehr als 0.2 pCt. Zucker und die Bestimmung muss wie oben angegeben vorgenommen werden; ist die Flüssigkeit noch deutlich blau, so setzt man weitere 5 ccm Wein zu; tritt nun Entfärbung ein, so liegt der Zuckergehalt zwischen 0.2 und 0.1 pCt., bleibt aber noch ein blauer Farbenton, dann enthält der Wein weniger als 1 pCt. Zucker. In der Abhandlung ist auch die Zeichnung eines Wasserbades dargestellt, in dem sich mehrere derartige Zuckerbestimmungen gleichzeitig ausführen lassen.

8. Erkennung und Gewinnung von Gummi arabicum im Wein. Während 4 ccm eines Naturweines, mit 10 ccm 96procentigen Weingeistes versetzt, nur eine schwache, in lockeren Flocken sich absetzende Trübung giebt und die Flüssigkeit klar wird, liefern Weine, denen zur Erhöhung ihres Extraktgehaltes Gummi oder Dextrin zugesetzt worden ist, bei dieser Behandlung einen starken, anfangs dick milchigen Niederschlag, der sehr bald in zähen Klumpen an den Wänden des Reagensglases haftet, und die Flüssigkeit bleibt milchig getrübt. Zeigt ein Wein bei dieser Vorprüfung das letztere Verhalten, so werden zur quantitativen Analyse 100 ccm Wein zum Syrup eingedampft, darauf mit 90gradigem Alkohol in hinreichender Menge versetzt und nach 2stündigem Absitzenlassen der Fällung filtrirt. Bei Naturweinen beträgt der Niederschlag nach Abzug des Weinsteines etwa 0.3—0.4 pCt. und ist durch Behandeln seiner wässrigen Lösung mit etwas Salzsäure unter Druck bei 110° C. nicht in Zucker überführbar. Bei Gegenwart von Gummi arabicum oder Dextrin ist die Gewichtsmenge des Alkoholniederschlages bedeutender und lässt sich in Zucker überführen. Die ermittelte Zuckermenge entspricht der Arabinsäure des arabischen Gummis. Gummi arabicum unterscheidet

sich von Dextrin durch sein optisches Verhalten und Fällbarkeit durch Bleiessig aus wässriger Lösung; ersterer wird von Thierkohle wenig absorbiert und geht beim Kochen in offenem Gefäss oder durch sehr langes Stehen in Dextrin über.

9. Zur Bestimmung der fixen und flüchtigen Säuren. Bei der Bestimmung der fixen Säuren durch Eindampfen und 20 Minuten langes Erhitzen von 20 ccm Wein auf dem Wasserbade findet eine theilweise Zersetzung derselben statt; die Menge der bei diesem Verfahren zersetzten fixen Säure ist bei demselben Weine nicht immer völlig gleich. Man erhält demnach auch in den meisten normalen Weinen einen zu hohen Gehalt an flüchtigen Säuren. — Auf Grund ihrer Versuche glauben die Verfasser den Satz aussprechen zu dürfen, dass essigstichfreie Weine einen Extraktrest von mindestens 10 pCt. nach Abzug der Gesamtsäure, Weine mit einem Gehalt von mehr als 1 pCt. flüchtiger Säure einen Extraktrest von mindestens 11 pCt. nach Abzug der fixen Säure enthalten müssen, wobei die fixe Säure aus der Differenz der Gesamtsäure und der flüchtigen Säure zu berechnen und die letztere nach einer rationellen Destillationsmethode zu bestimmen ist. Verfasser haben das folgende Destillationsverfahren zu diesem Behufe als brauchbar erprobt: Anstatt dem Weine selbst einen Zusatz zu geben, der bei einiger Concentration seinen Siedepunkt erhöht, lassen dieselben die Destillation aus einem Bade stattfinden, dessen Siedepunkt bei 119° liegt, setzen das Erhitzen des Destillationsrückstandes bei dieser Temperatur eine Zeit lang fort und bestimmen danach die Acidität des Destillats. Als Bad bewährt sich am besten eine Chlorcalciumlösung von 1.41 spec. Gew. mit 41 pCt. Chlorcalcium. Die Bestimmungen geschehen mit 50 ccm Wein; die Destillation liessen Verfasser vom Beginn des Erhitzen des Bades an etwa 2 Stunden dauern (bisweilen gegen das Ende unter Einleiten eines Kohlensäurestromes).

10. Prüfung auf Gerbstoff in den Weissweinen. Die durch Uebergiessen von Traubentretern mit Zuckerwasser erhaltenen Trester oder petiotisirten Weine zeichnen sich gewöhnlich durch niederen Gehalt an Extrakt und an fixen Säuren (wenn nicht Weinsäure zugesetzt ist) und durch hohen Gehalt an Asche, flüchtiger Säure und Gerbstoff aus. Bei Weissweinen von hohem Aschen-, niedrigem Extrakt- und Säuregehalt ist es mithin wichtig festzustellen, ob viel oder wenig Gerbstoff darin enthalten ist. — Zum Nachweise kleiner Mengen Gerbstoffes und zur annähernden Schätzung des Gehaltes davon wird in 10 ccm Wein, wenn nöthig, mit titrirter Alkaliflüssigkeit die freie Säure bis auf 5 pCt. abgestumpft (junge Weine werden durch wiederholtes Schütteln von der absorbierten Kohlensäure befreit); sodann fügt man 1 ccm 40procentiger Natriumacetatlösung hinzu und zuletzt tropfenweise 10procentige Eisenchloridlösung. Ein Tropfen der letzteren

genügt zur Ausfüllung von je 0.5 pCt. Gerbstoff. Echte Weissweine färben sich dabei kaum oder nur wenig dunkel; bei Tresterweinen entstanden so starke Schwarzfärbung und nach 24 Stunden so starke, flockige, schwarze Niederschläge, wie sie bei Zusätzen von 0.05 bis 0.2 pCt. Tannin zu gerbstoffreinem Weine erzielt wurden.

11. Notiz zur Glycerinbestimmung in Süssweinen. Verfasser entfernen den Zucker, indem sie 50 ccm Wein mit etwa 10 g Sand und pulverigem, abgelöschtem Kalk auf dem Wasserbade erwärmen, wobei sich Zuckerkalk bildet. Diesen füllt man mit 96procentigem Alkohol aus, filtrirt, verdampft den Weingeist und behandelt den Rückstand weiter wie den ersten Eindampfrückstand eines gewöhnlichen nicht süßen Weins.

Proskauer.

Bericht über Patente

von Rud. Biedermann.

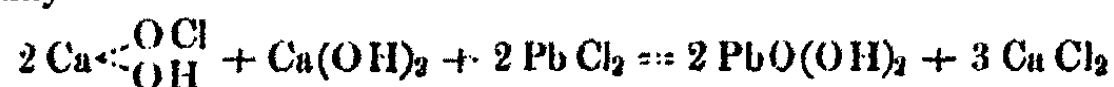
Manufacture de Javel in Paris. Fabrikation von Schwefelsäure. (Engl. P. 1752 vom 13. April 1882.) Der Erfinder findet einen grossen Vortheil darin, die Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen nicht in die erste Bleikammer allein, sondern zu geringen Theilen auch in die folgenden Kammern und in den Gay-Lussac-Thurm einzuführen. Werden die nitrosen Verbindungen nur in die erste Kammer gebracht, so kann die Temperatur sich hier so erhöhen, dass eine Reduktion zu Stickoxydul, selbst zu Stickstoff eintritt, während in den folgenden Kammern die Temperaturen zu niedrig für die Schwefelsäurebildung sein können. Infolge der Anwendung von Schwefelsäure, welche etwas Nitrose enthält, für den Gay-Lussac sollen aus diesem weder nitrose Dämpfe noch schweflige Säure entweichen.

Farnham Maxwell Lyte in London. Fabrikation von Bleisuperoxyd. (Engl. P. 1721 vom 12. April 1882.) Bei der Einwirkung von Chlorkalk auf ein gelöstes Bleisalz in der Kälte bildet sich Bleisuperoxyd nur äusserst langsam. In der Wärme aber wirkt die entstandene Salzsäure auf Bleisuperoxyd und es entwickelt sich Chlor:



und $4 \text{HCl} + \text{PbO(OH)}_2 = \text{PbCl}_2 + 3 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{Cl}$.

Dies wird vermieden durch Zusatz der entsprechenden Menge Kalkhydrat:



Das Chlorblei soll in heisser Chlorcalciumlösung gelöst werden und dann in die Mischung von Chlorkalklösung und Kalkmilch gegossen werden. Am Schluss der Reaktion wird zum Sieden erhitzt. Man kann auch in ein Gemisch von 2 Molekülen Bleichlorid und 3 Molekülen Kalkhydrat und Wasser Chlor einleiten.

A. M. G. Sébillot in Paris. Behandlung von Erzen. (Engl. P. 1913 vom 21. April 1882.) Die Erze werden fein gepulvert; wenn Sulfide vorhanden sind, nach vorhergehender Calcination. Die Erze werden dann in Sulfate umgewandelt. Dies geschieht in einem Canalofen mit doppelter Wölbung. Am einen Ende seitwärts ist die Feuerung, am andern der Schornstein. In diesen Ofen wird, der Feuerung entgegen, eine Anzahl gusseiserner, auf Schienen laufender Wagen eingeschoben, welche das Erzklein und die erforderliche Menge Schwefelsäure enthalten. Die Flamme ist durch die untere Wölbungswand von der Masse getrennt. Oberhalb eines jeden Wagens wird die Wölbung von einer Röhre durchbrochen, welche die schweflige Säure in eine Bleikammer führt. Wenn ein Wagen am Feuerungsende ausgezogen werden kann, wird am andern Ende ein Wagen mit frischer Füllung nachgeschoben. Die Sulfate werden dann ausgelaugt. In Lösung gehen wesentlich Eisen- und Zinksulfat; gelöstes Kupfer wird durch Eisen gefällt, so dass in dem Rückstand alles Kupfer, Silber, Gold und Bleisulfat enthalten ist. Dieser wird wie vorhin mit Schwefelsäure behandelt, und aus dem schliesslichen Rückstand wird das Gold durch Amalgamation gewonnen. Zink- und Eisensulfat werden zur Trockne gebracht und calcinirt. Die harten porösen Oxyde werden in einem besonders construirten Schachtofen mit Kohlenoxyd oder in einem gewöhnlichen Puddelofen zu Metall reducirt.

R. S. Ripley in London. Reduktion und Reinigung von Metallen. (Engl. P. 1831 vom 17. April 1882.) Erze und Flussmittel werden fein gepulvert. Das Pulver fällt in regulirter Menge durch eine Röhre aus feuerfestem Material, in welche, unter einem Winkel geneigt, Gaszuführungsröhren so münden, dass in der Axe der Röhre eine intensive Flamme gebildet wird. Um den Aufenthalt der Masse in der Röhre zu verlängern, sind hier und da Erweiterungen angebracht. Das geschmolzene Metall wird unten in einem Behälter gesammelt.

J. Leonh. Seyboth in Wien. Raffiniren von Metallen und Legirungen. (Engl. P. 1826 vom 17. April 1882.) Dem geschmolzenen Metall werden gewisse Salze, die mit Holzkohle oder Papierzeug gemischt sind, hinzugesetzt, damit Kalium, Natrium, Phosphor, Bor, Mangan, Chrom oder Silicium gebildet werden kann. Zu diesem Zweck tränkt man z. B. Kohlenstaub mit einer Lösung von Pottasche oder Soda, trocknet und erhitzt die Mischung gelinde. Die

Mischung von Calciumhydrophosphat und Kohle wird so stark erhitzt, dass sich Calciummetaphosphat bilden kann. Ferner wird Chrom- oder Manganoxyd mit Kohle gemischt, Silicium wird als Kieselfluorkalium und Kohle, Bor als ein Gemisch von Borsäure, Phosphorsäure und Kohle eingeführt. Aus den Mischungen werden Kugeln geformt, die in einer Schale auf den Boden des Tiegels gebracht werden, in welchem das Metall geschmolzen werden soll. Während des Schmelzens steigt die Schale in die Höhe und wird zusammen mit allen Verunreinigungen abgeschöpft.

Société anonyme de Certaldo in Paris. Neuerungen in dem Verfahren zum Härten und Färben von Gyps, Alabaster u. s. w. (D. P. 22289 vom 2. August 1881 ab.) Die aus Rohgyps geschnittenen Gegenstände werden getrocknet und dann gehärtet, indem man sie in ein Bad taucht, dem man neben dem früher angewendeten Alaun noch Oxalsäure oder auch oxalsäure Salze hinzugesetzt hat. Die gehärteten Gegenstände werden wiederum getrocknet und dann in die Färbeflüssigkeit getaucht. Die angewendete Härtungslüssigkeit gestattet auch, die Färbung mit der Härtung zu vereinigen, indem man dem ersten Bade den Farbstoff, Fuchsin u. s. w. beimischt.

W. Walker in New-York. Künstlicher Stein. (Engl. P. 1836 vom 18. April 1882.) Der Stein ist aus 2 Gewichtstheilen Sand, 1 Gewichtstheil Portlandcement, $\frac{1}{12}$ Schwefel und $\frac{1}{12}$ Potasche zusammengesetzt. Damit die daraus geformten Blöcke haltbar werden, lässt man Dampf, welcher vorher durch Schwefelpulver gestrichen ist, darauf einwirken.

G. Sidney Evans in New-York. Plastischer Stoff. (Engl. P. 1846 vom 18. April 1882.) Kautschuk wird in Palmöl, Kokosnussöl oder einem andern nicht trocknenden Oel bei 100° gelöst. Dann wird ein Harz, wie Kauri- oder Manila-Gummi, in gleicher Menge der Mischung zugesetzt. Der etwa 140° warmen Masse werden dann 5 bis 15 pCt. Chlormagnesium (?) incorporirt. Die Masse wird dann gewaschen (um noch vorhandenes Chlormagnesium zu entfernen) und wiederum erhitzt.

Otto Mohr in Dessau. Zellentheervorlage mit warmem Condensator. (D. P. 20845 vom 20. April 1882.) Durch die Einrichtung soll bewirkt werden, dass sich in der Hydraulik keine Theerverdickungen bilden, indem die Abdestillation der leichten Theeröle eingeschränkt wird. Die Vorlage enthält eine Längszwischenwand und ist durch Querwände in Zellen getheilt. In jede Zelle mündet ein von der Retorte kommendes Rohr. Das Gas muss unter der Zwischenwand hindurch in die andere Hälfte der Zelle treten und von da durch ein Ableitungsrohr in eine zweite, etwas niedriger liegende Vorlage, so dass das Gas durch den hier befindlichen Theer streichen muss

Dieser fließt durch ein vom Boden der ersten Vorlage ausgehendes Rohr in die zweite. Dicht hinter letzterer ist ein warmer Platten-Condensator angeordnet.

J. Walker in Leeds. Reinigung von Leuchtgas. (Engl. P. 3639 vom 1. August 1882.) Für die trockenen Reiniger wird Coke-staub an Stelle von Sägespänen mit Eisenoxyd gemischt.

Kudelski in La Vendée. Sulfite für Bleichzwecke. (Engl. P. 3773 vom 8. August 1882.) Kalkmilch wird mit schwefliger Säure gesättigt und die Lösung mit den Sulfaten der Alkalien oder des Magnesiums gefällt. Die concentrirte Lösung wird vom Niederschlag abgehebert.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren zur Darstellung von festem Cumidin. (D. P. 22265 vom 1. Juli 1882.)¹⁾ Das aus salzsaurem Xylidin und Methylalkohol erhaltene rohe salzsaure Cumidin wird in schwer lösliches Nitrat umgewandelt und von der Mutterlauge befreit. Die Nitrate der verschiedenen Modifikationen des Cumidins und Xylidins werden zersetzt und die Basen destillirt, wobei der zwischen 225 und 245° übergehende Antheil krystallisirt. Dieses Cumidin vom Schmelzpunkt 62° und Siedepunkt 235 bis 236° lässt sich nach Umwandlung in Diazocumal vortheilhaft zur Darstellung von Azofarbstoffen verwenden, besonders durch Combination mit den Naphtoldi- und monosulfosäuren.

Otto Bredt in Barmen. Darstellung rother und gelber Farbstoffe. (Engl. P. 1730 vom 12. April 1882.) Alphanaphtylamin wird in die Sulfosäure umgewandelt; diese wird diazotirt und in der Menge von 1 Molekül in eine alkalische Lösung von 2 Molekülen Naphtylaminsulfosäure gebracht. Dann wird Natriumnitrit hinzugesetzt und angesäuert. Die entstandene Hexazoverbindung wird dann mit β -Naphtol in alkalischer Lösung combinirt, nach dem Ansäuern wird der Farbstoff ausgesalzen. Die Naphtole können durch andere Phenole ersetzt werden.

C. Rumpff in Elberfeld. Farbstoffe. (Engl. P. 1773 vom 14. April 1882.) Die Farbstoffe werden durch Reaktion der Sulfosäuren von Diazo- oder Tetrazoverbindungen auf α - oder β -Naphtylamin gebildet. Als Beispiel wird die Darstellung eines braunen Farbstoffs angegeben, indem man diazonaphtalinsulfosaures Natrium auf α - oder β -Naphtylamin in saurer Lösung einwirken lässt. Der Farbstoff ist in heissem Wasser löslich und krystallisirt beim Abkühlen der Lösung.

E. Stanley Clark in Cefu-y-Bedd, Denbigh. Verfahren, mit Explosivstoffen vorzunehmende Sprengarbeiten sicherer

¹⁾ Vergl. Hofmann, diese Berichte XV, 2895.

zu machen. (D. P. 222006 vom 21. August 1882.) Der Sprengstoff wird im Bohrloch mit einer Masse umgeben, welche aus 90 pCt. Soda, 7 pCt. Kreide, 2 pCt. Braunstein und 1 pCt. Seife zusammengesetzt ist.

R. Hengstenberg in Esslingen. Staffeleiessigbilder. (D. P. 20650 vom 27. Mai 1882.) Die Essigbilder sind staffelförmig übereinander aufgestellt. Von jedem oberen führt ein Hahn das Essiggut in eine Trichterröhre, die bis nahe auf den Boden des nächst unteren Bilders reicht.

Dessauer Aktien-Zucker-Raffinerie in Dessau und C. Scheibler in Berlin. Neuerungen an dem unter No. 15385 patentirten Verfahren zur Darstellung von Strontianzucker aus Melasse und Syrupen. (D. P. 22213 vom 26. November 1880, vergl. Bd. XIV, S. 2436.)

Um einer Wiederauflösung des durch Kochen gefällten Zuckerstrontians vorzubeugen, wird derselbe nicht mit heissem Wasser, sondern mit heisser Strontianlauge ausgewaschen. Die Waschlüssigkeit kann wieder zur nächsten Fällung benutzt werden.

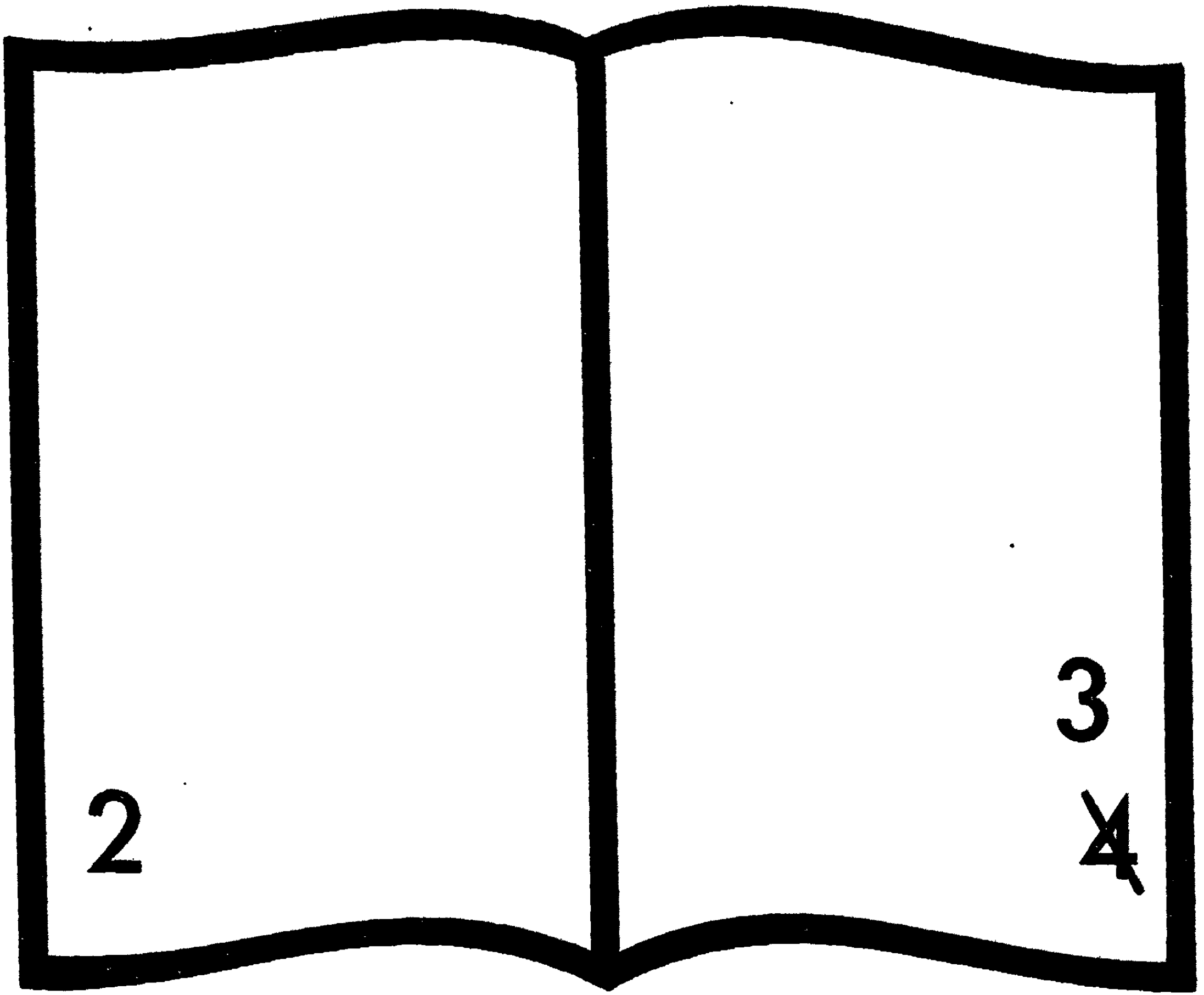
Berichtigungen:

Jahrgang XVI, No. 3, S. 413, Z. 12 v. u. lies: »Buri« statt »Bari«.

» » » 3, » 414, » 18 v. o. lies: »Das lufttrockene Salz enthält ein Molekül Wasser, welches bei 100° entweicht« statt »Es hält bei 100° noch 1 H₂O zurück und zersetzt sich bei 130°«.

» » » 6, » 913, » 11 v. u. lies: »Sternberg« statt »Steinberg«.

Nächste Sitzung: Montag, 7. Mai 1883 im Saale der Bauakademie am Schinkelplatz.



Sitzung vom 7. Mai 1883.

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

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

H. Meyer, Apotheker, Gravenhage;
Dr. Faustin Kasiński, St. Petersburg;
J. J. van Valkenburg, Amsterdam;
Dr. Paul Krusemarck, Griesheim a./M., b. Frankfurt a./M.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Alfred Wohl, Berlin;
F. H. Gruny, Assistent, Bern;
Otto Preu, } Mülhausen i./E., Chemie-Schule;
Edelhard Grevinck, }
Edouard Mieg, Mülhausen i./E.;
Frédéric Mottet, Lyon;
Otto Korn, Berlin;
Richard Marburg, Strassburg;
Gregorius Wachtel, Assistent, St. Petersburg;
Lieut. John P. Wisser, U. S. Army., Fort Monroe,
Virginia;
William E. Moses, Knoxville, Tenn., U. S. A.;
Alfred Kees, Berlin;
Dr. Paul Spindler, Chemnitz;
Moritz Schur, Wien;

Julius Baerlocher,
 Friedrich Seitz,
 Ferdinand Gerdeissen,
 Ernst Engelhardt,
 Theodor Fleitmann,
 Leonhard Wacker,
 Franz Eckhardt,
 Simon Kudysch,
 Herrmann Schauche,
 Joh. Wieland,
 Hugo Weil,
 R. Geith,
 Leopold Hanff,
 Rud. Flessa,
 J. Zwick,
 Theodor Kramer,
 Oscar Miller,
 Hans Kobek, Berlin;
 Simon Studer, Clayton near Manchester;
 Alfred M. Peter, Lexington, Ky., U. S. A.

München, chem. Laboratorium
der techn. Hochschule;

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

138. Bulletin astronomique et météorologique de l'observatoire impérial de Rio de Janeiro. Juin 1881 — Décembre 1882. Rio de Janeiro.
139. Annales de l'observatoire impérial de Rio de Janeiro. Tome I. Rio de Janeiro 1882.
459. Kayser, Heinrich. Lehrbuch der Spektralanalyse. Berlin 1883.
895. Lange, Heinrich. Ueber die chemischen Wirkungen des Lichtes I. (Beilage zum 43. Bericht d. städt. Realschule zu Görlitz 1881.)
896. —. Der Aether als Träger gewisser Naturerscheinungen. (Wissensch. Beil. z. Programm d. Sophienschule, Ostern 1883.) Berlin 1883.
1430. —. Ein Beitrag zur Kenntniss der Oxysäuren. Inaug.-Diss. Erlangen 1874.
1428. Söllscher, Carl F. G. Ueber einige Homologe des Desoxybenzofins und Benzophenons. Inaug.-Diss. Hottingen-Zürich 1882.
1429. Thoms, G. Beitrag zur Kenntniss des Phosphorsäure-Gehalts baltischer Ackerböden und Torfarten. Sep.-Abdr. Riga 1883.

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

Mittheilungen.

220. D. Konowalow: Zur Kenntniss des Pyrosulfurylchlorids.

(Eingegangen am 30. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im 16. Bande dieser Berichte, Seite 479 und 483, haben die HHrn. K. Heumann und P. Köchlin, G. Billitz und K. Heumann ihre Untersuchungen über das Pyrosulfurylchlorid publicirt. Indem genannte Herren in diesen Arbeiten meine Ansicht¹⁾ über die Ursache der früher beobachteten Abweichungen der Dampfdichte der genannten Verbindung vom Avogadro'schen Gesetze bestätigen, halten sie es für nöthig, noch eine neue Hypothese hinzuzufügen — nämlich, dass der Körper sich bei der Dampfdichtebestimmung zersetzt. Die Fakta berechtigen nicht zu dieser Annahme, im Gegentheil, die Versuche von Ogier²⁾ und das Misslingen der Versuche von den HHrn. Heumann und Köchlin, eine Möglichkeit der Dissociation, welche von Ogier nicht berücksichtigt worden war, zu constatiren, mussten zum entgegengesetzten Schlusse führen.

Die Vergleichung der Eigenschaften, welche ich für das reine Pyrosulfurylchlorid angegeben habe, mit denen, welche von den anderen Forschern angeführt werden, können einen Beweis für die Richtigkeit meiner Ansichten geben. In der That, stellt man die Siedepunkte zusammen, die für das Pyrosulfurylchlorid angegeben worden sind, so bemerkt man, dass, je höher der Siedepunkt der genannten Substanz liegt, desto mehr sich die Dampfdichte der normalen nähert und bei 153° — der von mir angegebene Siedepunkt — wird dieselbe erreicht.

In Uebereinstimmung damit habe ich eine grosse Verminderung der Siedetemperatur bei der Beimischung von Chlorsulfonsäure beobachtet, welche auch eine grosse Verminderung der Dampfdichte herbeiführt. Wenn man die Quantität Chlorsulfonsäure berechnet, welche nöthig ist für die von Heumann, Köchlin und Billitz beobachtete Erniedrigung der Dampfdichte (5.8 anstatt 7.4), so ist es leicht zu sehen, dass für diese Erniedrigung eine Quantität Chlorsulfonsäure nöthig ist, die analytisch durch die Bestimmung von Chlor und Schwefel nicht zu beweisen ist. Als einziges Beweismittel für die Reinheit der von den Herren dargestellten Substanz blieb die Destillation derselben mit Phosphorsäureanhydrid übrig. Ich hielt es daher für nöthig, ihre Resultate in dieser Hinsicht zu prüfen.

¹⁾ Compt. rend. 45, 1284.

²⁾ Compt. rend. 94, 217.

50 g Chlorsulfonsäure, erhalten durch die direkte Einwirkung von Salzsäure und Schwefelsäureanhydrid, wurden fast mit derselben Quantität Phosphorsäureanhydrid mehrere Stunden hindurch auf dem Wasserbade mit Rückflusskühler erwärmt und später destillirt. Die fraktionirte Destillation des gewonnenen Produktes der Reaktion ergab eine Fraktion (ungefähr $\frac{2}{3}$ des ganzen Destillats) mit dem constanten Siedepunkt 139.3° und einen Rest, welcher zwischen 139.3° und 151° siedete, mit viel unveränderter Chlorsulfonsäure. Die Anwesenheit der Chlorsulfonsäure, namentlich in den letzten Tropfen, wurde durch das leichte Zersetzen derselben mit Wasser constatirt. Zu demselben Resultate führte auch die Dampfdichtebestimmung, welche 3.7 ergab und, wie auch alle folgenden Dampfdichtebestimmungen, nach der Luftverdrängungsmethode von V. Meyer bei 210° im Nitrobenzoldampf ausgeführt wurde. Die Eigenschaften der ersten Fraktion, mit dem constanten Siedepunkte 139.3° , sind sehr ähnlich den Eigenschaften des reinen Pyrosulfurylchlorids. Langsam und ohne Zischen zersetzt sich dieselbe mit Wasser, und bei der Analyse erhält man Ziffern, nach welchen man die Substanz als reines Pyrosulfurylchlorid ansehen könnte. Bei einem acidimetrischen Versuch, der mit Barytwasser und Phenolphthaleïn ausgeführt wurde, bekam ich folgendes Resultat:

Gewicht der Substanz 0.291 g. Baryumoxyd 0.615 g. Berechnet für $S_2O_5Cl_2$ 0.622 pCt.

Die Wägung des schwefelsauren Baryums ergab für Schwefel 29.3 pCt., berechnet für $S_2O_5Cl_2$ 29.72 pCt.

Diese Substanz ist ihrem Siedepunkte und der in 2 Versuchen gefundenen Dampfdichte 4.7 und 4.6 nach identisch mit der Substanz, welche ich bei der Einwirkung von wenig Wasser auf Pyrosulfurylchlorid erhalten habe.¹⁾ Sie stellt ein Gemisch von Pyrosulfurylchlorid und Chlorsulfonsäure dar, dieses wird auch durch die Destillation derselben mit Ueberschuss von Phosphorsäureanhydrid bewiesen. Bei dieser Destillation verliert die Substanz den constanten Siedepunkt und derselbe steigt bis 153° , bei dieser Temperatur destillirt ungefähr $\frac{1}{3}$ des ganzen Destillats. Für die Dampfdichte der von 140 bis 152° siedenden Fraktion wurde erhalten 5.37, für die Fraktion zwischen 152° und 153° 7.1, eine Dampfdichte, welche fast dem reinen Pyrosulfurylchlorid entspricht. Der Verlauf der Destillation entspricht hier den Erscheinungen, welche ich in meiner Abhandlung: »Ueber die Dampfspannung von gemischten Flüssigkeiten«²⁾ für diejenigen Mischungen beschrieben habe, welche ein Maximum der Dampfspannung besitzen.

¹⁾ Compt. rend. l. c.

²⁾ Wied., Ann. 14, 34.

Die Methode von Hrn. G. Rose. Aus Obengesagtem ergibt sich, dass die vollständige Entfernung der Chlorsulfonsäure durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid ziemlich schwer zu erreichen ist; daher ist es vortheilhafter, bei der Darstellung von Pyrosulfurylchlorid den Einfluss der Feuchtigkeit ängstlich zu vermeiden, anstatt die gebildete Chlorsulfonsäure später mittelst Phosphorsäureanhydrid zu entfernen. Aus diesem Grunde ist es nicht zu empfehlen, bei der Gewinnung des Pyrosulfurylchlorids nach Rose anstatt Schwefelsäureanhydrid rauchende Schwefelsäure zu nehmen, wie selbst G. Rose vorschlägt.

200 g Schwefelsäureanhydrid und 55 g S_2Cl_2 wurden in einer Retorte mit Rückflusskühler erwärmt, die Destillation des erhaltenen Produktes ergab folgende Fraktionen:

Erste: unter 110° .

Zweite: von $110-146^\circ$ (ungefähr $\frac{1}{6}$ des ganzen Destillats).

Dritte: von $146-150^\circ$ ($\frac{1}{4}$ des ganzen Destillats).

Vierte: von $150-152.5^\circ$ (ungefähr 0.4 des ganzen Destillats).

Nach der zweiten Destillation der 2., 3. und 4. Fraktion wurden folgende neue Fraktionen erhalten:

Erste: von $80-143^\circ$ (50 g, aus welchen beinahe die Hälfte in Schwefelsäureanhydrid-Krystallen ausfiel).

Zweite: von $143-150^\circ$ (4 g).

Dritte: von $150-152^\circ$ (5 g).

Vierte: von $152-153^\circ$ (51 g).

Letztere Fraktion wiederum destillirt ergab für die Dampfdichte die Zahl 7.2, welche fast dem reinen Pyrosulfurylchlorid entspricht.

Oben angeführte Zahlen zeigen, dass weder nach der Methode von G. Rose eine Substanz erhalten wird mit dem Siedepunkt 140.5° , wie dieser Herr Ogier glaubt, noch eine Substanz mit dem Siedepunkt $145-147^\circ$, wie dies genannte Herren meinen.

Bei den zahlreichen Dampfdichtebestimmungen, welche ich mit der reinen Substanz ausgeführt habe, beobachtete ich nicht eine Zersetzung derselben. Jedoch ist es nicht schwer, mit eben derselben Substanz beim Nichtvermeiden der Feuchtigkeit Ziffern für die Dampfdichte zu erhalten, welche kleiner sind, als die von mir angeführten. Als Beispiel mögen folgende Versuche dienen.

Erster Versuch. Die Substanz wurde nach der Methode von Schützenberger dargestellt und in einer zugeschmolzenen Röhre aufbewahrt, die aber oft aufgemacht wurde. Bei der Dampfdichtebestimmung wurde das innere Gefäß des Meyer'schen Apparates vorher mit trockener Luft angefüllt und die verdrängte Luft anstatt über Wasser über concentrirter Schwefelsäure aufgefangen. Die Er-

wärmung dauerte 30 Minuten nach der Eintragung der Substanz, die erhaltene Dampfdichte ergab die Ziffer 6.9.

Zweiter Versuch. Dieselbe Substanz, der Apparat mit Zimmerluft angefüllt: Dampfdichte 5.9.

Auf Grund aller dieser Thatsachen behaupte ich wie früher, dass das reine Pyrosulfurylchlorid, mit dem Siedepunkte 153°, bei den Temperaturen 183° und 210° eine normale Dampfdichte hat und dass die von den anderen Forschern beobachteten Anomalien durch Beimischung von Chlorsulfonsäure bedingt werden.

Petersburg, Universitätslaboratorium, 14/26. April 1883.

221. H. B. Hill: Ueber substituirte Brenzschleimsäuren.

[Erste Mittheilung.]

(Eingegangen am 30. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einigen Jahren (1878) hat Tönnies¹⁾ eine Dibrombrenzschleimsäure beschrieben und zugleich die Bildung einer Säure erwähnt, welche die Zusammensetzung einer Monobrombrenzschleimsäure besass. Etwa zu derselben Zeit haben R. Schiff und Tassinari²⁾ dieselbe Monobrombrenzschleimsäure sowie eine mit ihr isomere Säure beschrieben, keine von diesen Säuren ist jedoch eingehender untersucht, obwohl Tönnies³⁾ etwas später die Ueberführung der Dibrombrenzschleimsäure in die Verbindung $C_4H_2Br_2O_2$ resp. Mucobromsäure durch die Einwirkung von wässerigem Brom beschrieben hat. Das Studium der substituirten Brenzschleimsäuren habe ich daher aufgenommen, um die Natur der Furfurangruppe näher zu erforschen, und möchte jetzt über einige Resultate, welche ich bei der Untersuchung einer der beiden bereits bekannten Monobrombrenzschleimsäuren erhalten habe, berichten.

Löst man Brenzschleimsäure in dem dreifachen Gewichte Eisessig (99.5 pCt.) auf und lässt Brom zufließen, so bildet sich unter Erwärmen und lebhafter Bromwasserstoffentwicklung Monobrombrenzschleimsäure. Die Reaktion verläuft jedoch nicht ganz glatt, da eine reichliche Kohlensäureabspaltung zugleich stattfindet und bedeutend mehr als ein Molekül Brom zugesetzt werden muss, um die grösste Ausbeute zu erhalten. Die beim Erkalten auskrystallisirende Säure

¹⁾ Diese Berichte XI, 1088.

²⁾ Gazzetta chimica VIII, 297.

³⁾ Diese Berichte XII, 1202.

lässt sich leicht durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser reinigen. Die auf diese Weise erhaltene Säure bildet schöne perlmutterglänzende Blättchen, die bei 183—184° schmelzen, und ist ohne Zweifel identisch mit der von Tönnies und von R. Schiff und Tassinari erhaltenen Säure. Die bei dieser Reaktion sich bildenden Nebenprodukte habe ich noch nicht genauer studirt.

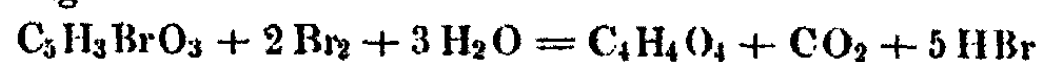
Die Reinheit der zu meinen Versuchen verwendeten Säure wurde durch die Analyse bewiesen.

Berechnet für $C_5H_3BrO_3$		Gefunden		
C	31.42	31.30	31.39	— pCt.
H	1.57	1.56	1.73	— „
Br	41.89	41.84	41.78	41.85 „

Vertheilt man die reine Säure in viel (1:30) kaltem Wasser und führt unter fleissigem Umschütteln Bromdampf durch einen langsamen Luftstrom ein, so löst sich die Säure allmählich unter Kohlensäureentwicklung auf. Nachdem zwei Moleküle Brom verbraucht sind, ist die Säure bis auf einen ganz unbedeutenden Rest verschwunden. Die klare Lösung enthält alsdann fast nur Fumarsäure, welche durch Eindampfen und Umkrystallisiren leicht rein erhalten werden kann. —

Ber. für $C_4H_4O_4$		Gefunden
C	41.37	41.17 pCt.
H	3.45	3.58 „

Die Reaktion ist also wenigstens zum grössten Theil nach der Gleichung:



verlaufen und in der That habe ich etwa 60 pCt. der nach dieser Gleichung berechneten Menge reiner umkrystallisirter Fumarsäure erhalten.

Neben der Fumarsäure habe ich zwei bromhaltige Säuren in sehr kleiner Menge qualitativ nachweisen können, welche jedoch leicht in grösseren Mengen zu erhalten sind, sobald das Brom mit weniger Vorsicht zugegeben wird. Lässt man das Brom langsam unter Abkühlen zu der in Wasser (1:30) vertheilten Säure tröpfeln, so muss man am Ende bedeutend mehr als zwei Moleküle Brom zusetzen, um die Reaktion zu vollenden. Lässt man die mit einem geringen Ueberschuss von Brom versetzte Lösung einige Zeit stehen, so bleibt ein krystallinischer Körper ungelöst, während die Lösung neben der Fumarsäure zwei bromhaltige Säuren enthält, die sich leicht durch Aether ausschütteln lassen.

Die eine war in kaltem Wasser schwer löslich und erwies sich bei der Analyse und durch ihr Verhalten im Capillarrohr als gewöhnliche Dibrombernsteinsäure.

Ber. für $C_4H_4Br_2O_4$	Gefunden
Br 57.97	57.98 pCt.

Die zweite Säure war in Wasser leicht löslich, und krystallisirte bei Verdunsten ihrer wässrigen Lösung in klaren rhombischen Krystallen, die bei 160—165° schmolzen. Die Brombestimmung zeigte, dass Isodibrombernsteinsäure vorlag:

Ber. für $C_4H_4Br_2O_4$	Gefunden
Br 57.97	58.44 57.95 pCt.

In diesem Falle hatten sich also neben der Fumarsäure auch die beiden Dibrombernsteinsäuren gebildet nach der Gleichung



Bemerkenswerth ist nur die Bildung der Isodibrombernsteinsäure.

Das in Wasser unlösliche Produkt dieser Reaktion bildet nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol oder Ligroin feine farblose Prismen die bei 110—111° schmelzen und sich leicht in Chloroform, Schwefelkohlenstoff oder Aether lösen. Die Analyse zeigt, dass dieser Körper ein Dibromfurfurantetrabromid ist.

Ber. für $C_4H_2Br_4O$	Gefunden
C 8.79	8.76 — pCt.
H 0.37	0.44 — „
Br 87.90	88.24 88.04 „

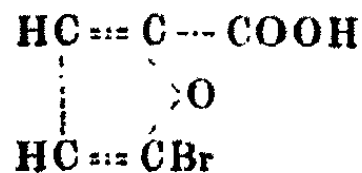
Es hat sich also Kohlensäure abgespalten, ohne dass zugleich Sauerstoff aufgenommen wird.



Wird dieses Dibromfurfurantetrabromid mit alkoholischem Kali behandelt, so bildet sich Tetrabromfurfuran, welches aus heissem Alkohol in prachtvollen, laugen, seideglänzenden Nadeln anschießt, die bei 63° schmelzen.

Ber. für C_4Br_4O	Gefunden
Br 83.33	83.35 pCt.

Die glatte Bildung der Fumarsäure, welche übrigens eben so leicht durch heisse verdünnte Schwefelsäure wie durch Bromwasser erfolgt, führt zur Formel:



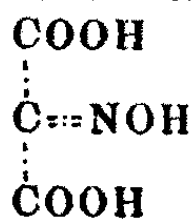
für die bei 183—184° schmelzende Monobrombrenzschleimsäure.

Harvard College, 15. April 1883.

222. M. Ceresole: Ueber die Violursäure.

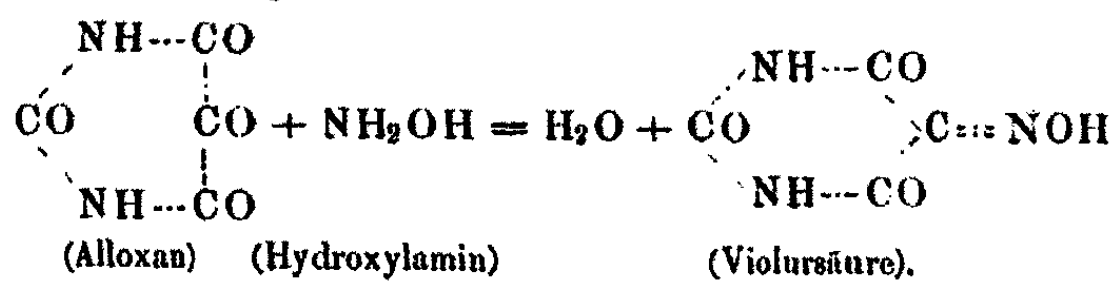
(Eingegangen am 2. Mai; vorlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie vor Kurzem ¹⁾ gezeigt wurde, ist die »Nitrosomalonsäure« kein wahrer Nitrosokörper, sondern besitzt die Constitution



und gehört also zu den Isonitrosoverbindungen.

Da sie nun aus Violursäure erhalten werden kann, so muss auch letztere Säure als Isonitrosoverbindung betrachtet werden und lag es nahe, deren Synthese aus Hydroxylamin und Alloxan zu versuchen, nach der Gleichung:



Reines krystallisiertes Alloxan wurde zu diesem Behufe mit mehr als einem Molekül salzsauren Hydroxylamins in verdünnter wässriger Lösung auf dem Wasserbade erwärmt. Nach ungefähr zwei Stunden wurde erkalten gelassen, Barytwasser bis zur alkalischen Reaktion zugesetzt, wodurch ein rosenrother Niederschlag entstand, und der überschüssige Baryt mit Kohlensäure ausgefällt, hierauf die Flüssigkeit aufgekocht und heiss filtrirt. Aus dem violett gefärbten Filtrat schieden sich beim Erkalten prächtig violettrothe Krystalle aus, welche, abfiltrirt und mit kaltem Wasser ausgewaschen, reines violursaures Baryum mit all' den von Baeyer ²⁾ angegebenen Eigenschaften vorstellten. Die Bestimmung des Wasser- und Baryumgehaltes ergab nämlich folgende Werthe:

1. 0.4463 g der Substanz verloren beim Erhitzen auf 130—150° 0.0598 g.

2. 0.1588 g des wasserfreien Salzes lieferten 0.0809 g Baryumsulfat.

Oder in Procenten:

	Gefunden	Berechnet für violursaures Baryum
H ₂ O	13.4	13.8 pCt. [für Ba(C ₄ H ₂ N ₃ O ₄) ₂ + 4H ₂ O]
Ba	29.97	30.51 » [» Ba(C ₄ H ₂ N ₃ O ₄) ₂].

¹⁾ Diese Berichte XVI, 609.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 127, 207.

Dieses Salz wurde ferner als Violurat noch daran erkannt, dass Lösungen desselben beim Kochen mit Alkalien entfärbt werden, sowie an der intensiv gelben Färbung von dilutursauem Kalium, die erhalten wurde, wenn eine Spur des Salzes mit concentrirter Salpetersäure kurze Zeit erhitzt und sodann mit verdünnter Kalilauge übersättigt wurde.

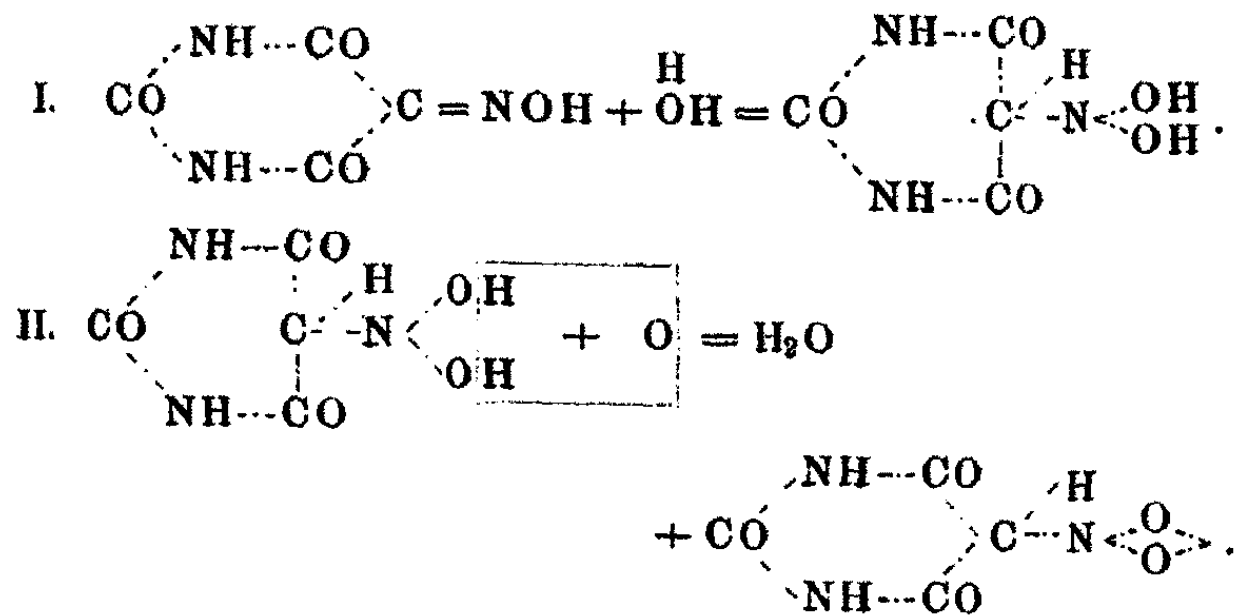
Dass aber das erhaltene Salz wirklich violursaures Baryum war, zeigte am deutlichsten ein direkter Vergleich mit violursauem Baryum, das aus einer Probe von Violursäure bereitet wurde, welche Hr. Prof. Baeyer meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Prof. V. Meyer, zu übersenden die Güte hatte. Mit dieser Säure bereitetes Salz glich dem von mir erhaltenen in allen Punkten, und aus meinem Salze isolirte Säure erwies sich mit der von Hrn. Prof. Baeyer übersandten Violursäure durchaus identisch: in kaltem Wasser schwer löslich, schwach gelblich, fast weiss, aber prachtvoll gefärbte Salze erzeugend. Mit Eisenvitriol giebt sie die charakteristische, tief königsblaue Färbung, welche dem violursauen Eisenoxydul eigenthümlich ist.

Den bisher beobachteten Eigenschaften der Violursäure möchte ich beifügen, dass dieselbe, gleich wie fast alle bis jetzt als Isonitrosoverbindungen erkannten Körper, unter dem Einflusse von concentrirter Salzsäure Hydroxylamin abspaltet. Diese Spaltung wird durch Erwärmen beschleunigt. Auch diese Reaction zeigt sowohl das von Hrn. Prof. Baeyer gesandte Präparat, wie das meinige ¹⁾.

Es verdient wohl noch bemerkt zu werden, dass von allen bis jetzt bekannten Isonitrosoverbindungen Violursäure die einzige ist, welche bei der Oxydation nicht zerstört wird, sondern glatt in die entsprechende Nitroverbindung, die Dilutursäure, übergeht. Der bei dieser Oxydation stattfindende Vorgang kann nicht mehr als in einem direkten Uebergang der NO-Gruppe in NO₂ bestehend angesehen werden, seitdem bewiesen ist, dass die Violursäure dieselbe eben nicht enthält. Es müssen vielmehr die stattfindenden Reactionen anderer

¹⁾ Dem Verhalten der Violursäure entsprechend spaltet auch Nitrosomalonsäure unter dem Einfluss von concentrirter Salzsäure Hydroxylamin ab. Die Reaction wurde so ausgeführt, dass man entweder deren Aethylester mit concentrirter Salzsäure kochte, oder nitrosomalonsaures Kalium (auch von diesem Salze hatte Hr. Baeyer die Güte, eine Probe zu senden) in der Kälte mit concentrirter Salzsäure stehen liess. Es mag noch bemerkt werden, dass die Bildung von Isonitrosokörpern aus salzsaurem Hydroxylamin unter Freiwerden von Salzsäure, und die Abspaltung von salzsaurem Hydroxylamin durch Salzsäure aus Isonitrosoverbindungen zwei reciproke Reactionen sind, und dass es von den Concentrationsverhältnissen abhängt, welche von den beiden stattfindet, wobei aber wohl immer ein bestimmter Gleichgewichtszustand erreicht wird.

Art sein, und lassen sich dieselben durch die zwei folgenden Gleichungen wohl am einfachsten repräsentiren:



Bei der Entstehung von Violursäure aus Alloxan und salzsaurem Hydroxylamin wird von den vier Carbonylen, welche das Alloxan enthält, ein einziges in die Gruppe $\text{C}::\text{NOH}$ übergeführt, und zwar ist es gerade dasjenige, welches, allein im ganzen Alloxanmolekül, beiderseits an Kohlenstoff gebunden ist. Die mit Stickstoff verbundenen Carbonyle bleiben, gleichwie dasjenige des Harnstoffs ¹⁾ dem Hydroxylamin gegenüber indifferent.

Diese Thatsache giebt Anlass zu Versuchen über die Constitution der Harnsäure. Unter den Hypothesen nämlich, welche über die Structur dieser Verbindung aufgestellt sind, nimmt nur die von Fittig beiderseits an Kohlenstoff gebundenes Carbonyl an. Es ist also zu erwarten, dass, wenn Fittig's Formel die richtige ist, Harnsäure mit Hydroxylamin reagiren wird. Findet hingegen keine Einwirkung statt, so verliert diese Formel an Wahrscheinlichkeit. Diesbezügliche Versuche sind deshalb von mir in Angriff genommen.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

223. Franz Pfaff: Ueber ein neues Homologe des Resorcins.

(Eingegangen am 3. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie ich vor kurzem ²⁾ berichtet, hat der Versuch, vom Monobrommetanitrophenol ausgehend ein substituirtes Resorcin von bekannter Constitution zu erhalten, ein negatives Resultat ergeben. Das Brom wurde bei der Reduktion, gleichgültig ob dieselbe mit Zinn und Salzsäure oder mit Zinnchlorür vorgenommen wurde, eliminirt.

¹⁾ Janny. Diese Berichte XIV, 2783.

²⁾ Diese Berichte XVI, 611.

Zum Schlusse meiner kurzen Mittheilung erwähnte ich den Versuch, auf einem anderen Wege zu einem substituirten Metadioxybenzol zu gelangen, welcher der von E. Knecht aufgestellten Regel über die Fluoresceinbildung genügen würde, und ich beschrieb bei dieser Gelegenheit das aus Dinitrometaxylol entstehende Mononitroxylenol. Von dieser Verbindung ausgehend gelangte ich in der That zu einem dimethylirten Dioxybenzol, einem neuen Homologen des Resorcins. Die Darstellung und Eigenschaften dieser neuen Verbindung sind in folgendem beschrieben.

Vorausshicken möchte ich sogleich, dass das neue dimethylirte Resorcin beim Zusammenschmelzen mit Phtalsäureanhydrid leicht einen fluoresceirenden Körper giebt, diese Thatsache jedoch aus später erörterten Gründen nicht als Beweismaterial für die von Knecht aufgestellte Hypothese bezüglich der Fluoresceinbildung angesehen werden kann. Zur besseren Charakterisirung des Nitroxylenol habe ich zunächst einige Derivate derselben dargestellt.

Methyläther des Mononitroxylenols.

Ein Molekül Mononitroxylenol wurde in Methylalkohol gelöst und dazu 1 Molekül Kali auch in Methylalkohol gelöst zugefügt. Das Ganze wurde mit überschüssigem Jodmethyl einen halben Tag lang auf dem Wasserbade am Rückflusskühler gekocht.

Nach dem Abdestilliren des überschüssigen Jodmethyls und Methylalkohols krystallisirte der Methyläther des Mononitroxylenols aus. Die Krystalle wurden zur Analyse aus Alkohol umkrystallisirt.

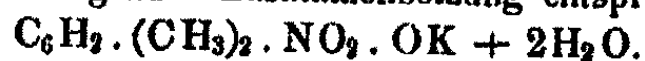
Eine Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
	$\left. \begin{array}{l} (\text{CH}_3)_2 \\ \text{für } \text{C}_6\text{H}_3 \left\{ \begin{array}{l} \text{NO}_2 \\ \text{O} \cdot \text{CH}_3 \end{array} \right. \end{array} \right\}$	
N	7.73	7.69 pCt.

Der Methyläther des Mononitroxylenols ist sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem. Ziemlich leicht in Aether und Alkohol. Aus letzterem krystallisirt er in zolllangen Nadeln aus, deren Schmelzpunkt bei 56—57° C. liegt.

Kaliumsalz des Mononitroxylenols.

Nitroxylenol wurde in der berechneten Menge Kalilauge gelöst. Nach dem Eindampfen hinterblieben rothe Krystalle des Salzes. Dieselben wurden wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. Eine Analyse ergab Zahlen, die folgender Zusammensetzung entsprechen:



	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	14.93	14.55 pCt.
K	16.18	15.78 „

Das Kaliumsalz des Mononitroxylenols ist leicht löslich in Alkohol und Wasser.

Salzsaures Amidoxylenol.

Mononitroxylenol wurde mit Zinn und Salzsäure reducirt. Die Reaktion verlief unter Selbsterwärmung. Die Lösung wurde mit viel Wasser verdünnt, das Zinn mit Schwefelwasserstoff ausgefällt und die abfiltrirte Flüssigkeit auf ein kleines Volumen eingedampft. Das Eindampfen kann man unbesorgt an der Luft vornehmen, es tritt keine Harzbildung auf.

Sobald sich in der einzudampfenden Lösung in der Wärme Krystalle ausscheiden, hört man mit dem Eindampfen auf und lässt erkalten.

Es scheiden sich dann schwere Krystalle des salzsauren Amidoxylenols ab. Dieselben wurden von der Mutterlauge abfiltrirt, gut abgesaugt und über Schwefelsäure getrocknet. Sie sind dann ganz rein und erweisen sich als hellglänzende Blättchen.

Eine Analyse ergab:

Berechnet		Gefunden
für $C_6H_2 \begin{matrix} (CH_3)_2 \\ \\ OH \\ \\ NH_2 \cdot HCl \end{matrix}$		
Cl	20.46	20.14 pCt.

Das salzsaure Amidoxylenol ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

In reinem Zustande hat es sich bis jetzt 2 Monate lang unverändert gehalten.

Freies Amidoxylenol.

1 Molekül salzsaures Amidoxylenol wurde in Wasser gelöst und dann eine wässrige Lösung von genau 1 Molekül saurem kohlensaurem Kali zugefügt. Es trat sehr heftige Kohlensäureentwicklung auf. Die Lösung wurde nun mit Aether ausgezogen. Nach dem Abdestilliren des Aethers schieden sich schwere glänzende Krystalle des freien Amidoxylenols aus. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren waren dieselben fast weiss.

Eine Analyse ergab:

Berechnet		Gefunden
für $C_6H_2 \begin{matrix} (CH_3)_2 \\ \\ OH \\ \\ NH_2 \end{matrix}$		
N	10.22	10.59 pCt.

Das freie Amidoxylenol ist leicht löslich in Alkohol und Aether und zeigt einen Schmelzpunkt von $161^\circ C$.

In reinem Zustande hält es sich an der Luft.

Dioxyxylol (Xylorcin).

4 g reines salzsaures Amidoxylenol wurden in verdünnter Schwefelsäure gelöst. Es ging alles in Lösung. Nach dem Erkalten gab ich unter guter Kühlung mit Schnee und Kochsalz die berechnete Menge in Wasser gelöstem Natriumnitrit tropfenweise unter beständigem Umrühren hinzu. Das Ganze wurde nun auf 1 L Flüssigkeit verdünnt, welche 120 g concentrirte Schwefelsäure enthielt und 2 $\frac{1}{2}$ Stunde auf offener Flamme am Rückflusskühler gekocht.

Nach dem Erkalten wurde die Lösung mit Aether ausgezogen. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterblieb ein dunkles Oel, welches über Schwefelsäure im Vacuum zu undeutlichen, dunklen Krystallen erstarrte. Dieselben wurden zur Reinigung sublimirt.

Die Analysen der reinen Substanz ergaben:

	Berechnet für $C_6H_2\left\{\begin{array}{l} (CH_3)_2 \\ (OH)_2 \end{array}\right.$	Gefunden	
		I.	II.
C	69.57	69.25	69.45 pCt.
H	7.24	7.11	6.87 »

Um die Abstammung des Dioxyxylols vom Xylol anzudeuten und es zugleich als Homologes des Resorcins zu kennzeichnen, möchte ich für dasselbe den Namen »Xylorcin« vorschlagen.

Das Xylorcin sublimirt theils als mikroskopisch kleine Krystalle, theils als achteckige gestreifte Tafeln. Dieselben sind in reinem Zustande vollständig durchsichtig und haben einen Schmelzpunkt von 124.5—125° C. Sie sind leicht löslich in kaltem und warmem Wasser, Alkohol und Aether.

Versetzt man in Wasser gelöstes Xylorcin mit Bromwasser, so entsteht ein weisser, flockiger Niederschlag.

Das Xylorcin hat einen stark sauren Geschmack.

Diacetyläther des Xylorcins.

Xylorcin wurde in viel Essigsäureanhydrid gelöst und auf offener Flamme mehrere Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die Flüssigkeit wurde fractionirt destillirt, das Thermometer stieg rasch auf 285° C. Constant zwischen 285—287° C. (uncorr.) ging ein helles Oel über, welches über Schwefelsäure im Vacuum zu grossen hellgelben Krystallen erstarrte. Dieselben wurden zerkleinert und wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt.

Eine Analyse ergab:

	Berechnet für $C_6H_2\left\{\begin{array}{l} (CH_3)_2 \\ (OC_2H_3O)_2 \end{array}\right.$	Gefunden
H	6.30	6.42 »

Der Diacetyläther des Xylorcin ist fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heissem. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Er krystallisirt aus Alkohol in glasglänzenden hellen Prismen, deren Schmelzpunkt bei 45° C. liegt.

Xylorcin, mit Phtalsäureanhydrid und Schwefelsäure behandelt, giebt, wie schon erwähnt, einen in alkalischer Lösung fluorescirenden Körper. Das Xylorcin giebt jedoch auch, wenn es in Eisessig gelöst und mit Schwefelsäure allein (ohne Phtalsäureanhydrid) erwärmt wird, ein gleichgefärbtes und fluorescirendes Product, das wohl mit ersterem identisch ist. Da sonach Xylorcin, gerade so wie Knecht's Dioxy-mesitylen, sehr leicht fluorescirende Condensationsprodukte zu geben im Stande ist, welche entstehen, indem mehrere Moleküle desselben mit einander reagiren, so kann natürlich die Frage mit Bezug auf den Eintritt des Phtalsäurerestes in die Metadioxybenzole an diesem Beispiele nicht näher beleuchtet werden.

Zum Schluss möchte ich mir noch einen ergänzenden Nachtrag zu meiner Mittheilung über »Reduktion substituierter Phenole« erlauben. In der betreffenden Abhandlung¹⁾ habe ich die Vermuthung ausgesprochen, dass das Reduktionsprodukt des Bromnitranisols wahrscheinlich identisch sei mit dem von mir aus Metanitrophenol dargestellten Metaanisidin.

Ich habe mittlerweile die aus Monobrommetanitrophenolmethyläther durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure gewonnene Base in grösserer Menge dargestellt und kann heute auf Grund von Analysen meine damalige Vermuthung beweisen.

Das Reduktionsprodukt des Bromnitranisols wurde, nachdem das Zinn durch Schwefelwasserstoff ausgefällt war, abfiltrirt und auf ein kleines Volumen eingedampft, dann mit Natronlauge alkalisch gemacht und, nicht wie früher mit Wasserdämpfen überdestillirt, sondern sofort mit Aether ausgeschüttelt. Letzteres erwies sich, die Ausbeute betreffend, als rathsamer. Nachdem der Aether abdestillirt war, hinterblieb ein dunkles Oel, welches bei 240—243° C. (uncorr.) als helle Flüssigkeit überging.

Eine Analyse ergab:

	Berechnet für	Gefunden
	$C_6H_4 \begin{cases} NH_2 \\ OCH_3 \end{cases}$	
N	11.38	11.24 pCt.
C	68.21	68.28 »
H	7.32	7.45 »

Der Siedepunkt des Metaanisidins liegt ebenfalls uncorr. bei 243° (corr. bei 251°) und zeigt sich im Siedepunkte sowie in den sonstigen

¹⁾ Diese Berichte XVI, 614—615. ;

Eigenschaften völlige Uebereinstimmung. Frisch destillirtes Meta-anisidin ist ganz klar, wird jedoch mit der Zeit, auch im zugeschmolzenen Gefäss, dunkel. Mithin wird nicht nur das Monobrommetanitrophenol mit Zinn und Salzsäure zu einem bromfreien Amidophenol reducirt, sondern auch beim Methyläther tritt neben der Reduktion auch zugleich Entbromung ein.

Zürich, Laboratorium des Hrn. Prof. V. Meyer.

224. Karl Zulkowsky: Beitrag zur Prüfung der Fette.

(Eingegangen am 3. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit hat Hr. Max Gröger¹⁾ die von Hausmann²⁾ erdachte Titrimethode, zur Prüfung eines Gemenges von Neutralfetten und Fettsäuren, in meinem Laboratorium einem gründlichen Studium unterzogen. Es ist demselben gelungen, diese Methode derart zu verbessern und zu vereinfachen, dass es dermalen leichter ist, obiges Fettgemenge als ein Gemisch von Aetznatron und kohlensaurem Natron zu untersuchen. Diese Methode gründet sich auf die Thatsache, dass eine Fettsäure in alkoholischer Lösung durch Zusatz einer alkoholischen Kalilösung augenblicklich verseift wird, während dies bei einem Neutralfett erst durch anhaltendes Kochen erfolgt. Wenn man also die alkoholische Lösung von Fettsäuren und Neutralfetten mit Phenolphthaleïn versetzt und mit Aetzkali titrirt, so verschwindet die Rothfärbung augenblicklich, so lange noch freie Fettsäuren da sind. Sind diese abgesättigt, so wird die Flüssigkeit roth. Setzt man hierauf einen Ueberschuss von Aetzkalkilösung hinzu und kocht $\frac{1}{2}$ Stunde, so wird das Neutralfett verseift, titrirt man zurück, so erfährt man das Volum der zur Verseifung des Neutralfettes erforderlichen Kalilösung. Aus dem Verbrauch dieser Probeflüssigkeit bei der Verseifung der Fettsäuren und der Neutralfette berechnet man deren Menge, ohne dass man das Gewicht des Fettgemenges zu kennen braucht. Das ist das Grundsätzliche dieser einfachen und eleganten Methode, welche auf Grund vorgenommener Versuche sehr genaue Ergebnisse liefert.

Ich habe bei genauerer Erwägung der hierauf bezugnehmenden Verhältnisse gefunden, dass die Hausmann'sche Idee eine wahre Fundgrube darstellt, aus welcher noch manches Schöne und Brauchbare für die Technologie der Fette hervorgehen dürfte. Im Nachstehenden

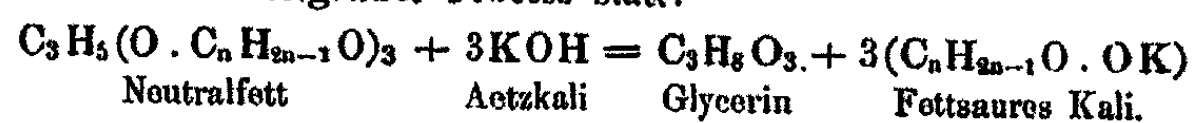
¹⁾ Dingler's Polyt. Journal 1882, Bd. 244, S. 303; 1882, Bd. 246, S. 286.

²⁾ Ebendasselbst 1880, Bd. 240, S. 62.

will ich mehrere Fälle angeben, in denen dieselbe äusserst wichtige Aufschlüsse bei der Prüfung der Fette ertheilen kann.

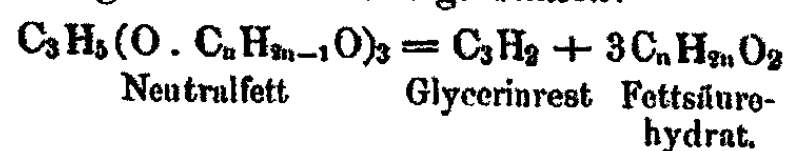
1. Man ist im Stande, das Aequivalent eines Fettes zu ermitteln, d. i. die Menge desselben, welche durch ein Aequivalent Aetzkali oder ein Liter Normalalkali verseift wird. Diese Zahl giebt unter Umständen einen Fingerzeig über die Natur der Fette. Das Aequivalent wird ohne Frage bei der Butterprüfung Aufschluss geben, ob man es mit natürlicher oder Kunstbutter zu thun habe. Ob es auch möglich sein wird, ein Gemenge beider mit Sicherheit als solches zu erkennen, werden später vorzunehmende Versuche entscheiden müssen.

2. Ist man im Stande, den »Glyceringehalt« (theoretische Glycerinausbeute) der Fette direkt und auf die denkbar einfachste Art zu bestimmen. Bei der Titrirung eines Neutralfettes oder eines Gemisches mehrerer findet folgender Process statt:



Nach dieser Gleichung werden für je 1 L Normalalkali $\frac{1}{3}$ Aequivalent, d. i. 30.667 g Glycerin abgespalten, es entspricht demnach 1 cem. Normalalkali 0.030 667 g Glycerin. Die Bestimmung des »Glyceringehaltes« ist dermalen von hohem technischen Interesse, weil man in der Praxis, bei der steigenden Nachfrage nach Glycerin und seinem hohen Marktpreis, auf die Glycerinausbeute Rücksicht zu nehmen genöthigt ist.

3. Hat man den Glyceringehalt durch diese Titrirung festgestellt und ist das Fett rein und wasserfrei, so ergibt sich von selbst die theoretische Ausbeute an Fettsäuren. Man kann sich nämlich die Triglyceride in folgender Weise zerlegt denken:



Wenn man diese Gleichung mit der früheren vergleicht, so entspricht 1 L Normalalkali $\frac{1}{3}$ Aequivalent, d. i. 12.667 des Glycerinrestes C_3H_5 . Hätte man v cem Normalalkali verbraucht, so ist das Gewicht des Glycerinrestes $(0.012\ 667\ v) = G$ und hätte man F Gramme Neutralfett eingewogen, so ist $(F-G)$ der »Fettsäuregehalt«.

4. Hätte man den Fettsäuregehalt $(F-G)$ auf diese Weise ermittelt, so ergibt sich weiter auch das Aequivalent der Fettsäuren. Hätte man v cem Normalalkali verbraucht, so resultirt dasselbe aus folgender Proportion:

$$\begin{array}{l} (F-G): A = v : 1000 \\ A = \frac{1000(F-G)}{v} \end{array}$$

Ich behalte mir vor, die Brauchbarkeit dieser Titrimethode für die im Obigen angeführten Fälle einer gründlichen Prüfung zu unterziehen.

Laboratorium für chemische Technologie an der k. k. technischen Hochschule zu Brünn.

225. W. Spring: Ueber Kupfersulfid im Colloïdalsustande.

[Vorläufige Mittheilung.]

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

Hr. Schulze hat soeben im Journal für praktische Chemie (Bd. 27, S. 320) eine interessante Abhandlung über lösliches Antimontrisulfid veröffentlicht, in welcher angegeben wird, dass vielleicht noch andere Körper sich als löslich erweisen werden. Da ich bei der Darstellung reiner Sulfide, sowie auch reiner Oxyde, die mir für eine jetzt im Gange sich befindende Arbeit nothwendig waren, beobachten konnte, dass mehrere von diesen Körpern leicht im Colloïdalsustande zu erhalten sind, so möge es mir gestattet sein, einiges heute vorläufig über diesen Gegenstand anzudeuten; ich werde dann später, wenn meine heutigen Beschäftigungen mir die Zeit gewähren, eine gründlichere Untersuchung der vorstehenden Thatsachen unternehmen.

Die Angaben Schulze's, betreffend die Löslichkeit des Antimon- und des Arsentrisulfids in reinem Wasser, sowie das Zerrinnen der Lösung bei Hinzufügung einer Lösung eines Salzes, fallen ganz mit den Ergebnissen meiner Versuche zusammen.

Weiter habe ich beobachten können, dass das Kupfersulfid sich sehr leicht und reichlich in reinem Wasser löst, wenn man auf folgende Weise verfährt:

Eine verdünnte Lösung von Kupfersulfat in Ammoniak wird mit einem Schwefelwasserstoffstrom so lange behandelt, bis alles Kupfer als Sulfid herausgefallen ist; der schwarze Niederschlag wird dann mit einer wässerigen Schwefelwasserstofflösung durch Decantiren während einiger Wochen gewaschen. Sobald im Waschwasser keine merkliche Quantität Ammoniumsulfat oder -sulfhydrat mehr vorhanden ist, so geht das Sulfid allmählich in Lösung über und schliesslich kommt man zu einer schwarzen Flüssigkeit, die eine kleine Fluorescenz in's Grüne zeigt. Diese schwarze Flüssigkeit läuft wie Wasser durch das Filter, und betrachtet man dieselbe durch eine etwa 2 cm dicke Schicht, so ergiebt sich, dass ihre Farbe eine braune ist und dass das Vorhandensein suspendirten Kupfersulfats nicht anzunehmen ist; die Lösung ist klar.

Diese Kupfersulfidlösung verträgt das Sieden ohne eine Zersetzung zu erleiden; beim ruhigen Eindampfen auf dem Wasserbade bleibt das Sulfid als schwarzer Firniss zurück. Geringe Mengen Salzlösungen bringen die schwarze Lösung zum raschen Zerrinnen besonders in der Wärme.

Das gefällte Kupfersulfid, welches also leicht im Colloïdaltzustande vom Wasser aufgenommen wird, büsst diese Eigenschaft schon durch Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum ein.

Beiläufig will ich noch bemerken, dass das so bereitete reine, trockene Kupfersulfid nicht eine schwarze, wie allgemein angegeben, sondern eine schöne dunkelgrüne Farbe besitzt; beim Comprimiren unter 6500 Atmosphären schweisst es zu Blöcken, die einen tiefblauen, metallischen Glanz haben.

Ferner sei es mir noch erlaubt anzugeben, dass das durch Behandeln von Manganoxydulhydrat mit Unterchlorigesäure dargestellte Manganhyperoxyd ebenfalls nach vollständigem Auswaschen in eine tiefbraune Lösung übergeht. Auch das Antimontrioxyd, das Zinnoxid und das Zinnsulfid zeigen ähnliches Verhalten. Von dem letztgenannten Körper habe ich durch Eindampfen im Vacuum über Schwefelsäure mehr als 50 g einer rothbraunen, durchsichtigen, glasartigen Masse bekommen.

226. F. A. Flückiger: Kaliumcarbonat.

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

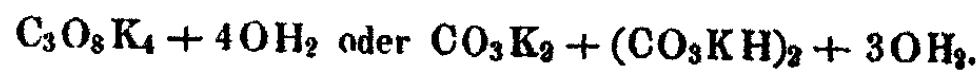
Im Anschlusse an Rammelsberg's Mittheilung über ein Kaliumsesquicarbonat (in diesen Berichten XVI, 273) erlaube ich mir, an ein anderes Carbonat des Kaliums zu erinnern, welches ich schon 1856 in der »Schweizerischen Zeitschrift für Pharmacie, Seite 6«, beschrieben habe. Dasselbe hatte sich als Efflorescenz an einem offenen thönernen Kasten gebildet, in welchem rohe Potasche aufbewahrt worden war. Als man denselben einmal leerte, auswusch und nach dem Trocknen an der Sonne wieder leer in ein hölzernes Fach einschloss, bedeckten sich die Wandungen mit senkrechten, bis 5 Millimeter langen, weissen Krystallnadeln, welche sich vollkommen luftbeständig erwiesen. Dergleichen habe ich später gelegentlich wieder beobachtet, leider aber nicht aufgehoben. Dieses Carbonat giebt mit 3 Theilen Wasser von ungefähr 15° eine Lösung, welche in der Kälte keinen Niederschlag in Magnesiumsulfat erzeugt. Es war bemerkenswerth, dass das Salz, obwohl aus roher Potasche entstanden, weder Chlor, noch Schwefelsäure enthielt.

Daselbe mag von einer hypothetischen Anhydrosäure $C_3O_8H_4$ abgeleitet werden, die man sich durch Abspaltung von OH_2 aus $3(CO_3H_2)$ entstehend denken kann, wenn man nicht vorzieht, in dem Salze eine Verbindung von Monokaliumcarbonat mit Dikaliumcarbonat anzunehmen. Im ersteren Falle lässt sich die Zusammensetzung des fraglichen Salzes durch die Formel $C_3O_8K_4 + 6OH_2$ ausdrücken, im zweiten Falle durch: $CO_3K_2 + (CO_3KH)_2 + 5OH_2$. Hiermit stehen meine analytischen Ergebnisse im Einklange:

			Gefunden
$2K_2O$	188	44.03	43.78 pCt.
$3CO_2$	132	30.78	30.46 »
$6OH_2$	108	25.19	25.76 »
	428	100.00	

In der Glühhitze muss dieses Salz $CO_2 + 6OH_2 = 152 = 35$ pCt. verlieren; dass die zu diesem Versuche benutzten Proben des Carbonates nur 31 pCt. Glühverlust ergaben, dürfte seinen Grund darin haben, dass es unmöglich war, dieselben frei von Glasurstücken zu erhalten.

Diesem von mir beobachteten Salze reiht sich das Rammelsberg'sche an, dessen Formel sich auch folgendermassen ausdrücken lässt:



Auch bei Ammonium und Natrium kann man Salze der Polykohlensäure oder Pyrokohlensäure $C_3O_8H_4$ ungezwungen annehmen.

Die künstliche Darstellung des Carbonates $C_3O_8K_4 + 6OH_2$ ist mir nicht gelungen.

Strassburg, Pharmaceutisches Institut der Universität.

227. Carl Hell und Fr. Urech: Verhalten des Carbotrithiohexabromids beim Erhitzen und Bildung eines eigenthümlichen Farbstoffs.

(Eingegangen am 7. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wird die feste Verbindung $C_2S_3Br_6$ ¹⁾ von ihrem Schmelzpunkt (125°) an weiter erhitzt, so färbt sie sich tief dunkelbraun und gegen 180° hin destillirt ein braunes, etwas freies Brom enthaltendes Liquidum über, während im Rückstand eine dunkelblaue, pulverige Masse hinterbleibt, die beim weiteren Erhitzen zu verkohlen beginnt. Die übergegangene braune Flüssigkeit, welche ausgesprochen den Geruch des

¹⁾ Diese Berichte XV, 273.

Bromschwefels besitzt, und welche beim Behandeln mit Wasser oder mit Aether und Alkohol die charakteristischen Krystalle des Carbotrithiohexabromids abscheidet, hinterlässt, wenn man sie auf's Neue destillirt, wieder aber viel weniger von dem blauen Körper. Lässt man jedoch das Destillat längere Zeit an der Luft stehen, so wird bei der Destillation wieder etwas mehr von diesem blauen Körper erhalten. Auch die ursprüngliche Verbindung, welche beim Zusammenstehen von Brom und Schwefelkohlenstoff und nachfolgender Destillation im Wasserbade erhalten wird, giebt bei der Destillation die blaue feste Verbindung. Die Menge derselben ist jedoch immer sehr unbedeutend, sie beträgt im günstigsten Falle ca. 3 pCt. des angewandten Carbotrithiohexabromids.

Destillirt man nicht ganz bis zur Trockne, sondern nur soweit, bis der Rückstand eine breiige Consistenz angenommen hat, und zieht dann denselben mit Aether aus, so werden beim Verdunsten der Aetherlösung von einer gelblichen Flüssigkeit durchtränkte Krystalle erhalten, welche beim gelinden Erwärmen rein und farblos an die Wände des Gefässes sublimiren, und welche durch ihren Geruch, Flüchtigkeit, Löslichkeit und besonders durch ihren Schmelzpunkt 85—90°, sowie durch die ausgeführte Brombestimmung (93.36 pCt. Br statt 96.38 pCt.) als fast reiner Tetrabromkohlenstoff, CBr_4 , nachgewiesen werden konnten.

Der im Rückstand hinterbleibende und vom Aether nicht gelöst werdende blaue Körper ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich. Von Wasser wird er gar nicht gelöst, Alkohol und Aether lösen ihn spurenweise, indem sie sich schwach röthlich oder violett färben, auch Eisessig löst nur Spuren unter Rothfärbung auf. In concentrirter Schwefelsäure, sowie in Phenol löst er sich leicht mit prachtvoll blauer Farbe, welche beim Schütteln mit etwas Zinkstaub in braunroth übergeht. Auch von concentrirter Salpetersäure wird er, jedoch weniger leicht, mit blauer Farbe, die einen Stich in's Röthliche zeigt, gelöst.

In Anilin löst er sich mit brauner Farbe, dabei findet aber eine chemische Einwirkung statt, so dass er sich nicht mehr in unveränderter Form daraus abscheiden lässt. Beim Digeriren mit etwas Natronlauge und Zinkstaub bildet sich eine braune Lösung, aus welcher durch Salzsäure braune Flocken (vielleicht die Hydroverbindung?) ausgefällt werden. Aus der Lösung in Schwefelsäure wird er durch Wasser, aus der Lösung in Phenol durch Aether als blaues Pulver unverändert wieder ausgefällt, und wir haben meistens dieses letztere Verfahren, Lösen in Phenol und Fällen mit Aether zum Zwecke seiner Reinigung angewandt. Es ist jedoch sehr schwierig, ihn durch längeres Stehen im Exsiccator oder Erwärmen auf 100° von geringen

Beimengungen durch die angewandten Lösungs- und Fällungsmittel zu befreien.

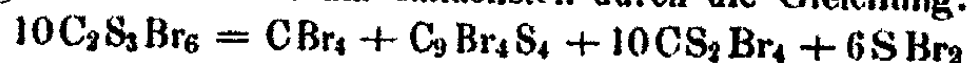
Bei höherer Temperatur verflüchtigt sich aber von der Substanz selbst, wenigstens nimmt das Gewicht bei 120° und noch rascher bei 130° continuirlich ab. So verloren 0.380 g aus ihrer Phenollösung durch gewöhnlichen (feuchten!) Aether ausgeschiedene Substanz, welche längere Zeit im Exsiccator gestanden hatte, bei 100° 3.94 pCt. und eine weitere Abnahme fand bei dieser Temperatur nach nochmaligem einstündigem Erhitzen nicht mehr merklich statt. Beim Erhitzen gegen 120° betrug aber die Gesamtabnahme nach etwa 10 Stunden 12 pCt., und beim darauf folgenden Erhitzen auf 130° stieg dieselbe schon nach wenigen Stunden auf 21.5 pCt. Dabei hatte die zurückbleibende Substanz ihre tiefviolette Farbe nicht eingebüsst und schien auch sonst keine chemische Veränderung erfahren zu haben.

Die Elementaranalysen, welche mit der bei 100° getrockneten Substanz ausgeführt wurden, ergaben, dass diese gefärbte Verbindung nicht nur aus Kohlenstoff, Schwefel und Brom besteht wie das Ausgangsmaterial, sondern dass auch noch Wasserstoff und Sauerstoff darin enthalten sein muss. Am besten stimmen die analytischen Resultate mit einer der beiden Formeln $C_9Br_4S_4 \cdot 2H_2O$ oder $C_9Br_4S_4 \cdot 3H_2O$ überein.

	$C_9Br_4S_4 \cdot 2H_2O$	$C_9Br_4S_4 \cdot 3H_2O$	Gefunden wurde	
	verlangt	verlangt	I.	II.
C	18.24	17.71	18.13	18.92 pCt.
H	0.67	0.98	1.25	0.88 „
S	21.61	20.98	20.08	— „
Br	54.00	52.46	54.28	— „

Der ersteren Formel entsprechen ferner 6.08 pCt., der letzteren 8.85 pCt. Wasser. Es sind dies Procentmengen, welche der zwischen 100 und 120° gefundenen Gewichtsabnahme sehr nahe kommen.

Als Produkte der Zersetzung des Carbotrithiohexabromids beim Erhitzen sind somit folgende nachgewiesen worden: 1) der blaue Farbstoff $C_9Br_4S_4 \cdot 2H_2O$; 2) Tetrabrommethan CBr_4 ; 3) als Hauptprodukt ein flüssiges Destillat, in welchem neben Bromschwefel und etwas freiem Brom (wohl von einer Dissociation des Bromschwefels herührend) die Verbindung CS_2Br_4 enthalten war. Der Zersetzungs-vorgang lässt sich daher am einfachsten durch die Gleichung:



wiedergeben, und wenn diese Gleichung besonders in Bezug auf den blauen Farbstoff, nicht genau den Mengenverhältnissen entspricht, so dürfte der Grund davon wohl darin zu suchen sein, dass von der ursprünglichen Verbindung $C_2S_3Br_6$ ein grösserer Theil auch unzer- setzt überdestillirt.

Die Bildung eines blaugefärbten, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslichen, wesentlich nur aus Kohlenstoff, Schwefel und Brom bestehenden Körpers bietet jedenfalls grosses Interesse. Unsere Versuche über die Constitution desselben näheren Aufschluss zu erhalten, sind jedoch bis jetzt an der geringen Menge verfügbarer Substanz, sowie an der Indifferenz derselben gegen die meisten Reagentien gescheitert. Es wird jedoch keinem Zweifel unterliegen, dass dieselbe in das Gebiet der aromatischen Verbindungen gehört, und dass er namentlich die für diese charakteristische stabilere Verkettung der Kohlenstoffatome besitzt. Es ist ferner für uns ziemlich sicher, dass die die Färbung bedingende Ursache in zwei unter sich gebundenen Schwefelatomen zu suchen ist. Für diese Annahme spricht namentlich die entfärbende Wirkung, welche Zinkstaub oder andere Reduktionsmittel hervorzubringen vermögen. Zu den bis jetzt bekannten Chromophoren $\text{---N}=\text{N---}$, ---O---O--- , NO_2 u. s. w. dürfte somit auch die Gruppe ---S---S--- gerechnet werden, und es ist vielleicht die färbende Ursache mancher schwefelhaltender Farbstoffe, wie z. B. des Methylenblaus auf das Vorhandensein dieser oder einer ähnlichen Gruppe zurückzuführen.

Die eigenthümliche Condensation, welche ein aus Brom und Schwefelkohlenstoff entstehendes Produkt beim Erhitzen erleidet, gehört somit, da der blaue Körper seiner ganzen Natur nach als aromatische Verbindung betrachtet werden muss, zu den wenigen Reaktionen, durch welche ein Uebergang aus der Fettreihe in die aromatische Reihe beziehungsweise durch welche die Synthese complicirter organischer Moleküle aus einfachen Verbindungen bewerkstelligt werden kann, und es dürfte das genauere Studium dieses interessanten Körpers zu manchen theoretisch wichtigen Folgerungen Veranlassung geben.

Stuttgart, Chem. Laboratorium der technischen Hochschule,
April 1883.

228. Carl Hell und Fr. Urech: Weitere Beobachtungen über das Verhalten der Kohlenstoffthiobromide.

(Eingegangen am 7. Mai; vorlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Anschluss an die vorhergehende Mittheilung haben wir noch einige ergänzende Beobachtungen nachzutragen, welche wir in letzter Zeit mit dem Carbotrithiohexabromid und seinem Ausgangsprodukt, der Verbindung CS_2Br_4 , gemacht haben.

Schon früher haben wir die Einwirkung des Broms auf $\text{C}_2\text{S}_3\text{Br}_6$ bei Gegenwart von Wasser besprochen. Wir konnten

damals nur $\frac{2}{3}$ des Schwefels zu Schwefelsäure oxydirt erhalten und glaubten daraus den Schluss ziehen zu müssen, dass eines der drei Schwefelatome in festerer Verbindung mit dem Kohlenstoff angenommen werden müsse. Ein neuerdings vorgenommener, quantitativer Versuch ergab nun die Ursache dieser Differenz. Es zeigte sich nämlich, dass beim Oeffnen der Röhre mit ziemlicher Heftigkeit ein Gas entwich, welches grösstentheils aus Kohlenoxysulfid bestand.

Ueber Wasser aufgefangen, wurde es allmählich von demselben absorbirt, rasch beim Zusatz von Alkali, wobei Schwefelkalium und kohlen-saures Kali entstand. Ein grösserer Theil des Kohlenoxysulfids war aber auch noch in dem überschüssigen Brom gelöst und entwich erst beim Erwärmen. Das Auftreten dieses so leicht oxydirbaren Zwischenproduktes bei Gegenwart von Brom und Wasser lässt sich nur dadurch erklären, dass das letztere allmählich mit Bromwasserstoff gesättigt und dadurch die oxydirende Wirkung des Broms beschränkt und schliesslich ganz aufgehoben wurde. Die Bildung von Kohlenoxysulfid wird daher auch dann anzunehmen sein, wenn Schwefelkohlenstoff, Brom und Wasser in geeigneten Mischungsverhältnissen mit einander erhitzt werden.

Weiter haben wir früher gezeigt, dass beim Zusammenstehen von Schwefelkohlenstoff mit Brom und nachfolgender Destillation auf dem Wasserbade zunächst eine braune, ölige Verbindung vom specifischen Gewicht 2.88 bei 15° entsteht, deren Zusammensetzung sehr nahe der Formel CS_2Br_4 entspricht, und aus welcher erst durch Entziehung von Bromschwefel die Verbindung $\text{C}_2\text{S}_3\text{Br}_3$ resultirt. Diese Wegnahme von Bromschwefel lässt sich durch Zusammenstehen mit Wasser, oder rascher dadurch bewerkstelligen, dass man zu der ätherischen Lösung der Verbindung CS_2Br_4 vorsichtig etwas Alkohol hinzufügt. Setzt man jedoch zu der unverdünnten Verbindung überschüssigen Alkohol hinzu, so findet eine äusserst heftige Einwirkung statt. Unter starker Erwärmung entsteht viel Aethylbromür und es bildet sich eine schwefelreiche, zähe, weissliche Masse, welche bei der Analyse 2.95 pCt. Kohlenstoff, 53.78 pCt. Schwefel und 43.39 pCt. Brom ergab. Eine Formel lässt sich jedoch aus diesen Zahlen nicht ableiten, da der Körper jedenfalls eine grosse Menge Schwefel im freien Zustande enthielt.

Das Carbotrithiohexabromid wirkt in der Kälte nicht merkbar auf Alkohol ein, auch in siedendem Alkohol ist es schwer löslich. 100 Theile Alkohol lösen in der Siedehitze etwa 5.5 Theile der Verbindung auf. Beim längeren Kochen mit Alkohol scheint aber eine chemische Einwirkung stattzufinden, was schon an der zunehmenden Färbung des Alkohols erkennbar ist. Erhitzt man das Hexabromid mit Alkohol in einer zugeschmolzenen Röhre auf 120° , so entweicht beim Oeffnen derselben ein brennbares Gas mit deutlichem Mercaptan-

geruch. Sehr leicht wirkt das Carbotrithiohexabromid auf Phenole ein. Beim Erwärmen mit Phenol, Kresol, Kreosol im Wasserbade entstehen tiefroth gefärbte Flüssigkeiten, welche sich auf Zusatz einer Säure entfärben. Der Methyläther des Phenols i. e. Anisol giebt dagegen keine derartig gefärbte Verbindung. Eine ätherische Lösung von Hydrochinon und Carbothiohexabromid färbt sich schon in der Kälte allmählich gelb und bald scheiden sich die schwarzgrünen, metallisch glänzenden Prismen des Chinhydrons aus.

Das Carbotrithiohexabromid wirkt daher, indem ihm Brom entzogen wird, wie ein schwaches Oxydationsmittel.

Schliesslich dürfte vielleicht noch die Thatsache einiges Interesse verdienen, dass das Carbotrithiohexabromid von englischer Schwefelsäure kaum angegriffen wird. Es löst sich beim Kochen mit derselben darin auf, krystallisirt aber nach dem Erkalten grösstentheils unverändert wieder heraus.

Stuttgart, April 1883. Chem. Laborat. der techn. Hochschule.

229. A. Ladenburg: Ueber die Imine.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 7. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vergleicht man die Ammoniakderivate von Alkoholen und Säuren, so zeigt sich bekanntlich eine weitgehende Analogie. Freilich fehlen bei den letzteren einige Glieder, wie die den Ammoniumbasen und den Polydaminen entsprechenden Verbindungen. Doch bleiben immerhin der Analogien genügend übrig, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

$C_2H_5NH_2$	$C_2H_3ONH_2$
Aethylamin	Acetamid
$(C_2H_5)_2NH$	$(C_2H_3O)_2NH$
Diäthylamin	Diacetamid
$(C_2H_5)_3N$	$(C_2H_3O)_3N$
Triäthylamin	Triacetamid
$C_2H_4(NH_2)_2$	$C_4H_4O_2(NH_2)_2$
Aethylendiamin	Succinamid
C_2H_4NH	$C_4H_4O_2NH$
?	Succinimid

Sehr bemerkenswerth erscheint es aber, dass ein der letzten Formel links entsprechender Körper noch nicht dargestellt ist¹⁾, und überhaupt von den Gliedern dieser Reihe nur wenige bekannt sind.

¹⁾ Das Spermin hat, wie es scheint, eine solche Zusammensetzung, aber wohl ein höheres Molekulargewicht.

Schon vor etwa 8 Jahren, als ich diese Ueberlegungen anstellte, machte ich Versuche zur Ausfüllung der Lücke und zwar dachte ich, naheliegenden Analogien folgend, es müsse sich die Verbindung C_2H_4NH aus dem Aethylendiamin durch Ammoniakentziehung, oder die damit homologe Verbindung C_4H_8NH durch Reduktion des Succinimids darstellen lassen. Da aber auf diesen Wegen zunächst keine Resultate erzielt wurden, so gab ich die Versuche nach einiger Zeit auf.

Als dann die schönen Untersuchungen von Pinner und Klein über die Imidoäther erschienen¹⁾ und die von Bell ausgeführte interessante Synthese des Pyrrols²⁾, wurde ich wieder an meinen früheren Gedankengang erinnert und nahm die Versuche zeitweilig auf, um sie ebenso resultatlos nach einiger Zeit wieder zu verlassen.

Erst vor einem Jahr etwa, als ich die nahen Beziehungen zwischen Tropin und Piperidin auffand, musste ich dieser alten Versuche gedenken. Denn offenbar gehört auch das Piperidin in die Klasse der von mir gesuchten Verbindungen, für welche der Name Imine durch die bestehende Nomenclatur angezeigt ist.³⁾

Zu einer Synthese des Tropins erschien eine einfache und möglichst durchsichtige Synthese des Piperidins fast nothwendige Vorbedingung und so nahm ich denn mit grösserer Energie die alten Versuche wieder auf.

Nach neuen vergeblichen Bemühungen Glutarimid (Schmelzpunkt 152—153°) zu reduciren, versuchte ich aus dem Trimethylcyanid ein Diamin zu gewinnen und diesem Ammoniak zu entziehen. Leider ist mir auch dies noch nicht vollständig gelungen und ich möchte durch diese vorläufige Mittheilung mir nur das Recht wahren, diese zeitraubenden Versuche ungestört zu Ende zu führen.

Ueber die Reduktion der Dicyanide zu Diaminen ist schon vor vielen Jahren von Fairley⁴⁾ eine vorläufige Notiz erschienen, wonach diese Umwandlung mit grösster Leichtigkeit und ganz glatt erfolgen soll. Obgleich diese Angabe in die meisten Lehrbücher übergegangen ist, so kann ich sie doch nicht für richtig halten. Wenigstens erfolgt nach meinen ziemlich ausgedehnten Erfahrungen diese Ueberführung niemals ohne Bildung von Ammoniak, welches sogar das Hauptprodukt der Reaktion ist. Die Schwierigkeit besteht eben gerade in der Trennung des gebildeten Diamins von dem Ammoniak. Erst nach vielen Versuchen habe ich eine solche Trennung durch Umwandlung des Diaminchlorhydrats in das Perjodid mittelst Jodjodkalium, welches

¹⁾ Diese Berichte X, 1890.

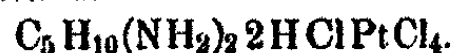
²⁾ Diese Berichte X, 1868 und XIII, 877.

³⁾ Vergl. Tscherniak und Nestor, diese Berichte XVI, 345.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm., Suppl. 3, 371.

das Chlorammonium nicht fällt, und durch lange fortgesetztes Auswaschen bis zum Verschwinden der Nessler'schen Reaktion, gefunden.

Die Reduktion des Dicyanids habe ich in ätherischer Lösung durch Zink und Salzsäure ausgeführt. Die entstandenen Chlorhydrate wurden durch Natron zerlegt und die Basen durch überhitzten Wasserdampf aus einer Kupferblase übergetrieben. Das Destillat wurde durch Salzsäure neutralisirt und durch Jodjodkalium gefällt. Schliesslich wurde das Perjodid durch Behandlung mit Silber und Chlorsilber in das Chlorhydrat übergeführt. Dieses wird so als farblose, in Prismen krystallisirende, wenig hygroskopische Masse erhalten. Das entsprechende Goldsalz ist leicht löslich und bildet hellgelbe Krystalle. Das Platindoppelsalz ist in kaltem Wasser nicht sehr leicht löslich, bildet beim raschen Verdampfen trübe Nadeln, bei langsamer Verdunstung oder beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser goldgelbe lange Prismen. Die Analysen dieses Salzes stimmen auf die Formel:



	Gefunden		Berechnet
C	12.2	12.16	11.74 pCt.
H	3.5	3.17	3.1 »
N	5.97	—	5.48 »
Pt	38.03	37.75	38.0 »

Der Bildungsweise nach muss die Base als Pentamethyldiamin angesehen werden. Dieselbe besitzt eine ausserordentliche Beständigkeit, selbst nach dem Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 160° wird sie grösstentheils unverändert wiedergewonnen. Auch beim Erhitzen des Chlorhydrats derselben mit Wasser auf 200° tritt keine wesentliche Zersetzung ein, erst bei 220° lassen sich kleine Mengen von Chlorammonium nachweisen. Eine wesentliche Veränderung erleidet die Base erst, wenn man sie mit überschüssigem Natron auf 250—270° erhitzt. Es wird dann viel Ammoniak abgespalten und daneben, wie es scheint, eine Base von der Zusammensetzung des Piperidins gebildet. Leider habe ich diese bisher in zu kleiner Menge erhalten, um sie von noch vorhandenem Pentamethyldiamin zu trennen. Die für das Platinsalz erhaltenen Zahlen liegen zwischen denen für Piperidin- und Pentamethyldiaminsalz berechneten.

	Gefunden	Ber. für $(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N})_2\text{PtCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Ber. für $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2\text{H}_4\text{PtCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Pt	35.3	33.6	38.0 pCt.

Ich kann daher einstweilen mich noch nicht darüber aussprechen, ob die so gewonnene Base identisch oder nur isomer mit Piperidin ist. Im Geruch steht sie dem letzteren jedenfalls sehr nahe. Zweifel an der Identität sind mir aber dadurch aufgestiegen, dass ich bei der Reduktion des Trimethyleneyanürs neben Pentamethyldiamin eine

Base von der Zusammensetzung des Piperidins erhalten habe, die ich aber trotzdem einstweilen mit diesem nicht für identisch halten kann. Das Goldsalz dieser Base scheint nämlich löslicher, das Platinsalz schwerer löslich als die entsprechenden Piperidinverbindungen.

Die Analyse des Platinsalzes, das in gelben glänzenden Blättchen krystallisirt, gab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $(C_5H_{11}N)_2PtCl_6H_2$
C	20.2	20.7 pCt.
H	4.8	4.2 »
Pt	34.03	33.6 »

Diese letztere Base könnte allerdings auch das doppelte Molekulargewicht besitzen und ein Dipentamethylendiamin sein, was ich von der oben erwähnten Base, ihrer leichten Flüchtigkeit wegen, nicht glaube.

280. A. Pöchl: Zur Lehre vom Pepton.

(Eingegangen am 7. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Meine vorläufige Mittheilung (diese Berichte XIV, 1355) hat einen Theil meiner Arbeit über Pepton gebracht und eingehend habe ich dieselbe in einer Inauguralschrift¹⁾ kürzlich veröffentlicht. Nachstehend will ich in Kurzem den Bericht über diese Untersuchungen abstaten. In Hinsicht der Eigenschaften des Peptons erwiesen sich alle Angaben von Eichwald²⁾ über Pepton, welches er durch künstliche Verdauung von Hühnereiweiss erhalten und von ihm in Colloidsäcken gefunden mit dem von mir dargestellten Serum- und Fibrin-Pepton übereinstimmend. Somit können wir die Existenz nur eines Peptons anerkennen.

Mit Alkohol gefüllt ist das Pepton ein weisser, zartflockiger Niederschlag; im Wasserbade eingetrocknet, eine gelbliche, brüchige, sehr hygroskopische Masse, die sich in wenig Wasser ausserordentlich leicht und in der Kälte zu einer durchsichtigen, farblosen Flüssigkeit auflöst. Diese Lösung wird durch Kochen nicht verändert. Säure und Ferrocyankalium rufen keine Fällung hervor. Maly (Handbuch der Physiologie von L. Hermann, 1880. V. Band, I. Th., 102) stimmt dieser Reaktion nicht völlig bei, er sagt: »Gelbes Blutlaugen-

¹⁾ A. Pöchl. Ueber das Vorkommen und die Bildung des Peptons, ausserhalb des Verdauungsapparates und über die Rückverwandlung des Peptons in Eiweiss. St. Petersburg, 1882.

²⁾ Eichwald. Die Colloidartung der Eierstücke. Würzburg 1865, 57.

salz in Verbindung mit Essigsäure giebt keinen Niederschlag und das wird gewöhnlich als Differenzreagens zu den eigentlichen Eiweisskörpern betrachtet, die dadurch gefällt werden; doch lässt sich häufig in sehr sorgfältig dargestelltem Fibrinpepton noch ein kleiner Niederschlag erhalten, nicht im Eiweisspepton.

Bei Versuchen, die ich in dieser Richtung angestellt, konnte ich in reinen Peptonlösungen einen solchen Unterschied zwischen Eiweisspepton und Fibrinpepton nicht finden und habe vielfach sogar recht concentrirte Fibrinpeptonlösungen mit Essigsäure und gelbem Blutlaugensalz geprüft, ohne einen Niederschlag zu erhalten. Die Ursachen zu diesem Widerspruch mit Maly wird wohl in einer ungenügenden Entfernung des Eiweisses liegen oder es waren vielleicht bei Maly's Versuchen die nachstehend beschriebenen Bedingungen zur Rückverwandlung des Peptons in Eiweiss vorhanden.

Zusatz von concentrirter Salpetersäure und Ammoniak färbt die Lösung dunkelgelb. Dagegen geben Metallsalze und Gerbsäure flockige Niederschläge, die, wenn die Lösung concentrirt ist, augenblicklich eintreten und zuweilen so voluminös sind, dass sie die Flüssigkeit vollkommen ausfüllen; — ist hingegen die Flüssigkeit verdünnt, so erscheinen die Niederschläge nur nach einiger Zeit, so dass man bei flüchtiger Untersuchung glauben könnte, es würde überhaupt nichts gefällt. Dennoch wird das Pepton, wenn die Lösung desselben nur wirklich neutral ist, durch neutrale Metallsalze stets vollständig gefällt und die Niederschläge setzen sich immer ganz gut ab, so dass die Flüssigkeit sich vollkommen klärt.

Hoppe-Seyler giebt im Handb. der phys. und path. Anal. 1875, 248 an, dass Pepton weder durch Bleizucker, noch durch basisches Bleiacetat fällbar ist; in seiner physiologischen Chemie von 1879, jedoch S. 228 giebt er die Fällung des Peptons mit basischem Bleiacetate zu.

Meine Versuche ergaben mir das Resultat, dass selbst in verdünnten Peptonlösungen basisches Bleiacetat Fällung resp. Trübung hervorruft. Was jedoch die Bleizuckerlösung anbetrifft, so erhält man eine Fällung nur bei Abwesenheit freier Säure und in nicht allzuverdünnten Lösungen. Bleizucker reagirt alkalisch; zudem verliert Bleizucker beim Trocknen über 100° C. mit Wasser gleichzeitig auch etwas Säure. Letztere Umstände haben vielleicht dazu beigetragen, im Bleizucker ein besseres Fällungsmittel für Pepton zu erkennen, als es wirklich der Fall ist. Die Fällung mit basischem Bleiacetat setzt sich selbst aus verdünnteren Lösungen schnell und grossflockig ab, während die Fällung mit neutralem Bleisalz sich selbst in concentrirten Lösungen als gleichmässige Trübung darstellt.

Die Fällungen mit Kupfersalz und Eisensalz konnte ich nur in concentrirteren Lösungen erhalten. Dieses macht erklärlich, dass Kühne (Lehrbuch d. physiol. Chem. S. 48) sagt, Peptone würden durch Kupfervitriol und Eisenchlorid überhaupt nicht gefällt. Andererseits hat Kühne mit neutralem Bleiacetat Fällungen erhalten.

Gegenwart von freier Säure verhindert das Auftreten der Niederschläge mit Salzen der schweren Metalle ganz oder doch theilweise, so dass die Fällung unvollständig auftritt; nur basisches Bleisalz im Ueberschusse zugesetzt, bewirkt jedesmal eine Fällung, indem natürlich die Säure dadurch neutralisirt wird. Gerbsäure bewirkt immer einen bräunlichen, flockigen Niederschlag in Peptonlösungen, mögen dieselben neutral oder schwach sauer reagiren; doch bei alkalischer Reaction tritt dieser Niederschlag nicht ein, wohl aber die Niederschläge von den Metallsalzen. Millon's Reagens giebt in einer neutralen Peptonlösung eine bräunliche, flockige, beim Erwärmen sich röthende Färbung.

Es stimmen überhaupt die Angaben in der Litteratur über das Verhalten des Peptons zum Millon'schen Reagens nicht überein; Eichwald verweist gleich Kühne auf die beim Kochen des Peptons mit dem Reagens auftretende, für die Eiweissstoffe charakteristische, rothe Färbung. Nach C. G. Lehmann und Meissner, Henles und Pfeufer's, Zeitschr. 3. Reihe, Bd. VII, S. 7) tritt dagegen solche Färbung nicht ein. Bei Versuchen, die ich angestellt, erhielt ich in neutralen, wie auch schwachsauren Peptonlösungen mit Millon's Reagens einen Niederschlag, der beim Erwärmen rothe Färbung annahm.

In concentrirten, neutralen Peptonlösungen giebt absoluter Alkohol einen flockigen Niederschlag, der im verdünnten Weingeist leicht löslich ist. Saure oder alkalische Peptonlösungen werden durch Alkohol so gut wie gar nicht gefällt.

Die abweichenden Angaben über die Eigenschaften des Peptons finden zum Theil ihre Erklärung durch die Darstellungsmethode desselben und speciell spielt hierbei die Entfernung des Eiweisses eine wesentliche Rolle und andererseits eventuelle Fäulnisseinwirkung. So z. B. erhält man beim Entfernen des Eiweisses nach Hofmeister (Zeitschr. f. physiol. Chemie IV, p. 263) durch Erwärmen mit Bleioxyd ein Produkt, welches kein Pepton mehr ist, sondern ein Zersetzungsprodukt, welches kein optisches Drehungsvermögen aufweist.

Als die beste Methode zur Entfernung von Eiweisskörpern hat sich das zuerst von Hoppe-Seyler in Vorschlag gebrachte Verfahren des Kochens mit essigsauerm Eisenoxyd erwiesen.

Bei Fäulnisseinwirkung erhielt ich ein Produkt, welches alle Eigenschaften des Peptons aufwies, bis auf folgende Unterschiede: es

verliert das optische Drehungsvermögen und das weiter erwähnte Rückverwandlungsvermögen; es wird nicht von basischem Bleiacetat gefällt, wird von Aetzkali unter Trimethylaminbildung leicht zersetzt und desgleichen auch von unterbromigsaurem Natron unter Stickstoffabspaltung. Dieses der Fäulniswirkung unterworfenen Pepton — nenne ich Ptomopepton — und werde in nächster Mittheilung Näheres darüber bringen.

Noch mehr als die Darstellungsmethoden sind die in der Literatur in Anwendung gebrachten quantitativen Peptonbestimmungsmethoden mit bedeutenden Fehlerquellen verbunden. So z. B. kann man nach Entfernung des Eiweisses nach Hofmeister durch Erwärmen mit Bleioxyd die Peptonbestimmung unmöglich polarimetrisch machen, da das Resultat zuweilen negativ, doch stets zu gering ausfallen wird. Bei colorimetrischen Bestimmungen dagegen werden die Zersetzungsprodukte, welche die Biuretreaktion gleichfalls geben, mitbestimmt.

Meine Versuche über das Vorkommen des Peptons im thierischen Organismus ausserhalb des Verdauungsapparates betrafen anfangs verschiedene Fälle von renaler Albuminurie, später stellte ich meine Untersuchungen am Harn Hochfiebernder an, und zwar hauptsächlich bei Abdominal- und Flusstyphus und Pneumonien. Das Material zu den circa 300 Harnanalysen erhielt ich aus der Klinik der medizinischen Akademie und zwar vorwiegend aus der Klinik von Prof. Eichwald und kam zum Resultat, dass 65.3 pCt. der Harn Hochfiebernder quantitativ nachweisbare Mengen Pepton enthalten. Ferner ergab es sich, dass in jedem eiweisshaltigen Harn von saurer Reaktion Pepton nachgewiesen werden konnte. Zur Zeit des Lösungsstadiums der croupösen Pneumonie waren die Peptonmengen im Harn recht beträchtlich. Die grösste Menge in einem solchen Falle betrug 15 pCt. Pepton. Wird der Harn des Kranken durch irgend welche Umstände neutral oder alkalisch gelassen, so verringert sich resp. schwindet der Peptongehalt im Harn. Eine noch bemerkenswerthere Thatsache besteht darin, dass in vielen Fällen, in denen der saure Harn sich frei von Eiweiss erwies, aber peptonhaltig war, sich sofort Eiweiss zeigte und der Peptongehalt verringert erschien, sogar schwand, sobald durch irgend welche Ursachen die Reaktion des Harnes alkalisch wurde.

In einem Falle von Leukämie wurde der Peptongehalt mehrfach in Gegenwart von beträchtlichen Mengen Leucin und Tyrosin gefunden.

Ausser im Harn habe ich auch in verschiedenen Spata Pepton gefunden. Auch im Inhalte vom Ovarialcysten war dieser Bestandtheil nachgewiesen. Schliesslich muss ich auch der Untersuchung einer Krebsmasse erwähnen, in welcher Pepton nachgewiesen war.

Nur in dem Umstande, dass Maixner mit Bleihydrat die Trennung des Albumins ausführt, kann ich mir die Erscheinung erklären, dass

er bei renaler Albuminurie und überhaupt in den von ihm angeführten Fällen keine Spuren von Pepton finden konnte.

Ferner muss ich noch eines Umstandes erwähnen, der die Ausführung der Analyse eines solchen Harns betrifft, der Pepton enthält. Es wird nämlich bei Harnanalysen, in denen der Harnstoff durch Titration mit Mercurnitrat bestimmt ist, ein eventueller Peptongehalt im Harn das Resultat für Harnstoff zu hoch ausfallen lassen. Gewöhnlich wird nach Entfernung des Eiweiss, wenn solches vorhanden, der (peptonhaltige) Harn mit Mercurnitrat titriert. Hierbei muss man berücksichtigen, dass das Pepton von Mercurnitrat mit dem Harnstoff zusammen gefällt wird. Auf Grund einiger Versuche, die ich angestellt, um in solchen Fällen eine Korrektur des Harnstoffbefundes zu ermöglichen, habe ich nachstehenden Modus in Anwendung gebracht. Ich berechne nach gewöhnlicher Weise den Harnstoffgehalt aus dem Ergebniss der Titration und bestimme darauf den Peptongehalt im Harn polarimetrisch. Schliesslich bringe ich für jeden 1 Theil des gefundenen Peptons 0.22 Theile Harnstoff in Abzug. Letztere Zahl habe ich gefunden durch vergleichende Titirungen von Harnstofflösungen, denen bestimmte Mengen Pepton zugefügt waren.

Nachdem ich mich experimentell davon überzeugt, dass der Harn an und für sich keine peptischen Eigenschaften aufweist, stellte ich auf Grund der von Prof. Eichwald früher angestellten Experimente (Eichwald, Colloïdenentartung der Eierstöcke. Würzburg. 1865. pag. 66) extraintestinale Peptonisationsversuche ohne Mangansaftferment an, um obenerwähnte Erscheinungen zu erklären. Eichwald hat nämlich gefunden, dass flüssiges Hühnereiweiss nach Einwirkung einer schleimhaltigen Flüssigkeit (Bronchialschleim einer Katze) bei Luftabschluss und Bluttemperatur nach einigen Wochen in Pepton sich verwandelt. Meine Versuche bestanden in Folgendem:

Feinzerkleinertes Nierengewebe (einer Kalbsniere) liess ich auf das Serum von Pferdeblut einwirken und versetzte die Mischung mit verdünnter Salzsäure bis zur ausgesprochenen sauren Reaktion. Der Versuch wurde in 4 Gläsern gleichzeitig ausgeführt. Dieselben wurden in einen Brütöfen mit einer Temperatur von 30—35° C. gestellt. Es ergab sich, dass nach 3 Stunden bei Prüfung eines der Gläser auf Pepton sich ein reichlicher Gehalt desselben schon nachweisen liess. Die Trennung des Eiweiss wurde mit der Eisenmethode und die Diagnose auf Pepton wie im II. Kapitel beschrieben ausgeführt. Nach weiteren 3 Stunden, also nach 6 Stunden, ergab die approximative Schätzung eine wesentlichere Steigerung des Peptongehaltes. Das 3. Glas konnte nach 9 Stunden nicht sofort in Arbeit genommen werden und es wurde durch vorübergehendes Einsetzen in siedendes Wasser der Process unterbrochen, während das 4. Glas der Einwirkung der Temperatur des Brütöfens überlassen blieb und erst den

nächsten Tag, nachdem im Ganzen 22 Stunden verflossen waren, in Untersuchung genommen, die gleichzeitig mit dem Glase No. 3 ausgeführt wurde. Die Peptonmenge erwies sich in beiden Versuchsproben sehr gross und bei der approximativen Schätzung war im Glase No. 4 nur wenig mehr gefunden als im Glase No. 3.

Nachdem ich solche günstige Resultate bei Einwirkung von Nierengewebe auf Blutserum erhalten, machte ich auch einige Versuche an Blutfibrin.

Aus frisch entleertem Blut, das ich in sehr grossen Quantitäten aus dem benachbarten Schlachthause empfing, wurde durch Schlagen Fibrin erhalten, dasselbe durch andauerndes Kneten in öfters gewechseltem, weichem und äusserst schwach ammoniakalisch gemachtem Wasser gereinigt, bis es eine vollkommen weisse Farbe angenommen. Darauf wurde es zerfasert, mit 1.5 procentiger Salzsäure übergossen, worin es ziemlich schnell zu einer durchscheinenden gallertartigen Masse aufquillt. Mit derartig bereitetem gequollenem Fibrin wurden 6 Gläser (bezeichnet mit No. 1—6) jedes mit 30 g gequollenem Fibrin beschickt, darauf in jedes Glas 3 g zerkleinertes Nierengewebe (Kalbsniere) gebracht, welches in das Fibrin, ohne Wasserzusatz, mit einem Glasstab hineingerührt wurde, wo sie einer Temperatur von 30—35° C. ausgesetzt wurden. Gleichzeitig stellte ich zum Vergleich in den Brütöfen das Glas (No. 7) mit gequollenem Fibrin allein ohne jeglichen Zusatz, ein, anderes No. 8 mit Zusatz von 20 g verdünnter Salzsäure (1 procentig), ferner noch zwei Gläser No. 9 und 10 mit je 30 g gequollenem Fibrin und 20 ccm normalen abgestandenen, filtrirten Harnes, in welchem die Abwesenheit von Pepton, wie auch Mucin, vordem constatirt war.

Schon nach einer halben Stunde war in den Gläsern No. 1—6 um die Stücke von Nierengewebe herum deutlich eine Verflüssigung wahrnehmbar. Das Glas No. 7 war unverändert. In No. 8 war ein grosser Theil der Flüssigkeit von gequollenem Fibrin aufgenommen. In No. 9 und 10 war eine Veränderung nicht sichtbar. Der Inhalt des Glases No. 1 wurde einer qualitativen Prüfung auf Pepton unterworfen, dessen Gegenwart auf das Evidenteste nachgewiesen werden konnte.

Nach 2 Stunden hatte in den Gläsern No. 2—6 sichtlich die Verflüssigung zugenommen und es hatten sich um die einzelnen Stücke des Nierengewebes grosse Höfe von klarer, durchsichtiger Masse gebildet. Der Inhalt des Glases No. 7 blieb unverändert. In No. 8 war alle Flüssigkeit von gequollenem Fibrin aufgenommen und der ganze Inhalt des Glases bildete eine zusammenhängende Gallerte. In No. 9 und 10 hatte das Fibrin ein geringeres Volumen angenommen und war offenbar durch die Einwirkung des Harnes, resp. seiner Salze

geschrumpft. Der Inhalt des Glases No. 2 wurde einer colorimetrischen Peptonbestimmung unterworfen. Der Gehalt an Pepton erwies sich = 0,3 pCt.

Nach 3 Stunden hatte die Verflüssigung in den Gläsern No. 3—6 wesentlich zugenommen, und zwar der Art, dass die Höfe um die Nierenstücke zum Theil schon zusammengeflossen waren und die Flüssigkeit, die sich gebildet, war schwach gelblich gefärbt und ziemlich klar. Der Inhalt der Gläser No. 7—10 erwies sich als unverändert. Die colorimetrische Bestimmung des Peptons im Glase No. 3 ergab = 0.5 pCt.

Nach 10 Stunden hatte sich in den Gläsern 4—6 fast die ganze Masse zu einer ziemlich klaren Flüssigkeit gelöst, während das Nierengewebe sichtlich unverändert blieb und mit dem geringen Rest des Fibrins zu Boden gesunken war. No. 7 und 8 vollkommen unverändert. In No. 9 und 10 war der über dem geschrumpften Fibrin stehende Harn etwas trübe geworden; der Inhalt beider Gläser wurde auf Pepton geprüft, doch konnte die Gegenwart von Pepton nicht nachgewiesen werden.

Der Inhalt des Glases sub No. 4 ergab einen Gehalt von Pepton = 1.2 pCt.

Nach 24 Stunden war sichtlich eine Veränderung in den Gläsern sub No. 5 und 6 nicht eingetreten bis auf das Schwinden der geringen zurück gebliebenen Fibrinmenge. In No. 7 war gar keine Veränderung. In No. 8 waren an der Glaswandung aus dem gequollenen Fibrin geringe Mengen einer klaren Flüssigkeit ausgetreten. Eine Prüfung des Inhaltes des Glases No. 8 auf Pepton ergab negatives Resultat. Im Glase No. 5 wurde die Peptonbestimmung gemacht und gefunden = 1.4 pCt. Der Inhalt der Gläser No. 5 und 6 erwies sich wie auch der Inhalt der übrigen Gläser als geruchlos. Der Inhalt des Glases No. 6 wurde nach 26 Stunden auf Indol und Tyrosin geprüft. Die Gegenwart von Indol konnte jedoch nicht nachgewiesen werden, auch Tyrosin wurde nicht gefunden.

Aus Obigem ersehen wir, dass das Nierengewebe auf Serumalbumin und Fibrin offenbar peptonisirend wirkt und zwar ist die peptische Wirkung eine recht energische. Der Vergleichsversuch No. 8 wies nach, dass bei Einwirkung der Salzsäure unter gleichen Bedingungen auf Fibrin Peptonisation nicht stattfindet. Dem Versuch No. 9 und 10 bin ich weit entfernt die Bedeutung beizulegen, dass damit dem Harn überhaupt die Möglichkeit abgesprochen wird, unter Umständen peptisch zu wirken. Wie wir wissen hat Brücke ein peptisch wirkendes Ferment aus grossen Mengen Harn gewonnen, und ich beabsichtige mit diesem Versuch nur darzulegen, dass ein normaler, klar filtrirter Harn, als solcher, keine peptische Wirkung hat und dass die Peptonisation nicht etwa dem in den Nieren zurückgebliebenen

Harn zuzuschreiben wäre. Leider habe ich nicht mit dem Harn des geschlachteten Kalbes, dessen Nieren ich verwendet, gearbeitet, was natürlich mehr überzeugend für diese Behauptung wäre. Dafür kann ich aber anführen, dass ich mit Nierengewebe zu verschiedenen Zeiten und in grosser Anzahl Verdauungsversuche angestellt und die Peptonisation von Fibrin mir nie ausgeblieben war.

Die Versuche mit Nierengewebe geben genügende Erklärung dafür ab, dass ein eiweisshaltiger Harn bei saurer Reaktion stets Pepton aufweisen muss, wie solches auch meine Harnuntersuchungen ergeben haben. Hofmeister berichtet uns zwar die Untersuchung eines Hundeharns, der eiweisshaltig aber peptonfrei war¹⁾. Die Erklärung jedoch zu diesem Befunde kann ich mir nur damit machen, dass Hofmeister die Trennung des Eiweiss vom Pepton wahrscheinlich mit der von ihm in Vorschlag gebrachten Bleimethode ausgeführt, die, wie in Cap. II nachgewiesen, Verlust von Pepton bedingt.

Um sich eine Erklärung dafür zu geben, wie das Pepton mit grosser Regelmässigkeit und in beträchtlichen Mengen bei croupöser Pneumonie im Stadium der Lösung in dem Harn auftritt, stellte ich Versuche an, um die Einwirkung des Lungengewebes auf Fibrin zu prüfen.

Es wurden ähnlich den früheren Versuchen 6 Gläser mit je 30 g gequollenem (in 1.5 pCt. Salzsäure) Blutfibrin beschickt, in jedes Glas 3 g zerkleinerte frische Kalbslunge eingerührt und darauf der Einwirkung einer Temperatur von 30—35° C. unterworfen. Die Verflüssigung war nach einer halben Stunde schon sehr deutlich um die einzelnen Stücke der Lunge sichtbar. Die qualitative Prüfung auf Pepton wies den Gehalt desselben mit Evidenz nach. Nach 2 Stunden hatte die Verflüssigung zugenommen, so dass am Boden des Glases die Flüssigkeit schon zum Theil zusammengeflossen war, eine klare, schwach gelbröthliche Lösung bildend. Der Gehalt des Peptons erwies sich in einem der Gläser = 0.45 pCt. Nach 4 Stunden hatte sich der grösste Theil des Fibrins verflüssigt, die Lungengewebstücke hatten scheinbar sich nicht verändert und stiegen an die Oberfläche der Flüssigkeit. Die quantitative Bestimmung des Peptons ergab zum Resultat 0.86 pCt. Pepton. Nach 12 Stunden hatte sich fast die ganze Masse gelöst. Der Inhalt der Gläser stellte, bis auf die Lungenstücke, eine gelbliche, leichtbewegliche Flüssigkeit dar und bei Bestimmung der Menge des Peptons wurden = 1.93 pCt. gefunden. Nachdem zu einem der zurückgebliebenen Gläser noch 20 Tropfen Salzsäure (1.5 pCt.) zum Verdauungsgemisch zugefügt worden, liess man weitere 12 Stunden das Glas im Brütöfen stehen. Der Inhalt ergab 2.48 pCt. Pepton.

¹⁾ Hofmeister, Z. f. physiol. Chem. 1881, p. 140.

Die Lunge hat somit auch peptische Wirkung und ein Zusatz von Salzsäure hat, wie auch bei künstlichen Verdauungsversuchen mit Magensaft, eine Anregung der Peptonisation bewirkt. Die peptische Wirkung des Lungengewebes ist offenbar energischer, als diejenige des Nierengewebes.

In Folge der günstigen Resultate der Peptonisation von Eiweißkörpern mit Nieren- und Lungengewebe, stellte ich auch Versuche mit dem Gewebe des Ductenarms und des Dünndarms an. Die Versuche ergaben, dass auch hierbei Peptonisation stattfindet, wenn auch in geringerem Grade.

Die in neuester Zeit veröffentlichten Arbeiten von Ad. Wurtz und E. Bouchut (Compt. rend. 89, p. 425) über das Verdauungsferment von *Carica Papaya* forderten mich zu vergleichenden Versuchen mit dem von Wurtz aus dem Milchsaft der Pflanze dargestellten Ferment »Papain« auf.

Ich wandte mich deswegen an verschiedene Quellen in's Ausland, um das Papain, wie auch die Pflanze selbst zu erhalten, würde jedoch noch vor Einsendung der gewünschten Objecte Zeuge der Verwandlung des Fibrins in Pepton durch Einwirkung eines pflanzlichen Organismus. In einer der bei Seite gestellten Flaschen mit gequollenem (in 1,5 pCt. Salzsäure) Fibrin hat sich der Schimmelpilz entwickelt und um das Mycellum desselben herum war das Fibrin vollkommen verflüssigt; eine Prüfung auf Pepton ergab die Gegenwart desselben. Nachträgliche Versuche mit künstlicher Verpflanzung von *Penicillium glaucum* auf gequollenes Fibrin ergaben auch Peptonisation.

Nach Ankunft des Papain, sowie der *Carica-Papaya*-Blätter von Gehe & Co. stellte ich mit denselben Versuche an und es ergab sich, dass die Blätter von *Carica Papaya* in feinerkleinertem Zustande ebenso gut Peptonisation bedingen, wie das Papain. Ich stellte nachträglich auch Versuche an mit zerkleinerten Blättern von verschiedenen Dikotyledonen und die Peptonisation von gequollenem Fibrin ging in ausgezeichneter Weise vor sich, und zwar erhält man auf diesem Wege ausgezeichnet farbloses Pepton.

Die Verflüssigung des Fibrins unter Bildung einer klaren Flüssigkeit beginnt schon nach Verlauf von $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden.

Aus obigen Versuchen ersehen wir, dass sowohl thierisches, wie pflanzliches Gewebe Eiweißkörper in Pepton überführt.

Ich halte es noch für durchaus nöthig zu erwähnen, dass solche extraintestinale Peptonisationsversuche in Gegenwart von zuviel Salzsäure, z. B. mehr als 2,5 pCt. vollkommen misslingen können. Untersuchungen über die Hemmungsmittel der Peptonisation habe ich bereits in Angriff genommen.

Die Peptonisation habe sich stets nur bei saurer Reaktion eintreten gesehen und diesen Umstand steht in scheinbarem Widerspruch zu dem Faktum, dass in Colloidflüssigkeiten, in denen Lakmus neutrale Reaktion aufweist, Bichwald Peptonbildung constatirt hat. Doch macht schon Bichwald (l. c. p. 55) darauf aufmerksam, dass nur das freie (durch Hitze coagulirbare) Albumin in die Peptonbildung hineingezogen wird, während das Natronalbuminat unverändert bleibt. Die Eiweisskörper spielen die Rolle einer Säure, folglich ist in einer Flüssigkeit, in der freies Albumin vorhanden ist, freie Säure vertreten.

Schliesslich halte ich es noch für nothwendig darauf zu verweisen, dass die vergleichende Physiologie in den verschiedenen Variationen des Nutritionsprocesses niederer Organismen eine Menge von Analogien für eine Peptonbildung, wie sich sie beobachtet liest.

Doch da man die Peptonbildung bis jetzt nur Enzymen zuschrieb, die dem Verdauungsapparat zukommen, so wurden oft in der vergleichenden Physiologie Organe, welche Verflüssigung von Fibrinflocken bedingten, als spezifische Verdauungsapparate angesprochen. Das Ergebniss unserer Versuche lässt zur Genüge die Unzulässigkeit einer solchen Schlussfolgerung erkennen.

Krukenberg²⁾ hat unter vielen anderen die für uns besonders interessante Beobachtung gemacht, dass selbst ein so einfaches protoplasmatisches Gebilde, wie das Plasmodium der Mycomyceten ein peptisches Enzym enthält. (In der Verflüssigung von rohem und gekochtem Fibrin, wie gekochtem Hühnereiweiss bei Gegenwart des Plasmodiums fand Krukenberg den Beweis für die Anwesenheit des Enzyms). Bei Gelegenheit der Untersuchungen über den Verdauungsmodus der Actinien verweist Krukenberg³⁾ mit Recht, unter Anführung einiger nächstehend besprochener literarischer Belege, dass viele normale, wie pathologische intestinale und extraintestinale Prozesse bei den höher organisirten Formen manches Uebereinstimmende mit dem Verdauungsmodus der Colenteraten bieten werden.

¹⁾ Vergl. Krukenberg: Untersuchungen aus dem physiologischen Institut Heidelberg I. 327—340. II. p. 1—44. Vergl. physiologische Studien an den Küsten der Adria 1880. I. Abtheilung p. 38—77. IV. Abtheilung p. 35—44. V. Abtheilung p. 58—72 und Léon Frédéricq. (Jahresber. der Thierchemie 1878, p. 300.)

²⁾ Krukenberg, Untersuchungen aus dem physiol. Institut. Heidelberg. Bd. II. Heft 3, p. 273.

³⁾ Krukenberg, Vergl. physiologische Studien an den Küsten der Adria. 1880, I. p. 55.

Einige an meine Lungenpeptonisationsversuche erinnernde Erscheinungen finden wir bei Krukenberg angeführt. W. Filehne¹⁾ beobachtete nämlich eine enzymatische Wirkung mit dem Filtrate des Auswurfs zweier an Lungenbrand leidender Kranken. Verwerthen lassen sich diese Versuche nicht, da hierbei vielleicht von Fäulnisercheinungen die Rede ist. Auch die Beobachtung, welche Billroth gemacht hat, dass der in der Wunde liegende Theil des Catgut zuweilen schon in 3 Tagen resorbirt wird, findet in der Peptonisation seine Erklärung.

Eichwald²⁾ hat direkt den Nachweis geliefert, dass die Veränderungen, durch welche das Albumin flüssiger, pathologischer Produkte resorbirbar gemacht wird, in Peptonisation bestehen. Hierher gehören namentlich alle jene Fälle, in denen flüssiges Eiweiss sich in Contact mit Mucin befindet und diese Fälle sind bei der ausserordentlich weiten Verbreitung des Schleimstoffes zahlreich genug, ferner die Erscheinung von Vereiterung verschiedener Epithelialgewebe und Binde-substanzen und die Resorption entzündlicher Exsudate und hydropischer Ergüsse aus serösen Höhlen. Späterhin hat Eichwald³⁾ eine Reihe von Versuchen angestellt, bei denen Hunden grössere Mengen (300—500 ccm) Blutserums in die Pleura eingespritzt wurden. In verhältnissmässig sehr kurzer Zeit, 2—3 Tagen, war die Flüssigkeit bis auf den letzten Tropfen resorbirt. Wurde nicht so lange gewartet, sondern die rückständige Portion der unvollständig resorbirten Flüssigkeit der Pleura entnommen und vergleichsweise neben dem injicirten Blutserum analysirt, so wurde stets im Rückstande ein weit geringerer Gehalt an gerinnbarem Eiweiss nachgewiesen, dafür aber eine Menge von Eiweisspepton, welche zu den minimalen, in Blutserum nachweisbaren Mengen in gar keinem Verhältniss stand. Rindfleisch⁴⁾ erkennt die von Eichwald beschriebenen Erscheinungen der Veränderung von Colloids-substanzen der Eierstockcysten auch in der Tuberkulose. Eine solche Peptonisation glaubt Ludwig in den Lungen Phthisischer annehmen zu dürfen; er setzt voraus, dass die verkäste Tuberkalsubstanz bei der Körpertemperatur derartige Veränderungen eingeht und dass ihre Verflüssigung zur Bildung von Höhlungen führt.

Dass die Zerstörung gesunder Gewebe durch carcinomatöse Herde durch Verflüssigung und Peptonisation bedingt wird, hat vieles Wahr-

¹⁾ Filehne, Erlanger phys. med. Sitzungsber. 1877, 11. Juni.

²⁾ Eichwald, Colloidentartung, p. 66.

³⁾ Eichwald, Beiträge zur Chemie der gewebbildenden Substanzen. 1883, p. 223.

⁴⁾ Rindfleisch, Handb. d. spec. Pathol. u. Therapie. Ziemsen. V. Bd. Chronische und akute Tuberkulose. p. 174.

scheinliche für sich und wird durch den Nachweis des Peptongehaltes, den ich bei Untersuchung einer Krebsmasse constatirt, unterstützt.

Die Rückverwandlung von Pepton in Eiweiss ist eine Frage, deren Erörterung augenblicklich für die physiologische Chemie von grösster Wichtigkeit ist und doch haben sich nur sehr wenige Forscher direkt an dieselbe gemacht und auch diejenigen, welchen sich diese Frage von selbst fast aufdrängte, haben dieselbe einem eingehenderen Studium nicht unterworfen.

Ich halte mich dazu berechtigt, eine Rückverwandlung des Peptons zu Eiweiss zu erkennen, sobald ich das Pepton in einen Körper verwandele, der die für die Eiweissstoffe anerkannt charakteristischen Eigenschaften aufweist. Hoppe-Seyler¹⁾ präcisirt in nachstehender Weise die für Albuminstoffe charakteristischen Fällungen: 1) durch starke Mineralsäure; 2) durch Essigsäure oder Salzsäure und Ferrocyankalium; 3) durch Essigsäure und reichlichen Zusatz concentrirter Lösung von neutralen Salzen der Alkalien oder alkalische Erden — darauf folgen einige Reaktionen, welche auch dem Pepton zukommen.

Wie ich bereits in meiner vorläufigen Mittheilung erwähnt²⁾, haben meine Versuche mich zur Ueberzeugung gebracht, dass Pepton durch Behandlung mit wasserentziehenden Substanzen, wie Alkohol und neutrale Alkalisalze in Eiweiss zurückverwandelt wird.

Es war bei Gelegenheit der Ausfällung des Peptons mit Alkohol, dass ich die Rückverwandlungserscheinung zuerst beobachtete.

In den Fällen, in denen ich die Fällung mit Alkohol aus Peptonlösungen ausführte, die neben Pepton auch neutrale Salze in grösserer Menge enthielten (eingedampfte Peptonlösungen mit Chlornatriumgehalt), war die Bildung von Eiweiss wesentlich erhöht.

Versuche der Rückverwandlung durch direkte Einwirkung von Glaubersalz gelangen mir auch. Ich liess Glaubersalzkrystalle im eigenen Krystallwasser auf dem Wasserbade schmelzen und setzte feinzerriebenes Pepton hinzu. Das Pepton backte zu einer zähen kleistrigen Masse zusammen und zeigte später die Reaktion des Eiweiss. Diese Erscheinung trat, wenn auch in wesentlich geringerem Grade, auch dann ein, wenn ich die Behandlung von trockenem Pepton mit Glaubersalz unter Erwärmung in einem Kolben mit Rückflusskühler vornahm. Bei andauernder Einwirkung von neutralen Salzen in Gegenwart von Alkohol auf Pepton habe ich als Rückverwandlungsprodukt einen Eiweisskörper erhalten, der nicht nur die Reaktion mit Essigsäure und Ferrocyankalium gab, sondern auch wesentlich an

¹⁾ Hoppe-Seyler, Handbuch der physiol. und pathol. chem. Analyse. IV. Auflage, 1875, p. 224.

²⁾ A. Pohl, diese Berichte XIV, 1355.

seiner Löslichkeit in kaltem Wasser eingebüsst hatte und durch concentrirte Salpetersäure fällbar war. Näheres über die chemischen Eigenschaften der Rückverwandlungsprodukte aus Pepton werde ich in Nachstohendem anführen.

Die Zeitdauer der Einwirkung von wasserentziehenden Substanzen scheint ein wesentlicher Umstand bei der Rückverwandlung zu sein, denn ich habe bei Ausfällungen des Peptons mit Alkohol bei kurzer Einwirkung desselben auf Pepton keine Rückverwandlung beobachtet.

Die Versuche von v. Wittich und Cohn, in denen eine Rückverwandlung von Pepton durch Einwirkung des galvanischen Stromes zu ersehen ist, habe ich auch versucht und habe gleich Henninger gefunden, dass unter den erwähnten Umständen, also Leitung des Stromes durch eine mit Schwefelsäure angesäuerte Peptonlösung, eine Rückverwandlung nicht erfolgte. Als ich jedoch durch eine Peptonlösung, die viel Chlornatrium enthielt, andauernd den galvanischen Induktionsstrom eines Ruhmkorff'schen Apparates leitete, erhielt ich in der Lösung nachweisbare Mengen Eiweiss. Wahrscheinlich wird wohl auch v. Wittich und Cohn mit einer Lösung gearbeitet haben, die bedeutenden Salzgehalt aufzuweisen hatte.

Die wesentlichsten Veränderungen im chemischen Verhalten, die ich bei den verschiedenen Rückverwandlungsstufen des Peptons beobachtet, bestehen im Auftreten genau derjenigen Eigenschaften, welche das Eiweiss während der Peptonisation verliert. Das Auftreten dieser Eigenschaften findet in der umgekehrten Aufeinanderfolge statt, wie sie bei der Peptonisation schwinden.

Das erste Rückverwandlungsprodukt weist ausser den allgemeinen Peptonreaktionen die Fällbarkeit mit Ferrocyankalium und Essigsäure auf. Dieser Körper entspricht somit den Eigenschaften des β -Peptons von Meissner. Ein weiteres Rückverwandlungsprodukt giebt ausser der Ferrocyankaliumreaktion mit concentrirter Salpetersäure eine Fällung — dieser Körper trägt also das Charakteristikum des α -Peptons von Meissner. Bei weiterer Rückverwandlung bleiben die erwähnten Eigenschaften bei und es tritt eine Schwerlöslichkeit des Produktes in kaltem Wasser ein — eine Erscheinung, wie dieselbe Meissner bei Metapepton beschreibt. Schliesslich erhalte ich die Fällung durch Neutralsalze, das Produkt löst sich nur beim Erwärmen in Wasser und scheidet sich beim Erkalten des letzteren wieder aus — es sind dieses also die Eigenschaften, die dem Parapepton eigenthümlich sind.

Ich führe hier die Parallele mit den von Meissner beschriebenen Verdauungsprodukten deswegen an, weil er dieselben eingehend untersucht und beschrieben, ich kann mich jedoch in keiner Weise seiner Ansicht anschliessen, dass die von ihm bezeichneten Verdauungsprodukte keine allmählichen Uebergänge darstellen, sondern wohlcharakterisirte Verwandlungsstufen repräsentiren.

In den Eigenschaften von Para- und Metapepton erkennen wir das Propepton von Schmidt-Mühlheim, die Hemialbuminose von Kühne und auch den sogenannten Eiweisskörper von Bence-Jones.

Wie schon erwähnt, haben wir einige Angaben in der Literatur, welche die oben beschriebenen Rückverwandlungen des Peptons aufweisen, ohne dass die Rückverwandlung als solche erkannt wurde ¹⁾.

Die Rückverwandlungsversuche des Peptons zu Eiweiss haben mich unter Anderem gelehrt, dass ein Pepton, welches durch Einwirkung von Alkalien unter Erwärmen oder durch Fäulniswirkung das optische Drehungsvermögen eingebüsst hat, das von mir genannte Ptomopepton der Rückverwandlung nicht unterliegt.

Ueber das Drehungsvermögen des Peptons sind einige, wenn auch widersprechende Angaben in der Literatur vorhanden, doch sind Bestimmungen des specifischen Drehungsvermögens unter Beobachtung der Abhängigkeit der specifischen Rotation von der Menge des Lösungsmittels meines Wissens nie ausgeführt. Daher stellte ich eingehendere Versuche an ²⁾ und fand, dass die verschiedenen Werthe für $[\alpha]_D$, welche ich den verschiedenen Concentrationen der wässrigen Peptonlösung entsprechend gefunden habe, bei graphischer Darstellung eine gerade Linie darstellen. Somit konnte die Veränderlichkeit der specifischen Rotation im gegebenen Fall durch die Formel

$$[\alpha]_D = A + Bq$$

ausgedrückt werden und meine Beobachtungen ergaben für die Constanten A und B nachstehende mittlere Werthe, die wir in die erwähnte Formel einschalten,

$$[\alpha]_D = -14.479 - 0.4929 q,$$

in welcher q den Procentgehalt an Wasser bezeichnet ($q = 100 - p$). Vermittelst dieser Gleichung kann das specifische Drehungsvermögen einer wässrigen Peptonlösung jedweder Concentration gefunden werden.

Ist $q = 0$, so resultirt für $[\alpha]_D$ ein Werth, der mit der wirklichen specifischen Drehung der optisch aktiven Substanz übereinstimmt, setzen wir dagegen $q = 100$, so erhalten wir für $[\alpha]_D$ einen Werth, welcher als die specifische Rotation des Peptons bei unendlich grosser Verdünnung angesehen werden kann,

$$\begin{aligned} \text{wenn } q = 0 \text{ ist, so wird } [\alpha]_D &= -14.479^\circ, \\ \text{wenn } q = 100 \text{ ist, so wird } [\alpha]_D &= -63.779^\circ. \end{aligned}$$

Pepton stellt uns somit einen Körper dar, der eine auffallend hohe Differenz zwischen dem specifischen Drehungsvermögen der reinen Substanz und demjenigen beim Maximum der Verdünnung aufweist.

¹⁾ Pöchl, Ueber das Vorkommen und die Bildung des Peptons ausserhalb des Verdauungsapparates und über die Rückverwandlung des Peptons in Eiweiss, S. 83-90.

²⁾ Ebendasselbst.

So bedeutende Differenzen im Rotationsvermögen müssen durchaus bei polarimetrischen Bestimmungen des Peptons berücksichtigt werden, daher schalte ich den gefundenen Werth von $[\alpha]_D$ in die Formel von Biot ein:

$$p = \frac{a \cdot 100}{[\alpha]_D \cdot l}$$

$$p = \frac{a \cdot 100}{[-14.479 - 0.4929(100 - p)] \cdot l}$$

$$p = 81.4368 \pm \sqrt{202.881 \cdot \frac{a}{l} + 6639.554}$$

Mit Hilfe dieser Gleichung, in welcher p den Procentgehalt von Pepton, a den beobachteten Ablenkungswinkel und l die Länge des Beobachtungsrohres bedeuten, kann in jedem Falle das Pepton polarimetrisch bestimmt werden.

Die gefundenen Werthe für das spezifische Brechungsvermögen sind, wie wir aus der Tabelle ersehen, in direkter Abhängigkeit von der Concentration der Peptonlösung, doch nehmen diese Werthe im Gegensatz zu den Werthen des spezifischen Rotationsvermögens mit Abnahme der Concentration gleichfalls ab. Beim Einstellen der gefundenen Werthe für $\frac{n-1}{d}$ in ein Coordinatennetz, in welchem die Procentmengen des Lösungsmittels (q) als Abscissen und die entsprechenden Werthe für $\frac{n-1}{d}$ als Ordinaten eingetragen sind, erkennt man, dass die Veränderlichkeit der Werthe durch eine gerade Linie ausgedrückt wird.

Wir können also die Veränderlichkeit durch die Formel

$$\frac{n-1}{d} = A + Bq \text{ repräsentiren.}$$

Die Gleichung zur Berechnung des spezifischen Rotationsvermögens wäre also für Pepton in wässriger Lösung:

$$\frac{n-1}{d} = 0.4212 - 0.0008954 q.$$

Ist $q = 0$, so erhalten wir den Werth, der mit dem wirklichen spezifischen Refraktionsvermögen des Peptons übereinstimmt; setzen wir dagegen $q = 100$, so erhalten wir für $\frac{n-1}{d}$ einen Werth, welcher als das spezifische Brechungsvermögen des Peptons bei unendlich grosser Verdünnung angesehen werden kann.

$$\text{Wenn } q = 0 \text{ ist, so wird } \frac{n-1}{d} = 0.4212.$$

$$\text{Wenn } q = 100 \text{ ist, so wird } \frac{n-1}{d} = 0.3316.$$

Letzterer Werth 0.3316 stimmt auch fast vollkommen mit dem specifischen Brechungsvermögen des Wassers bei 20° C. überein.

Um die Stellung des Peptons zu den genuinen Eiweisskörpern zu erklären, bietet die Literatur verschiedene Ansichten, die wir, soweit dieselben das Pepton nicht als Zersetzungsprodukt des Eiweiss betrachten, in Folgendem berücksichtigen:

- a) Zwischen Eiweiss und Pepton ersieht Thiry eine Isomerie.
- b) Herth erkennt in den Proteinstoffen die Polymerisationsprodukte ihrer Peptone an.
- c) Eine grosse Anzahl namhafter Forscher erkennen im Vorgang der Peptonisation eine Hydratation.
- d) Denis, C. Schmidt, Scherer, Eichwald und Hoppe-Seyler befürworten die Annahme einer Quellung.

Aus dem optischen Verhalten des Eiweisses während seiner Peptonisation glaube ich unter Anderem einen Schluss auf die Stellung des Peptons zum Eiweiss machen zu können und daher stellte ich entsprechende Versuche an, indem ich eine grosse Anzahl von Beobachtungen an Kalbsblutfibrin während seiner Peptonisation machte. Es wurde gleichzeitig beobachtet die Veränderung des Eiweiss zu verschiedenen Fällungsmitteln, das optische Drehungsvermögen, die Lichtbrechungserscheinungen und das specifische Gewicht. Das Nähere über diese Beobachtungen ist tabellarisch in meiner Arbeit (»Ueber das Vorkommen und die Bildung des Peptons u. s. w. St. Petersburg 1882, pag. 16—17, 96—102) zusammengestellt. Diese Beobachtungen ergaben unter Anderem zum Resultat, dass während der Peptonisation des Eiweiss keine Veränderung des optischen Drehungsvermögens nachweisbar ist.

Die Hydratation in dem Sinne des Eintrittes von Wasser in das Molekül des Eiweiss bei der Peptonisation muss eine wesentliche Aenderung in der Constitution, in der Anordnung der Atome im Molekül bedingen und solche Erscheinung ist ohne Einfluss auf das optische Rotationsvermögen kaum denkbar, daher sprechen meine Versuche gegen die Annahme einer Hydratation, sowie auch gegen diejenige der Isomerie. Die Unveränderlichkeit der Brechungsindices, sowie des specifischen Gewichtes, die bei den Peptonisationsversuchen beobachtet wurde, spricht gegen die Hypothese der Polymerie, da nach Landolt bei polymeren Substanzen der Brechungsindex und das specifische Gewicht für die verdichtete Verbindung zunimmt, während das specifische Brechungsvermögen sich etwas vermindert. Die Hypothese der Polymerisation findet zudem einen wesentlichen Einwand in

der Existenz ganz allmählicher Uebergänge vom Eiweiss zum Pepton, denen entsprechend man eine sehr grosse Anzahl von Polymerisierannahmen musste.

Alles oben erwähnte berechtigt uns zu dem Schluss, dass von einem chemischen Vorgang im Eiweissmolekül während der Peptonisation abstrahirt werden muss. Von all den erwähnten Annahmen blieb uns somit nur noch die Quellungshypothese zu betrachten übrig.

Die allmählichen Uebergänge von Eiweiss zum Pepton unter Nachweis von Unterschieden, die sich ausschliesslich nur auf ihr Verhalten gegen das eine oder das andere Lösungs- oder Fällungsmittel beziehen, deuten wohl darauf hin, dass diese allmählichen Uebergangsformen des Eiweiss zum Pepton nur verschiedene Quellbarkeits- und Löslichkeitszustände des Eiweiss darstellen.

Eichwald hebt mit Recht hervor, dass bei Eiweisskörpern in Folge ihres colloidalen Charakters dem Verhalten gegen Lösungs- und gegen Fällungsmittel geringer Werth beizulegen ist und verweist höchst zutreffend zum Vergleich auf das proteusartige Verhalten des Kieselsäurehydrates, in seinen verschiedenen Quellungsverhältnissen, gegen Lösungs- und gegen Fällungsmittel.

Da zudem die Elementaranalyse keinen charakteristischen Unterschied zwischen Eiweiss und Pepton aufweist und ferner das Gleichbleiben des optischen Verhaltens des Eiweiss während der Peptonisation darauf deutet, dass die Struktur im Molekül des Eiweisses unverändert bleibt, so halte ich die Annahme einer Quellungserscheinung zur Erklärung der Peptonisation als hinreichend begründet.

Entsprechend der Quellungstheorie würde somit das Pepton den höchsten Quellungszustand des Eiweisses darstellen. Der Umstand, dass das verschiedene Verhalten der Eiweisskörper der peptischen Wirkung gegenüber in direktem Zusammenhang mit ihrem Quellungsvermögen steht, spricht gewiss auch zu Gunsten der erwähnten Annahme.

Die Lösung eines Eiweisskörpers ändert, wie wir gesehen haben, während der Peptonisation bei gleichbleibender Wassermenge sein Drehungsvermögen nicht; dagegen wird das Drehungsvermögen des Peptons bei wechselnder Menge von Lösungswasser wesentlich beeinflusst. Die Differenz zwischen dem wirklichen spezifischen Drehungsvermögen des Peptons = -14.479° und demjenigen bei unendlich grosser Verdünnung = -63.779° ist eine so bedeutende, wie solches nur wenige Körper aufweisen. Da wir eine Veränderung in der chemischen Constitution des Peptons bei Lösungen verschiedener Concentration nicht wohl annehmen können, so lässt sich in diesem Wechsel des optischen Verhaltens bei verschiedener Concentration der Lösung nur eine bedeutende Veränderlichkeit der molekularen Struktur erkennen,

ähnlich wie sich Landolt die Aenderung des Drehungsvermögens für die verschiedenen Mischungen von Terpentinöl und Alkohol erklärt. Es ist denkbar, dass wenn zwischen die Moleküle einer aktiven Substanz, die alle eine gleiche Anziehung auf einander ausüben, andere Moleküle einer inaktiven Substanz treten, welche mit einer abweichenden Anziehungsintensität einwirken, dadurch eine gewisse Modifikation in der Struktur der ersteren hervorgebracht wird; und zwar könnte man sich im gegebenen Falle Dichtigkeitsveränderungen des locker gebundenen Moleküls, wie es dem Eiweiss resp. Pepton zukommen kann, vorstellen. Diese Aenderung der Dichte braucht keineswegs mit Polymerie verbunden zu sein, sondern es werden nur die Atome bei gleicher Anordnung im Raume näher oder weiter zu einander gebracht, also nur der gegenseitige Abstand der Atome verändert. Die Aenderung in der Aetherdichtigkeit, deren Dyssymmetrie nach Biot die optische Aktivität bedingt, wäre durch die grössere oder geringere Menge des Wassers modificirt und zwar würde mit der zunehmenden Zahl der inaktiven Moleküle die erwähnte Wirkung sich vergrössern.

Die bedeutende Aenderung des spezifischen Drehungsvermögens giebt uns, wie wir gesehen, einige Belege für die lockere Bindung der Atome im Eiweissmolekül; einen Beleg jedoch dafür, dass hierbei keine chemische Veränderung des Moleküls vor sich geht, erkennen wir in den Refraktionserscheinungen, denn die Abnahme des spezifischen Brechungsvermögens ist mit der Verringerung der Concentration vollkommen proportional und die Richtigkeit der Beobachtungen findet

ihren Beweis darin, dass bei Berechnung des Werthes für $\frac{n-1}{d}$ bei unendlicher Verdünnung ein Werth erhalten wird, der dem spezifischen Refraktionsvermögen des Wassers entspricht.

Von einem weiteren Studium den physikalischen Eigenschaften des Peptons, sowie vergleichender Untersuchung des Eiweiss während der Peptonisation, dürften wir wichtige Aufschlüsse über die Struktur des Eiweissmoleküls erwarten. Neben den optischen Constanten wären hauptsächlich Bestimmungen der Transpirationzeit (Zeit des Durchflusses der Flüssigkeiten durch Capillaren), sowie Beobachtungen über das spezifische Volumen und über die Dampfspannung, wie über die Siedepunkte von verschiedenen Eiweiss resp. Peptonlösungen von grösster Wichtigkeit. Die Erscheinung der molekularen Aenderungen im Eiweissmolekül während der Peptonisation, sowie bei der Rückverwandlung des Peptons zu Eiweiss, die wir mit Quellungserscheinungen vergleichen, muss mit den physikalischen Aeusserungen nothwendig im engsten Zusammenhang stehen. Wir brauchen hier nur an die Resultate, die Biot, Graham, Landolt, Gladstone, Nau-

mann und insbesondere J. W. Brühl an Kohlenstoffverbindungen erzielt haben, zu erinnern, um einen Beleg beizubringen, dass in der Untersuchung der Wechselbeziehungen der physikalischen Eigenschaften bei organischen Verbindungen eine die günstigsten Erfolge versprechende Methode der naturwissenschaftlichen Forschung begründet ist.

St. Petersburg, April 1883.

231. Hermann W. Vogel: Ueber die verschiedenen Modifikationen des Bromsilbers und Chlorsilbers.

(Eingegangen am 9. Mai.)

I. Bromsilber.

Im Jahre 1874 veröffentlichte Stas in den *Annales d. chim. et phys.* 2, 3, eine Reihe interessanter Abhandlungen über die verschiedenen Modifikationen des Chlor-, Brom- und Jodsilbers. So beschreibt er u. A. vom Bromsilber sechs Modifikationen: die flockig weisse und flockig gelbe, die pulvrig weisse und pulvrig gelbe, die körnig weissgelbe und die krystallisirte oder geschmolzene.

Die beiden flockigen Modifikationen entstehen durch Mischen verdünnter Lösungen von löslichen Bromiden mit verdünnten Silbernitratlösungen, die beiden pulvrigen durch heftiges Schütteln der vorigen, die körnige endlich durch Füllen aus sehr verdünnten Lösungen erstgedachter Körper in der Siedehitze, oder durch tagelanges Sieden der vorigen Modifikationen mit reinem Wasser. In Bezug auf diese körnige Modifikation ist eine Notiz von Stas von höchstem Interesse. Er sagt, dieselbe bilde den lichtempfindlichsten Körper, welchen er kenne. Schon ein Belichten von 2—3 Sekunden in der blassblauen Farbe eines Bunsenbrenners reiche hin, ihn zu schwärzen.

Diese photographisch hochinteressante Notiz blieb jahrelang vollständig unbeachtet. Erst, als man 1878 die Entdeckung machte, dass Bromsilber, in gelatinhaltigen Flüssigkeiten gefällt, durch tagelanges Digeriren¹⁾ oder durch stundenlanges Sieden²⁾ seine Lichtempfindlichkeit ganz bedeutend steigert, wurde man auf Stas's ältere Beobachtung aufmerksam³⁾.

¹⁾ J. Bennett, *British Journ. of Phot.* 1878, Bd. 25, p. 146.

²⁾ Mannsfield, *ibid.* 1879, Bd. 26, p. 403.

³⁾ *Photogr. Mittheilungen* XVI, p. 165.

Jetzt haben diese Beobachtungen für die photographische Praxis reiche Früchte getragen; sie führten zur Herstellung der »Bromsilbergelatinemulsion« und der damit präparirten Bromsilbergelatinplatten, welche die besten bisher üblichen Jodsilbercollodiumplatten wohl um das 20fache an Empfindlichkeit überragen und dem Photographen zur Aufnahme bei trübem Lichte bereits unentbehrlich geworden sind. Diese ausserordentliche Empfindlichkeit des in Gelatin inkorporirten Bromsilbers war um so merkwürdiger, als Bromsilber im Collodium nur eine mässige Empfindlichkeit erreicht, die im günstigsten Falle den vierten Theil der Lichtempfindlichkeit einer guten, gewöhnlichen Jodbromsilbercollodiumplatte ausmacht, und als alle Versuche, den Bromsilbercollodiumplatten eine ebenso hohe Empfindlichkeit zu ertheilen, bisher scheiterten. Die Erklärung suchte man in verschiedenen Richtungen, theils in der Annahme verschieden empfindlicher Modifikationen, theils in dem bei photographischen Processen oftmals eine Rolle spielenden Einfluss der Schichtsubstanz auf das eingeschlossene Bromsilber, theils in der Entwicklung. Als Resultat zahlreicher Untersuchungen hat sich schliesslich herausgestellt, dass das Vorhandensein verschiedener Bromsilbermodifikationen die Hauptursache der angegebenen Unterschiede ist. Die Fachliteratur über diesen Gegenstand ist enorm umfangreich.¹⁾ Hier soll sie nur insoweit herangezogen werden, als sie über die verschiedenen Bromsilbermodifikationen Licht verbreitet. Monckhoven, einer der Ersten, der auf Stas hinwies, nahm nicht, wie dieser, sechs, sondern nur zwei Modifikationen des Bromsilbers an, eine weisse, die beim Fällen von kalten, bromidhaltigen Gelatinlösungen oder Collodlösungen mit Silbernitrat entstehen soll, und eine grüne, welche aus der ersteren hervorgeht durch Kochen, Digeriren oder, wie Monckhoven zuerst darthat, durch Behandeln mit Ammoniak.

Eder spricht, ähnlich Stas, von einer pulvrigen und einer körnigen Modifikation des Bromsilbers.²⁾ Abney nimmt drei Modifikationen an, von denen zwei mit Monckhoven's stimmen, eine dritte sich unter besonderen Verhältnissen im Collodium bildet und durch Empfindlichkeit für das Ultraroth auszeichnet.³⁾ Diese Anschauungen stimmen aber mit den Thatsachen nicht ganz überein. Man erhält in der That durch Fällen von bromidhaltigem Collodium mit alkoholischem Silbernitrat eine Emulsion, in welcher weisses Bromsilber fein vertheilt ist, aber mit dem in der Kälte aus Gelatinlösung gefällten »weissen« Bromsilber ist jenes nicht identisch, denn das letztere

¹⁾ Diese Berichte XIII, 1204.

²⁾ Theorie und Praxis der Gelatinemulsion, I. Auflage, p. 9.

³⁾ Proceed. Royal Soc. 1881, No. 217.

steigert durch Erhitzen der Emulsion seine Empfindlichkeit ganz bedeutend, das erstere, im Collodium erzeugte, dagegen gar nicht.

Eder nimmt an (a. a. O.), dass durch Ammoniak das weisse Bromsilber der Collodiumemulsion in »grünes« übergehe, aber diese Modifikation ist viel weniger empfindlich, als die »grüne« der gekochten Gelatinemulsion. Diese Umstände liessen vermuthen, dass die mit wässriger und alkoholischer colloidalen Flüssigkeit gefällten Bromsilberarten sehr erheblich verschieden sein dürften.

Ich machte deshalb eine Reihe von Untersuchungen über diese Punkte.

Ich benutzte die mannigfachsten Herstellungsarten von Bromsilber. Ich erzeugte dasselbe in bromidhaltigen Gelatine- oder Colloddlösungen (erstere natürlich wässrig, die andere alkoholisch) als »Emulsion« theils in der Kälte, theils in der Wärme. Die Emulsion selbst wurde zum Theil frisch bei gelinder Temperatur auf Platten gegossen und getrocknet, theils vorher gekocht oder nach Monckhoven mit Ammoniak behandelt. Ich versuchte ferner aus dünnen Gelatinlösungen oder Collodien gefälltes Bromsilber sich langsam absetzen zu lassen und das Praecipitat auszuwaschen und frisch mit Collodium oder Gelatinlösung zu mischen und damit Platten zu präpariren; endlich fällte ich reines Bromsilber ohne Colloidsubstanz mittelst reiner wässriger oder alkoholischer Bromidlösungen und suchte dieses auf Platten zu tragen, indem ich Gelatinlösung oder Collodium als Bindemittel benutzte¹⁾.

Das Resultat aller dieser Versuche ist, dass man im Wesentlichen zwei Bromsilbermodifikationen unterscheiden kann, das aus wässrigen Lösungen und das aus alkoholischen Lösungen gefällte; das erstere neune ich nach der Stelle des Maximums seiner Empfindlichkeit für das Sonnenspektrum (Wellenlänge 450) blau empfindlich, das andere nach gleichem Princip indigo empfindlich, weil das Maximum seiner Empfindlichkeit im Indigo bei Wellenlänge 438—440 liegt²⁾. Die spectroscopischen Untersuchungsmethode, welche ich schon früher zur Constatirung der Natur verschiedener photographischer Präparationen mit Erfolg verwendet hatte, bewährt sich auch hier³⁾.

Es macht hierbei keinen Unterschied, ob die wässrige oder alkoholische Flüssigkeit, in welcher man das Bromsilber erzeugt, Gelatine resp. Collodium enthält, ob man die Fällung mit Ueberschuss von lös-

¹⁾ Die Ergebnisse dieser Versuche, so weit sie praktisches Interesse haben, sind z. Th. bruchstückweise in der photographischen Mittheilung, Jahrg. XIX, zur Veröffentlichung gelangt.

²⁾ Bei Bromsilbercollodium erscheint das Maximum als ein ziemlich breites Feld, dessen Ausdehnung je nach der Durchsichtigkeit der Luft für betreffende Strahlen zu verschiedenen Zeiten etwas verschieden ist (diese Berichte, VII, 88).

³⁾ Diese Berichte XIV, 1024.

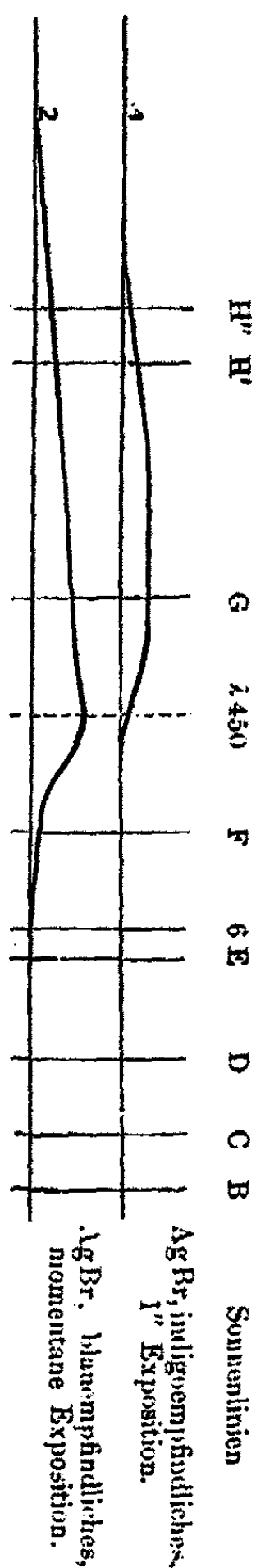
lichem Bromid oder Silbersalz vornimmt, ob sie in der Kälte oder in der Hitze geschieht, ob das Bromsilber mit Ammon behandelt ist, oder gekocht ist oder nicht.

Bedingung ist nur, dass bei Fällung des indigoempfindlichen Bromsilbers Lösungen, die mittelst fast absoluten Alkohols (96°) gefertigt sind, verwendet werden. Aus wässrigen alkoholischen Lösungen schlägt sich auch blauempfindliches Bromsilber nieder.

Die Unterscheidung von Bromsilbermodifikationen nach der Farbe, wie sie Monckhoven vorschlug, muss ich danach verwerfen, denn das »weisse« (besser gesagt weissliche) Bromsilber der kalt hergestellten Gelatinemulsion ist mit dem ebenfalls weissen Bromsilber der Collodemulsionen nicht identisch, wie Monckhoven annahm. Dann wird ferner die Farbe sehr wesentlich durch den Umstand beeinflusst, ob Bromid oder Silbernitrat bei der Fällung im Ueberschuss vorhanden ist, während dieser Umstand auf das spectrale Verhalten des Bromsilbers gar keinen Einfluss ausübt. Ein Bild dieses Verhaltens der beiden Bromsilbermodifikationen giebt beistehende Figur, welche ich bereits a. a. O. 1881 in diesen Berichten veröffentlichte. Dasselbe zeigt die Intensität der Lichtwirkung an verschiedenen Stellen des durch die Sonnenlinien markirten Spectrums für blau- und indigoempfindliches Bromsilber in Curven an.

Bekanntlich steht nun aber chemische Wirkung mit Lichtabsorption im engsten Zusammenhang. Wo das Maximum der Absorption im Spectrum liegt, da befindet sich auch das Maximum der chemischen Wirkung.

Ferner ist bekannt, dass die Absorptionsstreifen eine Verschiebung erleiden, je nach der Natur des Mediums, in welchem der absorbirende Körper inkorporirt ist. Insofern konnte der Unterschied in der Lage des Maximums der photochemischen Wirkung bei beiden Bromsilberarten auf den Unterschied der Medien — hier Gelatine, dort Collodium — welche das Bromsilber einschliessen, zurückgeführt werden. Um über diesen



Punkt Klarheit zu erlangen, wurde blauempfindliches Bromsilber für sich dargestellt (durch Füllen wässriger Gelatinelösungen und Absetzen) und dieses in Collodium vertheilt. Hierbei zeigt sich das Maximum der photographischen Wirkung unverändert an derselben Stelle (λ 450). Es konnte somit keinem Zweifel unterliegen, dass die Verschiedenheit in der Lage des Maximums der Empfindlichkeit nicht in der Verschiedenheit des Mediums liegt, sondern in der Verschiedenheit der Natur des Bromsilbers selbst.

Nun unterscheiden sich aber die beiden erwähnten Modificationen des Bromsilbers nicht allein durch ihre verschiedene Spectralempfindlichkeit, sondern auch noch sehr bestimmt durch andere, nicht minder charakteristische Eigenschaften, so dass an ihrer Natur als ganz verschiedene Modificationen derselben Substanz kein Zweifel obwalten kann. Dahin gehört

1) die ungleiche Vertheilbarkeit in Gelatinelösung resp. Collodium. Bereitet man eine Lösung von 3g Bromammon in 100 ccm Alkohol von 96° und versetzt diese mit 5g Silbernitrat, welche durch Sieden in 10 ccm Alkohol von 86° gelöst sind, so erhält man einen käsigen Niederschlag, der in keiner Hinsicht sich von den unter gleichen Verhältnissen aus wässrigen Lösungen gefällten unterscheidet. Wäscht man beide Niederschläge aus, und zwar den einen mit Alkohol, den andern mit Wasser, so erhält man schliesslich beim Trocknen grobkörnige Massen, die, um photographisch geprüft zu werden, in Collodium- resp. Gelatinelösung durch Schütteln vertheilt werden müssen. Hier macht sich nun ein sehr auffälliger Unterschied bemerkbar. Das aus Alkohol niedergeschlagene Bromsilber vertheilt sich gar nicht in Gelatinelösung, sehr leicht dagegen das mit Wasser gefällte. Gerade das umgekehrte Verhalten zeigen beide Substanzen aber zu Collodium; hier vertheilt sich das mit Alkohol gefüllte Bromsilber vortrefflich, schlecht dagegen das aus Wasser gefällte. Immerhin gelang die Vertheilung des letzteren in Collodium noch soweit, um das oben erwähnte, vergleichende Experiment anstellen zu können, während umgekehrt alle Versuche, aus Alkohol gefälltes Bromsilber in Gelatinelösung zu vertheilen, scheiterten.

Es muss hier bemerkt werden, dass Fällung aus alkoholischen resp. wässrigen Lösungen ohne Anwendung einer Colloïdsubstanz immer ein grobes, für photographische Zwecke wenig geeignetes Material ergibt. Man pflegt daher für Zwecke der Photographie das Bromsilber stets bei Gegenwart von Gelatine oder Collodium zu fällen; hierbei zeigt es sich viel feiner vertheilt. Ein anderer Unterschied beider Modificationen ist

2) die ungleiche Reducirbarkeit. Das blauempfindliche Bromsilber ist viel schwerer zu Metall reducirbar als das indigoempfindliche. Fertigt man Bromsilbercollodiumplatten (z. B. durch Niederschlagen eines bromsalzhaltigen Collods mit alkoholischer Silbernitratlösung, Aufgiessen der so gewonnenen »Emulsion« auf Platten und Waschen der erstarrten Fläche mit destillirtem Wasser) und Bromsilbergelatineplatten (durch Niederschlag einer gelatinehaltigen Bromidlösung und ähnlicher weiterer Behandlung wie vorhin), und übergiesst beide mit einer Lösung von ammoniakalischer Pyrogallussäure, (dieselbe, die in der Photographie als »chemischer« Entwickler dient)¹⁾, so schwärzt sich die Collodplatte sehr rasch unter Reduktion des Bromsilbers, die Gelatineplatte nur sehr langsam. Aus diesem Grunde können für Gelatineplatten viel stärkere »chemische« Entwickler in Anwendung gebracht werden, als für Collodiumplatten (s. u. 3). Die Erklärung, dass die Collodschiebt leichter für flüssige Agentien durchdringlich sei als die Gelatine, ist hinfällig, da auch das in der leicht durchdringlichen Collodgelatine eingebettete blauempfindliche Bromsilber dieselbe schwere Reducirbarkeit zeigt. Ein fernerer Unterschied ist

3) das ungleiche Verhalten zu chemischen und optischen Sensibilisatoren. Bekanntlich giebt es Körper, die durch ihre Fähigkeit, bei der Belichtung eines lichtempfindlichen Stoffes einen der frei werdenden Bestandtheile zu binden, die Lichtwirkung ganz bedeutend befördern. Wie ich bereits früher mittheilte²⁾, zeigt sich diese Wirkung der Sensibilisatoren oder Beschleuniger ganz auffallend bei AgBr-Collod, viel weniger aber bei AgBr-Gelatineplatten. Theilweise können hier Nebenwirkungen auf die Gelatineschicht die Schuld tragen (a. u. O.). Doch hat sich auch bei meinen Versuchen mit Collodiumgelatine, wo solche Nebenwirkungen nicht vorliegen, die geringere Wirkung der chemischen und noch mehr der optischen Sensibilisatoren herausgestellt. Nachgewiesen ist die günstige Wirkung der Sensibilisatoren auf blauempfindliches Bromsilber bis jetzt nur für salpetersaures Silber und bei Pyrogallussäure, unter den optischen Sensibilisatoren für Fuchsin³⁾. Ein fernerer Unterschied ist

4) Das ungleiche Verhalten gegen die photographischen Entwickler. Das bedichtete blauempfindliche Bromsilber ist gegen den chemischen Entwickler ganz bedeutend (min-

¹⁾ Siehe Vogel, Lehrbuch der Photographie, III. Aufl., p. 69; ferner Vogel, der Fortschritt der Photographie seit 1829, p. 120.

²⁾ Diese Berichte XIII, 1205.

³⁾ Phot. Mittheil. 1879, p. 165.

destens 15 mal) empfindlicher als gegen den physikalischen¹⁾, das indigoempfindliche gegen ersteren höchstens dreimal empfindlicher als gegen letzteren.

Dieser Unterschied ist in photographischer Hinsicht der am meisten auffallende, denn hier tritt die erstaunliche Empfindlichkeit der neuen Gelatineplatten gegenüber allen anderen Praeparationen nur dann hervor, wenn man sie nach der Belichtung in der Camera obscura mit dem chemischen Entwickler behandelt. Gegenüber dem physikalischen Entwickler zeigt sich das blauempfindliche Bromsilber nicht empfindlicher als das indigoempfindliche. Endlich zeigen beide Modificationen

5) ein ungleiches Verhalten in der Wärme. Das blauempfindliche, mittelst Bromidüberschuss hergestellte Bromsilber steigert durch längeres Erhitzen unter Wasser seine Empfindlichkeit ganz bedeutend. Das indigoempfindliche ändert durch Erhitzen seine Empfindlichkeit nicht.

Diese Steigerung der Empfindlichkeit des blauempfindlichen Bromsilbers durch Digeriren oder Kochen ist schon längere Zeit bekannt (s. o.), während das spectrale Verhalten und die sub 1—4 ausgeführten Eigenschaften zuerst von mir beobachtet wurden. Die Herstellung der jetzt üblichen hochempfindlichen Gelatineplatten beruht auf der Empfindlichkeitszunahme, welche blauempfindliches Bromsilber in der Wärme erfährt. Mit Steigerung der Empfindlichkeit ändert sich das spectrale Verhalten dieses Bromsilbers nur in quantitativer Hinsicht; es nimmt eine mehr grünliche Farbe an und zeigt eine vermehrte Empfindlichkeit nicht nur gegen die hellblauen, sondern auch gegen die sämtlichen übrigen Strahlen des Spectrums. Nachstehende Figur (Seite 1177) drückt in Curven die Intensität und Ausdehnung der bei drei verschiedenen Expositionszeiten ($\frac{1}{3}$, 1 und 3 Sekunden resp. 3, 10 und 20 Sekunden) gewonnenen Spectralbilder aus.

Die übrigen Eigenschaften des blauempfindlichen Bromsilbers (schwere Reducirbarkeit, schwere Vertheilbarkeit in Collodium, Indifferenz gegen den physikalischen Entwickler) ändern sich durch das Erwärmen nicht²⁾.

¹⁾ Beim physikalischen Entwickler wird das bei der Belichtung entstehende unsichtbare Bild durch einen auf der Platte durch Aufgiessen von Silberlösung und verdünnter Pyrogallussäure erzeugten Silberniederschlag sichtbar gemacht, bei der chemischen durch Behandlung mit einem flüssigen Reduktionsmittel (alkalische Pyrogallussäure oder Kaliumferrioxalatlösung, s. Vogel, Lehrbuch a. a. O.).

²⁾ In der Photographie bezeichnet man das durch Erhitzen empfindlicher gewordene blauempfindliche Bromsilber als gereiftes im Gegensatz zu unge-reiftom. Ich bezeichne das erstere als starkblauempfindliches Bromsilber im Gegensatz zu schwachblauempfindlichen.

Eigenthümlich ist für das feinzerteilte blauempfindliche Bromsilber die Neigung, zusammenzubacken. Bereitet man blauempfindliches Bromsilber in verdünnter (1procentiger) Gelatinlösung und hält diese heiss, so setzt sich das Bromsilber bald zu Boden und bildet dann eine zusammenhängende Masse, die sich durch Schütteln nur langsam wieder vertheilt und sich viel schwerer in Natriumthiosulfat (Fixirnatron) löst als das gewöhnliche Bromsilber.

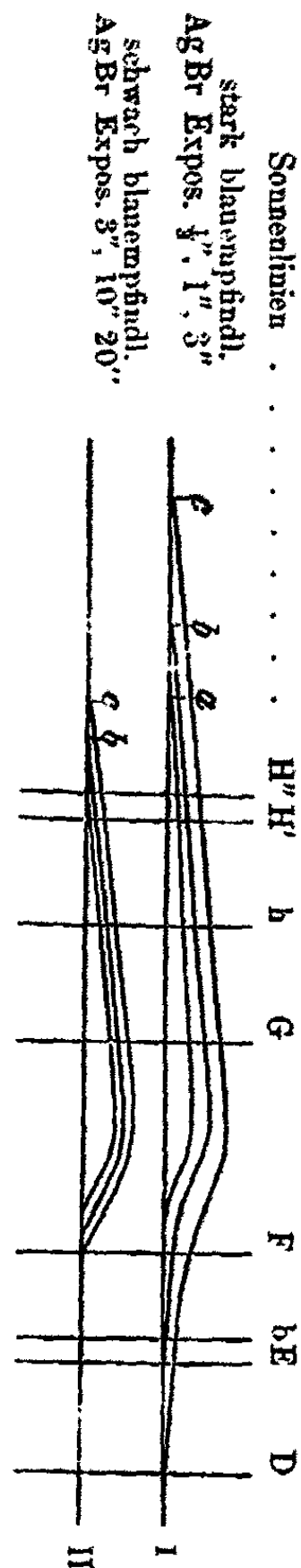
Eine direkte Umwandlung oder Ueberführung der einen Bromsilbermodification in die andere ist mir bisher nicht gelungen.

Das Wesen der Lichtwirkung ist eine beginnende Reduktion. Danach sollte man glauben, dass der leichter reducirbare Körper, d. h. das indigoempfindliche Bromsilber, auch der lichtempfindlichere sein müsse. Das ist aber nicht der Fall. Der Grund liegt darin, dass bei der Lichtwirkung nicht die chemische Reducirbarkeit, sondern die Absorptionsfähigkeit für Licht in erster Linie in Betracht kommt. Diese optische Absorptionsfähigkeit ist aber bei dem stark blauempfindlichen Bromsilber bedeutend grösser als bei dem indigoempfindlichen. Daher rührt seine stärkere Lichtempfindlichkeit.

II. Chlorsilber.

Gleich wie beim Bromsilber constatirte auch Stas beim Chlorsilber das Vorhandensein mehrerer Modificationen: 1) die gallertartige, 2) die käsige flockige, 3) die pulvrige, 4) die körnig schuppig, krystallinisch geschmolzene (a. a. O.).

In der Photographie spielt das Chlorsilber im Positivprocess eine bedeutende Rolle, hier wird das Bild erzeugt durch direkte Bräunung im Licht ohne Zuhilfenahme einer »Entwicklung«. Dass aber Chlorsilber auch nach kurzer Belichtungszeit einen unsichtbaren Lichteindruck annimmt, der sich sowohl physikalisch als auch chemisch entwickeln lässt, ist bekannt. Meine früher über die Spectralempfindlichkeit des Chlorsilbers angestellten Versuche¹⁾ wurden sowohl mit physikalischer als auch chemischer Entwicklung angestellt. Neuerdings hat Eder

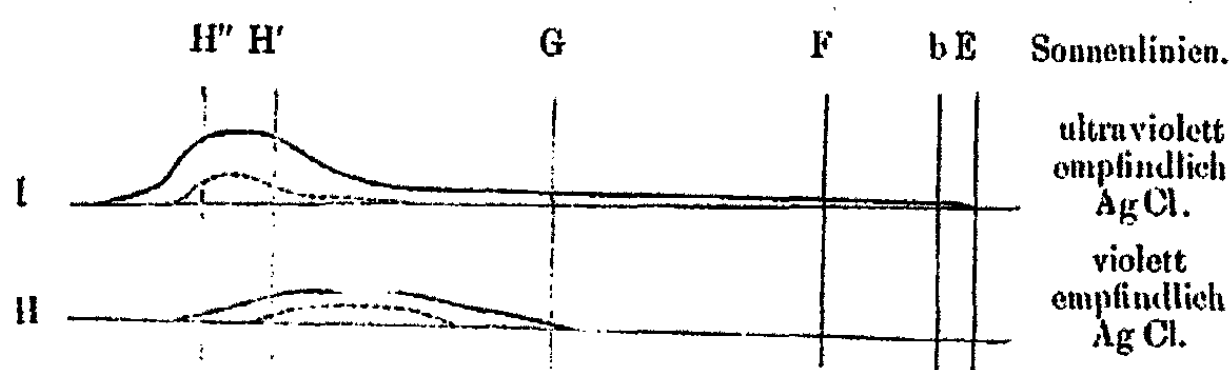


¹⁾ Diese Berichte VII, 545.

sich mit Chlorsilbergelatinemulsion eingehend beschäftigt ¹⁾ und erkannt, dass dieselbe durch Kochen ebenfalls an Empfindlichkeit zunimmt. Spectralaufnahmen mit Chlorsilbercollodplatte macht Dr. Schultz-Sellack ²⁾. Abney unterwarf nicht bloß Gelatinchlorsilber, sondern auch Collodchlorsilberemulsion der Wirkung des Spectrums ³⁾.

Im Allgemeinen ist dadurch constatirt, dass die Stelle stärkster Empfindlichkeit beim Chlorsilber im Violet resp. Ultraviolett liegt. Doch weichen die Angaben der einzelnen Forscher nicht unerheblich von einander ab. Theilweise ist das darauf zurückzuführen, dass die Intensität des Sonnenspectrums, namentlich am violetten Ende, sehr erheblich durch die schwankende Durchsichtigkeit der Atmosphäre beeinflusst wird und mit dieser Intensität auch die Lage des Maximums sich ändert (diese Berichte VII, 88 und 546).

Ausserdem aber ergeben sich bei dem Chlorsilber, je nachdem es in alkoholischen oder wässrigen Lösungen präparirt ist, ähnliche Differenzen als beim Bromsilber. Abney fand zwar solche nicht. Durch meine Versuche konnte ich sie aber unzweifelhaft constatiren. Ich fertigte Chlorsilbercollod- und Chlorsilbergelatinemulsion und zwar in ähnlicher Weise wie die entsprechende Bromsilberemulsionen ⁴⁾. Gedachte Emulsionen wurden alsdann zum Ueberziehen von Platten benutzt und die Platten dem Sonnenspectrum gleichzeitig exponirt. Hierbei ergab sich ein ganz evidenter Unterschied zwischen Chlorsilbergelatin und Chlorsilbercollodion. Während ersteres das Maximum seiner Empfindlichkeit bei H''H' zeigte, lag das Maximum bei letzterem zwischen G und H etwa bei Wellenlänge 410, wobei jedoch die Wirkung sich auf einer gewissen Strecke hin gleich blieb. Die Curve I stellen die Wirkung zweier verschiedener Expositionszeiten auf Chlorsilbergelatin, die Curven II die Wirkung auf Chlorsilbercollodion dar.



¹⁾ Eder, Die Photographie mit Chlorsilbergelatin. Wien, Verlag der photogr. Corresp.

²⁾ Photogr. Mittheilungen VII, 300.

³⁾ Proceed. royal Society 1881, S. 13.

⁴⁾ Eder, Die Photographie mit Chlorsilbergelatin. Wien, Verlag der photogr. Corresp.

Es sind somit sehr kennbare Unterschiede in der Farbenempfindlichkeit bei beiden Präparationen vorhanden und unterscheidet sich danach das ultraviolett empfindliche Chlorsilber der Gelatinemulsion (denn die beiden H¹H²-Linien Fraunhofer kann man schon dem Ultraviolett zurechnen) und das violett empfindliche der Collodemulsionen. Ob neben diesen spectralen Verschiedenheiten auch noch andere ebenso auffällige vorhanden sind, wie bei den Bromsilbermodifikationen, müssen erst weitere Untersuchungen lehren.

Berlin, im April 1883.

232. S. Kitlosán: Ueber einige Bestandtheile des Weindestillates.

(Eingegangen am 9. Mai.)

Angeregt durch die bekannte Polemik zwischen Leo Liebermann und V. Wartha¹⁾ habe ich es unternommen folgende Angaben Liebermanns einer Prüfung zu unterziehen nämlich:

1. Ob das Weindestillat thatsächlich nachweisbare Mengen Ammoniak enthalte²⁾.
2. Ob im Weindestillate Ameisensäure nachzuweisen ist³⁾.
3. Ob aus Weindestillaten mittelst Silbernitrat thatsächlich ein organischer Körper in Form eines weissen Niederschlages gefällt werden kann, und ob daher die von Liebermann und Haus⁴⁾ vertretene Ansicht begründet ist, dass die von V. Wartha empfohlene Methode des Nachweises der schwefeligen Säure keine genügende Sicherheit biete?

I. Ueber den Ammoniakgehalt des Weines.

Die verbreitetste Ansicht der Oenochemiker scheint die zu sein, dass das Ammoniak nur in Jungweinen und auch dann nur in solchen, die zu lange auf Hefe lagerten, vorkomme⁵⁾. Das Irrige dieser Ansicht wird sich aus den im Folgenden mitgetheilten Versuchen ergeben, die fast ausschliesslich mit alten ausgegohrenen und gut behandelten Weinen vorgenommen wurden. Unter allen diesen hat sich kein einziger Wein gefunden, in welchem Ammoniak nicht in

¹⁾ Diese Berichte XV, 437, 1398, 2553; XVI, 200.

²⁾ Diese Berichte XV, 2554.

³⁾ Diese Berichte XV, 438.

⁴⁾ Diese Berichte XV, 154.

⁵⁾ Dal'én, die Weinbereitung, Braunschweig 1882, pag. 649, -- Babo und Mach Handbuch des Weinbaues und der Keller-Wirtschaft Berlin 1883 Bd. 2, pag. 109.

quantitativ bestimmbarer Menge vorhanden gewesen wäre. Die quantitative Bestimmung des Ammoniaks wurde nach Schlösing's Methode ausgeführt, indem der mit Kalkwasser versetzte Wein 48 Stunden lang über titrierter Säure unter einer Glocke stehen gelassen wurde. Auf diese Weise wurden sechs Weine mit folgenden Resultaten untersucht:

Bezeichnung des Weines	Jahrgang	pCt. Ammoniak
Neszmélyer I	1869	0.0086
Neszmélyer II	1878	0.0339
Steinbrücher Weisswein	1879	0.0113
Ausbruchwein	?	0.0057
Sicilianischer Rothwein	1882	0.0113
Alter schon verblasster Schillerwein .	Aus dem Anfang der 50er Jahre	0.0113

Um dem Vorwurf zu begegnen, als wenn diese Resultate nur daher rühren würden, dass der Wein mit Kalkwasser versetzt wurde, wodurch etwa vorhandene Ammonsalze zersetzt würden und man es daher nicht für erwiesen ansehen könne, dass das natürliche Weindestillat Ammoniak enthalte, habe ich einen Weisswein abdestillirt und im Destillat nach Schlösing's Verfahren 0.0142 pCt. Ammoniak nachgewiesen. Abgesehen von diesem Nachweise würde ein eventueller Vorwurf der oben erwähnten Art auch dadurch entkräftet werden, dass es gelungen ist, in allen von mir untersuchten Weindestillaten Ammoniak qualitativ nachzuweisen. Zum qualitativen Nachweis bediente ich mich folgenden Verfahrens: Vom Wein wurde der dritte Theil abdestillirt, das Destillat auf einem schwach erwärmten Wasserbade bis zur Verjagung des Alkohols verdunstet und die rückständige wässrige Flüssigkeit mit Nessler'schem Reagens versetzt. Obwohl nun bei dieser Verdunstung bedeutende Verluste unvermeidlich waren, gelang es doch jedesmal Ammoniak sicher nachzuweisen. Von den auf diese Weise untersuchten Weinen will ich folgende erwähnen: 1878er Weisswein, Fälschung der Gräfin Arthur Pejacsevics — 1880er Weisswein, aus derselben Quelle — Neszmélyer Weisswein vom Grafen Franz Nádasdy — Ménes-gyoroker Rothwein aus derselben Quelle — Burgunder Rothwein von Paul Göncy — Weisswein von Franz Miklos. — Sämmtliche ältere Weine jedoch mit Ausnahme der zwei ersten von nicht sicher bekannten Jahrgängen.

2. Nachweis der Ameisensäure.

In Weinen, welche schweflige Säure enthalten, ist der Nachweis der Ameisensäure nicht leicht zu führen; man ist also sozusagen bei

der allgemeinen Verbreitung des Schwefels auf den Zufall angewiesen, ob es gelingt einen Wein zu finden, der keine schweflige Säure enthält. Es ist mir dies in zwei Fällen gelungen, bei einem alten Schillerwein, der auch in der obigen Tabelle erwähnt wurde, und bei dem gleichfalls oben erwähnten Weisswein des Franz-Alikols.

Die Destillate dieser Weine liessen mit der so empfindlichen Jodsäurereaktion keine Spur von schwefliger Säure erkennen, gaben mit Silbernitrat deutliche Niederschläge, welche beim Erwärmen sich durch Reduktion schwärzten. Nach sehr vorsichtigem Verdunsten des Destillats auf schwach erwärmtem Wasserbade bis zur Entfernung des Alkohols resultirte eine saure, wässrige Flüssigkeit, welche mit Eisenchlorid die bekannte Rothfärbung zeigte. Beim Versetzen dieser wässrigen Flüssigkeit mit Sublimatlösung entstand alsbald ein weisser Niederschlag.

Es ergibt sich hieraus, dass man in manchen Weindestillaten Ameisensäure nachweisen kann, soweit dies durch die genaunten qualitativen Reaktionen möglich ist.

3. Ueber den Nachweis der schwefligen Säure im Weindestillate.

Schon das Resultat der Untersuchung jener zwei Weine, in welchen es gelang, Ameisensäure nachzuweisen (s. oben) würde genügen, um die Richtigkeit der von Liebermann und Haas vertretenen Ansicht zu constatiren, da Destillate dieser zwei Weine, wiewohl absolut frei von schwefliger Säure, mit Silbernitrat Niederschläge gaben. Da es aber, wie schon erwähnt, vom Zufall abhängt, ob man von schwefliger Säure vollkommen freie Weine findet, habe ich mich bemüht, einen Weg zu finden, mit Hülfe dessen man sich auch bei Gegenwart von schwefliger Säure davon überzeugen kann, dass der im Weindestillate durch Silbernitrat erzeugte Niederschlag nicht nur von schwefliger Säure herrühre, sondern auch thatsächlich die Silberverbindung eines organischen kohlenstoffhaltigen Körpers enthält.

Ich habe also den aus dem Weindestillat, welches schweflige Säure enthielt, mit Silbernitrat gewonnenen weissen Niederschlag abfiltrirt, mehrere mal mit absolut reinem Alkohol und Aether gewaschen, unter der Luftpumpe über Chlorcalcium getrocknet und in einem vollkommen ausgeglühten Verbrennungsrohre mit vorher ausgeglühtem chromsaurem Blei und vorgelegter Kupferspirale in einem von Kohlensäure mit Hülfe von Kali befreiten Luftstrom verbrannt. Die Verbrennungsgase wurden in klarem Barytwasser aufgefangen, wobei ein starker, käsiger Niederschlag von kohlensaurem Baryt entstand. — Um aber auch den Vorwurf zu vermeiden, als wenn

in den Niederschlag Filterfasern gelangt wären, habe ich einen andern Versuch in der Weise modificirt, dass ich den Silberniederschlag durch vorher ausgeglühten Asbest filtrirte. Der Niederschlag wurde dann mit absolut reinem (durch Destillation gereinigtem) Aether wiederholt gewaschen und 24 Stunden unter der Luftpumpe getrocknet. Hierauf wurde er sammt dem Asbest mit chromsaurem Blei verbrannt.

Der dichte Niederschlag, den die Verbrennungsgase im klaren Barytwasser erzeugten, löste sich vollkommen klar in Salpetersäure. Beim Erwärmen des Niederschlags mit concentrirter Salpetersäure im verkorkten Kölbchen blieb die so entstandene Lösung absolut klar.

Es ist also unzweifelhaft nachgewiesen, dass der Niederschlag, der durch Silbernitrat selbst in schwefligsäurehaltigen Destillaten entsteht, auch zum Theil die Silberverbindung eines organischen Körpers enthält.

Man erkennt dies übrigens schon bei äusserer Besichtigung des getrockneten Silberniederschlags. Während ein Theil desselben nämlich von schneeweisser Farbe ist, ist der andere mehr oder weniger bräunlich, was offenbar darauf hinweist, dass der Niederschlag ein Gemisch verschiedener Silberverbindungen ist.

Was die Ausführung der von mir vorgenommenen Verbrennungen anbelangt, will ich zur Vermeidung jeder falschen Beurtheilung noch erwähnen, dass ich mich davon überzeugt habe, dass das Barytwasser so lange klar geblieben ist oder höchstens eine leichte Trübung zeigte, so lange die Erhitzung sich nur auf das vorgelegte chromsaure Blei beschränkte, dass aber alsbald ein dichter Niederschlag entstand, als auch die Substanz zum Glühen gebracht wurde.

Da ich mich nun auch davon überzeugt habe, dass organische Säuren sowie Essigsäure oder Ameisensäure in alkoholischer Lösung, bei Gegenwart einer Spur von Ammoniak aber bei noch immer stark saurer Reaktion der Flüssigkeit wie dies Liebermann¹⁾ angegeben hat mit Silbernitrat dichte weisse Niederschläge geben, so halte ich es auch für sehr wahrscheinlich, dass die Ursache der erwähnten Silberreaktion in, von schweflige Säure freien Weindestillaten und zum Theil auch in solchen, welche schweflige Säure enthalten, in der Gegenwart organischer Säuren zu suchen ist.

Die Resultate der im Vorstehenden beschriebenen Versuche sind also mit den Liebermann'schen übereinstimmend und kurz folgende:

1. Auch alte, fertige Weine und zwar sowohl rothe und weisse, sowie auch deren Destillate enthalten quantitativ bestimmbare Mengen Ammoniak.

2. Im Destillate mancher Weine ist Ameisensäure nachzuweisen.

3. Die V. Wartha'sche Methode zum Nachweis der schwefligen Säure im Wein bietet keine genügende Sicherheit, da man nicht nur Weine findet, deren Destillate wiewohl absolut frei von schwefliger Säure mit Silbernitrat weisse Niederschläge geben, sondern weil diese Niederschläge selbst in schwefligsäurehaltigen Weinen wie nachgewiesen wurde, organische Silberverbindungen enthalten.

Budapest, im Mai. Laboratorium des Prof. L. Liebermann.

233. O. Fischer und C. Riemerschmid: Ueber die Pyridinmonosulfosäure.

[Mitth. aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 11. Mai.)

Die Sulfosäure des Pyridius wurde in derselben Weise dargestellt, wie früher beschrieben (diese Berichte XV, 62). Die freie Säure wird aus ihrem Baryumsalz durch genaues Neutralisiren mit verdünnter Schwefelsäure und Verdunsten der abfiltrirten Lösung in schwach gelbgefärbten Nadeln erhalten, sehr leicht löslich in Wasser. Zuweilen wurden auch schmale glänzende Blättchen beobachtet. Sie ist sehr schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether, kann daher aus der concentrirten wässerigen Lösung durch Vermischen mit Alkohol und Aether abgeschieden werden.

Beim Erhitzen schmilzt die Sulfosäure erst bei hoher Temperatur zu einer gelben Flüssigkeit, welche durch stärkeres Erhitzen unter theilweiser Verkohlung in schweflige Säure und Pyridin zerfällt.

Die Säure enthält kein Krystallwasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_5NSO_3$
S	19.73	20.1 pCt.

Von ihren Salzen sind die meisten in Wasser sehr leicht löslich, einige krystallisiren sehr schön.

Das Ammonsalz bildet sehr leicht lösliche weisse Spiesse.

Das Natronsalz bildet weisse Würzchen. Dasselbe ist in concentrirter Natronlauge ziemlich schwer löslich und krystallisirt daraus in farblosen Nadeln.

Das Baryumsalz enthält, wie schon früher angegeben, 4 Moleküle Krystallwasser, welches erst durch Erhitzen auf 120° vollständig ausgetrieben wird:

	Gefunden	Ber. f. $(C_5H_5NSO_3)_2Ba + 4H_2O$
H_2O	14.1	13.7 pCt.

Die getrocknete Substanz ergab:

Ba 29.7, während sich 30.2 berechnet.

Das Kobaltsalz bildet röthliche, gut ausgebildete Krystalle, ziemlich leicht in Wasser löslich. Durch Erwärmen färben sich die Krystalle unter Verlust des Krystallwassers blauviolett.

Das Nickelsalz bildet blaugrüne undeutliche Krystalle, in Wasser leicht löslich.

Kupfer-, Zink- und Silbersalz sind ebenfalls leicht löslich, ersteres bildet kleine blaue Krystalle.

Das Silbersalz zersetzt sich beim Kochen der Lösung unter Abscheidung von Silber.

Schwer löslich ist dagegen das Quecksilberoxydsalz. Dasselbe bildet gelbweisse, gut ausgebildete Krystalle.

Die Sulfogruppe der Pyridinsulfosäure wird sowohl durch reduzierende Agentien, wie auch durch Kochen der wässrigen Lösung vermittelst Brom sehr leicht eliminiert.

Kocht man z. B. die Sulfosäure mit Zinn und Salzsäure längere Zeit, so ist eine Spaltung der Säure eingetreten, indem nun aus der alkalisch gemachten Masse durch Wasserdampf eine Base übergetrieben wird, welche sich wie Piperidin verhält.

β -Pyridindibromid. Bei Einwirkung von Brom in der Kälte auf die wässrige Lösung der Sulfosäure verschwindet das zugesetzte Brom allmählich unter Gelbfärbung der Flüssigkeit und Abscheidung einer kleinen Menge eines gelbrothen Körpers, der in Nadeln krystallisirt und sich unter Entwicklung von Bromdämpfen beim Erwärmen zerlegt.

Lässt man dagegen Brom in die kochende wässrige Lösung der Pyridinsulfosäure eintropfen, so geht mit den Wasserdämpfen ein weisser Körper in Nadeln über. (Nebenbei entsteht immer eine kleine Menge eines stark riechenden Oeles.)

Nachdem ein Ueberschuss von Brom zugesetzt ist, wird in die alkalisch gemachte Lösung ein kräftiger Dampfstrom eingeleitet, wobei die neue Bromverbindung beinahe im reinen Zustande in langen Nadeln übergeht.

Man krystallisirt die Substanz nochmals aus Wasser. Dieselbe bildet schöne Nadeln, die schon bei 80° langsam sublimiren, jedoch erst bei 164—165° schmelzen.

In kaltem Wasser, sowie in Soda oder Natronlauge ist der Körper schwer löslich, leicht in Alkohol, Aether, Holzgeist und Benzol, schwer in Ligroin. Die wässrige Lösung reagirt neutral.

Erhitzt man die Pyridinsulfosäure mit nur 1 Mol. Brom in wässriger Lösung im zugeschlossenen Rohr auf 100°, so wird neben dieser Bromverbindung noch ein anderer Bromkörper gebildet, welcher noch

nicht näher untersucht wurde. Unser Dibrompyridin unterscheidet sich von dem bisher bekannten, zuerst von A. W. Hofmann (diese Berichte XII, 988 und XVI, 588) erhaltenen Brompyridin (Schmp. 112°) hauptsächlich durch den viel höher gelegenen Schmelzpunkt, im Uebrigen zeigen die beiden isomeren Körper vielfache Uebereinstimmung in ihrem chemischen Verhalten. Beide Körper sind durch eine ausserordentliche Beständigkeit ausgezeichnet.

Die Analyse unseres β -Dibrompyridins ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_5H_3Br_2N$
Br	68.03	67.5 pCt.

Sein Platinsalz krystallisirt in grossen, rothgelben Nadeln, in Wasser schwer löslich. Dasselbe enthält 2 Mol. Krystallwasser, welches erst bei 110° vollständig ausgetrieben wird.

	Gefunden	Ber. für $(C_5H_3Br_2NHCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$
H ₂ O	3.96	3.91 pCt.

Die getrocknete Substanz enthielt 21.96 pCt. Platin, während sich 22.01 pCt. berechnen.

Bemerkenswerth ist die Leichtigkeit, mit welcher die Sulfogruppe aus der Pyridinsulfosäure durch Brom verdrängt wird. Bei den Sulfosäuren der Benzolverbindungen hat man bekanntlich in neuerer Zeit eine Reihe ähnlicher Zersetzungen durch Brom entdeckt (W. Kelbe, Lieb. Annal. 210, S. 48; diese Berichte XVI, 617).

Die Untersuchung über die Pyridinsulfosäure wird fortgesetzt.

234. Rudolf Andreasch: Berichtigung.

(Eingegangen am 11. Mai.)

In meiner Abhandlung: »Ueber die Oxydation der aus Thioharnstoffen durch Einwirkung von Halogenverbindungen entstehenden Basen« (Monatshefte für Chemie IV, 131), habe ich bei der Erwähnung des von mir durch Oxydation des Imidocarbaminthiosäureäthylenesters erhaltenen äthylendisulfonsauren Kaliums folgende Fussnote eingeschaltet: »Husemann (Ann. Chem. Pharm. 126, 274) erhielt wie ich nur wasserfreies Salz, während Guareschi (diese Berichte XII, 682) dasselbe als mit 2 Molekülen Wasser krystallisirend beschreibt.«

Diese letztere Angabe, einer Correspondenz dieser Berichte aus Turin entnommen, beruht nun auf einem Druckfehler, wie mich Hr. Prof. Guareschi durch Uebersendung der bezüglichen Original-

abhandlung belehrte; aus dieser entnehme ich, dass Hr. Guareschi, übereinstimmend mit mir und früheren Autoren, das äthylendisulfonsaure Kalium wasserfrei erhielt. In der citirten Correspondenz ist auch der Krystallwassergehalt des durch Alkohol gefällten äthylendisulfonsauren Baryums fälschlich zu $2\frac{1}{2}$ statt zu $3\frac{1}{2}$ Molekülen angegeben.

Ich glaube um so mehr verpflichtet zu sein, diese Angaben richtig zu stellen, als dieselben auch in die Handbücher (z. B. Beilstein's Handbuch der organischen Chemie, p. 411 und 412) übergegangen sind.

295. L. Brieger: Zur Kenntniss der Fäulnissalkaloide.

[Aus der chemischen Abtheilung des physiologischen Instituts zu Berlin.]

(Eingegangen am 11. Mai.)

Bei einer grossen Anzahl von Infektions- und Darmkrankheiten erfolgt der Tod oft ganz plötzlich und unter solchen Erscheinungen, dass keine andere Deutung zulässig erscheint als die der raschen Bildung toxisch wirkender Substanzen auf fermentativem Wege. Diese eigenartigen Prozesse aufzudecken, bezwecken Studien über die Zersetzung der Eiweisskörper, welche mich schon seit einer Reihe von Jahren beschäftigen. Auch gerichtsarztliche Erfahrungen sprechen dafür, dass bei der Verwesung und putriden Umsetzung im thierischen Organismus Gifte gebildet werden. Man hat nach dem Vorgange von Selmi versucht, diese Gifte nach dem Otto-Stas'schen Verfahren zu isoliren, doch haben die meisten Experimentatoren bisher nur Extrakte in Händen gehabt; wohl charakterisirte chemische Substanzen aber daraus darzustellen und dieselben näher zu bestimmen, ist bisher Niemandem gelungen. Gänzlich unbekannt ist auch die Genese dieser Gifte.

Von den Bestandtheilen des Protoplasmas sind es nun das Neurin und das Eiweiss selbst, welche unter gewissen Bedingungen, die auch für die Verhältnisse des Thierkörpers zutreffen, giftige Produkte bilden. Bei der Behandlung des Chlorides des Cholins mit feuchtem Silberoxyd behufs Darstellung des Neurins entstehen des Oefteren toxisch wirkende Substanzen und ebenso wandelt sich das nach Schmiedeberg an und für sich ungiftige Neurin beim längeren Stehen in wässriger Lösung theilweise in dergleichen Gifte um. Diese Gifte rufen clonische und tonische Krämpfe hervor; bei weiterer Zersetzung des Neurin mittelst Fäulnisfermenten verschwinden die Gifte und findet man dann Trimethylamin und eine mit Wasserdämpfen flüchtige Substanz, die Jodoformreaktion giebt.

Der Umstand, dass ich bei der Fäulnis von Eiweiss nur im ersten Stadium der Fäulniszersetzung giftige Substanzen auffinden konnte, bei dem Fortschreiten der Fäulnis aber schon nach 8—10 Tagen dieselben vermisste, wies mich auf die ersten Umwandlungsprodukte der Eiweisskörper — die Peptone — als die Ursprungsquelle der Gifte hin. Aus mittelst Magensaftes peptonisirtem Eiweiss erhielt ich bei der Extraktion desselben mit Amylalkohol Extrakte, die peptonfrei waren und curareähnliche Wirkung entfalteten. Fällungen und Farbenveränderungen, welche diese Extrakte durch die gebräuchlichen Alkaloidreagentien erleiden (vergl. Zeitschr. f. physiol. Chemie Bd. VII, S. 274), deuten auf das Vorhandensein alkaloidähnlicher Substanzen in ihnen hin. Aus frischem Eiweiss oder aus Amylalkohol selbst konnten derartige Gifte nicht gewonnen werden, dagegen wurden sie reichlich gefunden bei der Zersetzung der verschiedensten Eiweisskörper durch Fäulnisfermente, aber nur in den allerersten Stadien der Fäulnis. Dauert die Fäulnis länger als 8 Tage, so wird das oder die Gifte, welche man ihrer Herkunft gemäss in Ermangelung einer genaueren Definition zweckmässig als Peptotoxin bezeichnen wird, zerstört. Aus den käuflichen Peptonen konnte das Gift nur einmal hergestellt werden. Wurden derartige käufliche Peptonpräparate mit Magensaft von Neuem der künstlichen Verdauung ausgesetzt, so gaben sie geringe Mengen der giftigen Substanzen an Amylalkohol ab. Es geht daraus hervor, dass nur die Peptone und nicht die Propeptone diese giftigen Substanzen enthalten.

Zur Reindarstellung basischer Produkte aus Fäulnisgemengen schlug ich folgendes Verfahren ein. Fein zerhacktes Pferdefleisch wurde mit Wasser verrührt und 5—6 Tage bei Brüttemperatur der Wirkung der Fäulnisfermente ausgesetzt, dann der Brei aufgekocht, filtrirt, mit Bleiacetat versetzt, vom Bleiniederschlage abfiltrirt, das Filtrat mit SH_2 entbleit dasselbe zu einem dünnen Syrup eingedampft und dieser mit Amylalkohol extrahirt. Der Extrakt wurde wiederholt mit Wasser aufgenommen und abgedampft, dann mit Schwefelsäure stark angesäuert und wiederholt mit Aether zur Entfernung der Oxy-säuren u. s. w. geschüttelt, dann auf ein Viertel des Volumens behufs Austreibung der flüchtigen Fettsäuren eingedampft. Die Schwefelsäure wurde durch Baryt, der überschüssige Baryt durch Kohlensäure entfernt und die Flüssigkeit einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wurde mit Quecksilberchlorid gefällt, der Quecksilberchloridniederschlag gut ausgewaschen und durch SH_2 zerlegt und eingedampft. Zunächst krystallisirten anorganische Substanzen heraus, die abfiltrirt und mit absolutem Alkohol ausgewaschen wurden. Aus den concentrirten, vereinigten Laugen krystallisiren nun lange Nadeln heraus, die organischer Natur sind und sich als leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich aber in absolutem Alkohol, Aether,

Benzol, Chloroform u. s. w. erwiesen. Chemisch rein erhält man diese Substanz erst nach wiederholtem Umkrystallisiren, aus wenig heissem, verdünntem Alkohol.

Bezüglich der Methode wäre noch zu erwähnen, dass man der umständlichen Amylalkoholbehandlung leicht entbehren kann; im Uebrigen bleibt der Gang der Methode der erwähnte.

Die nun nach dieser Methode in langen Krystallnadeln gewonnene Substanz ist die salzsaure Verbindung einer bisher noch unbekannt Base. Dieses Salz gab bei der Analyse für die empirische Formel, $C_5H_{14}N_2H_2Cl_2$, stimmende Zahlen.

	Berechnet				Ber. für $C_5H_{14}N_2H_2Cl_2$
C	33.91	—	—	—	34.2 pCt.
H	9.02	—	—	—	9.0 »
N	—	15.66	—	—	16.0 »
Cl	—	—	40.6	40.25	40.55 »

Auch das in schönen Nadeln krystallisirende Platinsalz dieser Base ergab Zahlen, welche dieser Formel entsprechen.

	Gefunden				Ber. für $(C_5H_{14}N_2H_2Cl_2)_4PtCl_4$
C	11.92	11.90	—	—	11.67 pCt.
H	3.13	3.20	5.5	—	2.71 »
N	—	—	—	—	5.46 »
Pt	—	—	—	38.17	38.06
					38.49 »

Es ist diese Substanz somit das erste aus thierischen Geweben isolirte Diamin. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt es und scheint dabei theilweise eine tiefer greifende Zersetzung einzugehen; worauf der Umstand hindeutet, dass manche der sublimirten Nadelbüschel eine rothe oder blaue Verfärbung zeigen. Mit den gebräuchlichen Alkaloidreagentien giebt sie weder Farbenveränderungen, noch Niederschläge, mit Millon's Reagens einen weissen Niederschlag. Das Platinsalz ist äusserst leicht löslich in Wasser, kann aber durch Alkohol daraus gefällt werden. Die Substanz giebt nicht die Hoffmann'sche Isonitrilreaktion und ist demnach keine primäre Ammoniakbase. Während die chemisch reine Substanz, welche in langen Nadeln ähnlich dem Harnstoff krystallisirt, erst in Gaben von über $\frac{1}{2}$ g bei Kaninchen schwach giftige Wirkungen ähnlich denen der Ammoniaksalze äussert, zeigt die noch wenig gereinigte Substanz toxische Wirkung von der Art, wie die der Peptonextrakte, welche Eigenschaft aber bei der Reinigung aus Alkohol allmählich verschwindet.

Nur aus Fleisch, nicht aber aus Fibrin oder Eiweiss erhielt ich diese Substanz, und giebt dieser Umstand einen Hinweis darauf, dass dieser Körper aus irgend einem Bestandtheil des Fleisches selbst entstehen muss. Präformirt im Fleische kommt er jedenfalls nicht

vor, denn Verarbeitung grösserer Mengen frischen Fleisches verlief resultatlos. Der Versuch, durch Fäulniss von Kreatin diese Substanz eventuell aufzufinden, gab gleichfalls kein Resultat. Es entsteht dabei nur viel Ammoniak und andere noch nicht näher von mir untersuchte Körper.

Behandelt man die salzsaure Verbindung mit feuchtem Silberoxyd, um die reine Base darzustellen, so macht sich ein widriger, an frischen menschlichen Samen erinnernder Geruch bemerkbar. Beim Verdunsten erstarrt letztere Verbindung zu gelatineähnlicher Masse und scheint sich allmählich zu zersetzen. Es liegt hier wahrscheinlich ein Oxydationsprodukt vor, doch muss die Natur desselben erst durch weitere Untersuchungen aufgeklärt werden. Auch beim Erwärmen der salzsauren Verbindung mit Kalilauge tritt wieder dieser widerliche Geruch auf. Diese Substanz ist überhaupt leicht zersetzlich; dauert die Fäulniss länger als acht Tage an, so ist die Substanz nicht mehr zu gewinnen. Am fünften bis sechsten Tage der Fäulniss ist die Ausbeute aber eine ziemlich ergiebige.

Zur Feststellung der Constitution dieses Körpers wurde die salzsaure Verbindung mit Natronlauge gekocht und das Destillat über Salzsäure aufgefangen. Das Destillat wurde darauf mit einem Ueberschuss von Salzsäure zur Trockne verdampft und mit absolutem Alkohol extrahirt. Beim Zusatz alkoholischer Platinlösung fiel aus dem alkoholischen Extrakt eine Platinverbindung aus, die aus heissem Wasser umkrystallisirt sich bei der Analyse als ein Gemenge gleicher Moleküle Dimethylamin und Trimethylamin erwies.

	Gefunden			Ber. für $[(\text{CH}_3)_3\text{NHCl}]_2\text{PtCl}_4$
	I.	II.	III.	
C	11.82	—	—	13.5 pCt.
H	3.5	—	—	3.7 »
N	—	5.5	—	5.1 »
Pt	—	—	37.7	36.16 »

Die bei dieser Spaltung erhaltene, in Alkohol schwer lösliche, salzsaure Verbindung ist, der Zusammensetzung seines aus heissem Wasser umkrystallisirten Platinsalzes gemäss, salzsaures Dimethylamin.

	Gefunden					Ber. für $[(\text{CH}_3)_2\text{NHCl}]_2\text{PtCl}_4$
	I.	II.	III.	IV.	V.	
C	9.96	9.8	—	—	—	9.45 pCt.
H	3.07	3.34	—	—	—	3.1 »
N	—	—	5.65	5.78	—	5.56 »
Pt	—	—	—	—	38.93	39.24 »

Diese Zersetzung lehrt, dass die Base $\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_2$, welche die Zusammensetzung eines Amylendiamins zeigt, wahrscheinlich nicht die

Constitution eines solchen besitzt. Diese letztere weiter aufzuklären behalte ich mir vor. Die Base $C_5H_{11}N_2$ ist aber nicht das einzige Produkt, sondern die nach dem Auskrystallisiren des salzsauren Salzes der Base gewonnenen Laugen zeigen nach dem Eindampfen toxische Wirkung. Zur weiteren Trennung der giftigen Basen bewährte sich folgendes Verfahren als vorthellhaft. Die syrupösen Laugen wurden, nachdem der Alkohol verdunstet worden war, mit basischem Bleiacetat versetzt, wobei noch Reste der Base und färbende Substanzen niedergelassen wurden. Das Filtrat wurde durch Schwefelwasserstoff entbleit, mittelst Quecksilberchlorid das Peptotoxin niedergeschlagen. Von dem Quecksilberchloridniederschlag wurde sodann abfiltrirt und das Filtrat durch Schwefelwasserstoff zerlegt und zum Syrup eingedampft. Der syrupöse Rückstand wird mit absolutem Alkohol wiederholt aufgenommen, von den Ausscheidungen abfiltrirt und der alkoholische Auszug zum Syrup eingedampft, dieser mit Wasser aufgenommen und daraus mit wässriger Platinchloridlösung ein Platindoppelsalz ausgefällt. Aus heissem Wasser umkrystallisirt erwies sich dasselbe als ein einheitliches Salz und scheint seiner Zusammensetzung nach ein Isomeres des Piperidin zu sein.

	Gefunden			Ber. für $(C_5H_{11}NClH)_2PtCl_4$
	I.	II.	III.	
C	27.65	—	—	26.4 pCt.
H	4.01	—	—	4.01 »
N	—	5.2	—	4.8 »
Pt	—	—	32.81	33.8 »

Die hier für Platin gefundenen, um 1 pCt. zu niedrigen, für Kohlenstoff um 1 pCt. zu hohen Werthe lassen auf Beimengung einer anderen, kohlenstoffreicheren Verbindung schliessen. Doch geht aus diesen Zahlen jedenfalls hervor, dass wir hier eine Base in Händen haben, bei der auf ein Atom Stickstoff 5 Atome Kohlenstoff kommen. Diese Base gewinnt dadurch ein besonderes Interesse, als sie äusserst giftig ist, und zwar ruft sie Erscheinungen hervor, wie sie öfter nach Fischvergiftungen beobachtet worden sind. Das salzsaure Salz der Base, das nur schwer zum Krystallisiren zu bringen ist, bewirkt, in minimaler Menge bei Kaninchen subcutan eingespritzt, Speichelfluss, sowie starke Sekretion aus der Nase und heftige Darmperistaltik, so dass ununterbrochener Abgang wässriger Flüssigkeit aus dem Darne stattfindet. Die Athmung der Thiere ist sehr beschleunigt, die Aktion des Diaphragma äusserst lebhaft; hat man den Kaninchen eine etwas grössere Dosis injicirt, so spielen sich die erwähnten Erscheinungen rasch ab, das Thier verfällt bald in kurz dauernde, clonische Krämpfe und geht dabei zu Grunde. Ich hoffe, im Laufe weiterer Untersuchungen in dieser Richtung hin über die chemische Natur dieser

Base, sowie über ihre toxikologische Wirkung weiteren Aufschluss bringen zu können.

Zum Schluss möchte ich nur noch auf einen besonderen Umstand aufmerksam machen, nämlich auf die Anzahl der Kohlenstoffatome in den vorliegenden Verbindungen. Eine Beziehung der ersten Base, $C_5H_{14}N_2$, besteht vielleicht zu dem von Jaffé entdeckten Ornithin, das die Zusammensetzung hat: $C_5H_{12}N_2O_2$. Auch das Neurin, Cholin, Muscarin enthalten 5 Kohlenstoffatome. Von Schützenberger werden auch Amidosäuren mit 5 Kohlenstoffatomen als regelmässige Spaltungsprodukte des Eiweisses angegeben. Andere Erfahrungen und Beobachtungen liegen schon vor, welche beweisen, dass die physiologische Bedeutung der organischen Substanzen in den Organismen nicht bloss von der chemischen Constitution derselben, sondern bald mehr oder weniger von der Zahl der darin befindlichen Kohlenstoffatome abhängig ist.

236. E. und H. Salkowski: Ueber basische Fäulnisprodukte.

(Vorgetragen in der Sitzung von E. Salkowski.)

Im Verlaufe unserer Untersuchungen über die Produkte der Eiweissfäulnis haben wir nicht umhin gekonnt, das in neuerer Zeit so vielfach bearbeitete Gebiet der basischen Fäulnisprodukte zu berühren. Wenngleich uns dieser Gegenstand zunächst in zweiter Linie interessirte, so haben wir doch seit längerer Zeit unsere Aufmerksamkeit darauf gerichtet; die bisher gewonnenen Resultate sind trotzdem noch keineswegs abgerundet und allseitig klar gestellt, so dass wir uns nur mit Rücksicht auf die kürzlich erschienenen Mittheilungen von Brieger in den Verhandlungen der physiologischen Gesellschaft zu Berlin¹⁾, welche unser Arbeitsfeld nahe zu streifen scheinen, entschliessen können, schon jetzt einen vorläufigen Bericht über unsere Erfahrungen zu erstatten.

Brieger reinigt zur Darstellung seiner Substanz die aufgekochte Faulflüssigkeit durch Fällung mit Bleiacetat, nimmt dann die Base in Amylalkohol auf, entfernt die Oxysäuren u. s. w. durch Ansäuern mit Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether, die Schwefelsäure durch Baryt, den Ueberschuss davon durch Kohlensäure unter Erwärmen.

¹⁾ Jahrgang 1882—1883, No. 11, 6. April 1883, S. 36.

»Nach dem Erkalten«, fährt Brieger fort, »wurde mit Quecksilberchlorid gefällt, der Quecksilberchloridniederschlag gut ausgewaschen und durch Schwefelwasserstoff zerlegt und eingedampft. Zunächst krystallisirten unorganische Substanzen heraus, die abfiltrirt und mit absolutem Alkohol ausgewaschen wurden. Aus den concentrirten vereinigten Laugen krystallisiren nun lange Nadeln heraus, die organischer Natur sind, und sich als leicht löslich in Wasser und Alkohol, als unlöslich in absolutem Alkohol erwiesen. Ihnen haftet stark toxische Wirkung in der Art, wie die der Peptonextrakte ist, an, doch nimmt diese Eigenschaft bei versuchter Reinigung aus wenig Alkohol allmählich ab. Bei der Behandlung der vorliegenden salzsauren Verbindung mit Silberoxyd behufs Elimination mit Salzsäure machte sich ein widriger, an frischen, menschlichen Samen erinnernder Geruch bemerkbar« u. s. w.

Brieger stellt weitere Mittheilungen in Aussicht.

Wir haben basische Substanzen bei der Verarbeitung der Fäulnisprodukte des Fleisches und des Fibrins besonders an zwei Stellen aufgesucht und aufgefunden, erstens in den schwefelsauren, mit Aether erschöpften Lösungen (vergl. diese Berichte XII, 649, Z. 18), zweitens in den salzsauren Lösungen, aus denen nach Abscheidung der höheren Fettsäuren durch Chlorbaryum durch Schütteln mit Aether die gesammten übrigen Fäulnisssäuren aufgenommen waren (a. a. O. S. 649, Z. 23). Die Untersuchung der schwefelsauren Lösungen ist noch wenig über den Anfang hinausgekommen; in den salzsauren Lösungen haben wir dagegen schon vor mehr als einem Jahre eine wohlcharakterisirte Substanz aufgefunden, welche sich bei näherer Untersuchung als ein Gemisch homologer Basen herauszustellen scheint.

Zur Gewinnung derselben werden die genannten salzsauren Lösungen, welche von Mineralsubstanzen vorzüglich Chlornatrium und Chlorbaryum enthalten, möglichst zur Trockne verdampft und mit absolutem Alkohol aufgenommen, der alkoholische Auszug verdunstet, der Rückstand einer abermaligen Behandlung mit absolutem Alkohol unterworfen und dieses Verfahren so oft wiederholt, bis ein in absolutem Alkohol vollkommen lösliches Chlorid erhalten wird, welches bei längerem Stehen im Exsiccator strahlig-krystallinisch erstarrt. Dieses stellt der Hauptsache nach das Chlorid der erwähnten Base oder Basen dar. Zur weiteren Abscheidung und Reinigung derselben wird das Chlorid in absolutem Alkohol gelöst und die Lösung mit einer alkoholischen Lösung von Platinchlorid versetzt, wodurch das in Alkohol sehr schwer lösliche Platindoppelsalz der Base als orangegegelber, feinkrystallinischer Niederschlag gefällt wird.

In heissem Wasser ist das Platinsalz leicht löslich, beim Abkühlen scheidet sich der grösste Theil des Gelösten in schönen Krystallblättchen aus.

Durch Zersetzung einer heissen Lösung des Platinsalzes mit Schwefelwasserstoff, Filtriren und Eindampfen wird das salzsaure Salz der Base in strahligen, farblosen Krystallen erhalten. Dieselben sind im reinen Zustande vollständig luftbeständig, äusserst leicht löslich in Wasser und Alkohol, selbst absolutem.

Die wässerige, mit Goldchlorid vermischte Lösung des Chlorids scheidet bei langsamem Verdunsten grosse, ausgezeichnet ausgebildete, schön dunkelgelbe Krystalle eines Golddoppelsalzes aus. Die Krystalle scheinen dem monoklinen System anzugehören und bedürfen noch genauerer Untersuchung. Sie schmelzen unterhalb 100° und werden bei fortgesetztem Erwärmen unter geringem Gewichtsverlust wieder fest, enthalten also wahrscheinlich Krystallwasser.

Durch Behandlung des salzsauren Salzes in wässriger Lösung mit Silberoxyd gelingt es leicht, die Base in freiem Zustande zu erhalten. Die vom Chlorsilber und überschüssigem Silberoxyd abfiltrirte Lösung enthält eine erhebliche Menge Silber gelöst; durch Schwefelwasserstoff davon befreit und auf dem Wasserbade eingedampft hinterlässt sie einen Rückstand, der schon auf dem Wasserbade strahligkrystallinisch zu erstarren beginnt. Beim Verdunsten der Lösung macht sich ein eigenthümlicher, an Sperma erinnernder Geruch bemerkbar, der auch noch bei grosser Verdünnung auftritt. Durch Stehen neben Schwefelsäure vollends erstarrt und durch Waschen mit Alkohol und Aether gereinigt, stellt die neue Substanz ein weisses, krystallinisches Pulver dar, dasselbe besitzt auch im trocknen Zustande den oben beschriebenen Geruch und einen schwach salzigen Geschmack. Es schmilzt bei ungefähr 156° . Die Substanz ist in Wasser äusserst leicht löslich, sehr schwer in Alkohol, selbst in kochendem, unlöslich in Aether.

Die wässerige Lösung besitzt keine merkliche alkalische Reaktion, so dass man die Verbindung, mit Berücksichtigung ihrer weiter unten angegebenen Zusammensetzung, als eine Amidosäure aufzufassen geneigt sein könnte. In einem gewissen Widerspruch hiermit steht jedoch, dass sie zwar Silberoxyd, aber kein Kupferhydroxyd löst und weder mit einer Lösung von Kupferacetat noch mit einer ammoniakalischen Silberlösung eine Fällung, beziehungsweise blaue Färbung giebt.

Eine toxische Wirkung scheint die Substanz nicht zu besitzen, wenigstens blieben 0.07 g der Base in wässriger Lösung einem kleinen Meerschweinchen unter die Haut gespritzt, ohne erkennbaren Einfluss auf das Wohlbefinden des Thieres. Auch die vierfache Dosis brachte bei einem grösseren Kaninchen keine Wirkung hervor.

Wie schon oben angedeutet wurde, weisen die Analysen der aufgezählten Verbindungen darauf hin, dass sie trotz ihres wohlcharakterisirten Aeussern keine reinen Individuen sind oder sich doch vielleicht von verschiedenen homologen Basen herleiten. Nach der oben beschriebenen Art und Weise, wie die verschiedenen Verbindungen aus dem rohen Chloride resp. dem Platindoppelsalz dargestellt wurden, erscheint dies zwar zunächst schwer verständlich. Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass bei der Untersuchung auf die Möglichkeit des gleichzeitigen Auftretens mehrerer, vielleicht homologer, Basen zunächst nicht Bedacht genommen wurde und so beispielsweise zur Darstellung des reinen Chlorids andere Fraktionen des Platinsalzes verwandt wurden, als zur Analyse des letzteren.

Die Analysen der freien Base, des salzsauren Salzes und des Golddoppelsalzes entsprechen am besten der Formel $C_5H_{11}NO_2$, während die Zahlen für das Platindoppelsalz eher an ein höheres Homologes denken lassen.

Eine vollständige Aufklärung dieser Incongruenz resp. die Isolirung der einzelnen Basen kann erst von der weiteren Untersuchung erwartet werden. So viel scheint indessen schon jetzt festzustehen, dass die betreffenden Basen der Formel $C_nH_{2n+1}NO_2$ entsprechen; sie besitzen demnach die Formel der Glycine, sind jedoch von den bisher bekannten, ebenso zusammengesetzten Gliedern dieser Reihe durchaus verschieden.

Analysen.¹⁾

1. Freie Base $C_5H_{11}NO_2$. Aus Fibrin dargestellt.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C ₅	60	51.28	51.58	— pCt.
H ₁₁	11	9.40	9.14	— „
N	14	11.96	—	11.67 „
O ₂	32	27.36	—	— „
	117	100.00		

2. Salzsaures Salz $C_5H_{11}NO_2$, HCl. Die Analyse betrifft ein aus Fibrin dargestelltes Präparat.

	Berechnet		Gefunden
Cl	35.4	23.08	22.68 pCt.

3. Goldsalz $C_5H_{11}NO_2$, HCl, $AuCl_3 + H_2O$. Die Analysen I und II beziehen sich auf die Base aus Fleisch, III aus Fibrin.

¹⁾ Die Analysen der Base aus Muskelfleisch sind bereits im Anfang des Jahres 1882 ausgeführt.

	Berechnet		Gefunden			pCt.
			I.	II.	III.	
C ₅	60	12.66	11.99	—	—	
H ₁₄	14	2.96	3.22	—	—	›
N	14	2.96	—	—	—	›
O ₃	48	10.13	—	—	—	›
Au	196.2	41.41	—	41.29	40.83	›
Cl ₄	141.6	29.88	—	29.88	29.63	›
	<u>473.8</u>	<u>100.00</u>				

Der Gehalt an Krystallwasser berechnet sich zu 3.80 pCt., der gefundene Gewichtsverlust war etwas grösser (4.70 pCt.).

4. Platinsalz (C₇H₁₅NO₃, HCl)₂ Pt Cl₄? Die Analysen I, II und III beziehen sich auf das aus Fibrin gewonnene Salz, die Analyse IV auf die Base aus Muskelfleisch.

	Berechnet		I.	Gefunden			pCt.
				II.	III.	IV.	
C ₁₄	168	24.02	23.77	—	—	—	
H ₃₂	32	4.57	4.45	—	—	—	›
N ₂	28	4.00	—	—	—	—	›
O ₄	64	9.15	—	—	—	—	›
Pt	195	27.88	—	27.96	28.31	29.06	›
Cl ₆	212.4	30.38	—	—	30.84	30.99	›
	<u>699.4</u>	<u>100.00</u>					

Berlin, Chem. Laborat. des patholog. Instituts.

Münster i/W., Chem. Laborat. der Akademie.

287. C. Z. Cross und A. F. Higgin: Ueber die Zersetzung des Wassers durch die Metalloide.

(Eingegangen am 11. Mai.)

Schwefel.

Dass Schwefel beim Kochen mit Wasser letzteren zersetzt, ist von Girard¹⁾ und Geitner²⁾ behauptet worden, dagegen schliesst Gélis³⁾ aus seiner experimentalen Untersuchung der betreffenden Frage, dass dieses Element beim Kochen mit Wasser ohne Einwirkung

¹⁾ Compt. rend. 1863.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 1864.

³⁾ Compt. rend. 1863.

auf dasselbe bleibt. Ebenso äussert sich auch Cossa.¹⁾ In einer früheren Mittheilung²⁾ haben wir Versuche beschrieben, deren Resultate eine Einwirkung beider Körper auf einander wahrscheinlich machten. Vor einiger Zeit hat nun Boehm³⁾ die Bildung des Schwefelwasserstoffs beim Wachsthum verschiedener Pflanzen und Pflanzentheile beobachtet, die in Berührung mit Schwefel und schwefelhaltigen Substanzen waren, z. B. Kautschuk und darauf eine weitere Untersuchung des Phänomens ausgeführt, woraus er ebenfalls den Schluss gezogen hat, dass Schwefel bei der Siedetemperatur des Wassers dieses wirklich zerlegt. Trotzdem scheint diese wichtige Eigenschaft des Schwefels noch nicht zur allgemeinen Kenntniss gelangt zu sein, und wir erlauben uns daher, die Ergebnisse einer nochmaligen Untersuchung derselben kurz darzulegen; soweit dieselbe indessen eine Wiederholung unserer früheren Arbeit ist, wollen wir deren Einzelheiten übergangen und uns auf die aus denselben gezogenen Schlussfolgerungen beschränken.

a) Schwefelblumen werden mit Wasser in einem Kolben gekocht, der mit einem Kühler in Verbindung steht. Man beobachtet, dass Schwefel fortwährend destillirt und dabei eine milchige Trübung des Destillats verursacht. Zu gleicher Zeit entstehen Spuren von Schwefelwasserstoff.

b) Diese Erscheinungen sind nicht etwa zufälligen Umständen zuzuschreiben, das beweisen folgende Versuche: 1. die basischen Bestandtheile des Glases, die beim Kochen mit Wasser langsam in Lösung gehen und dabei auf den Schwefel einwirken könnten, sind nicht die Ursache der Erscheinung, denn diese wird durch Anwesenheit von Schwefelsäure nicht beeinflusst; 2. eben so wenig rührt dieselbe von einer Verunreinigung des Schwefels her; Schwefel wurde auf verschiedene Weise gereinigt, durch Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff, durch Behandlung des Schwefels mit einer starken Jodlösung oder auch mit starker Manganatlösung und nachherige Reinigung von Jod- resp. Manganoxyd; die Einwirkung des so gereinigten Schwefels war in jedem Falle dieselbe; 3) Wasser wird durch Schwefel jeder Art in ähnlicher Weise zersetzt, und kocht man fortwährend einen bestimmten Theil Schwefel mit Wasser, indem man von Zeit zu Zeit frisches Wasser zugiesst, so läuft die Zersetzung des letzteren ununterbrochen fort.

c) Sammelt man das destillirende Wasser mittelst eines gewöhnlichen Liebig'schen Kühlers, so erhält man ein Destillat, wie es unter a) beschrieben worden ist. Leitet man dagegen die Wasser-

¹⁾ Diese Berichte I.

²⁾ Journ. Chem. Soc. 35, 249.

³⁾ Sitzungsber. d. Wien. Akad. 85, 554.

dämpfe durch ein kurzes gebogenes Rohr, das ebenfalls mittelst eines Wasserstromes etwas abgekühlt wird, so werden sie zu einer klaren Flüssigkeit verdichtet. Diese besitzt folgende Eigenschaften: In Berührung mit der Luft wird sie, durch Schwefelausscheidung, bald trübe; mit Bleiacetat giebt sie einen weissen, in Essigsäure löslichen Niederschlag; mit Quecksilberoxydnitrat einen gelben, bald schwarz werdenden Niederschlag; Kaliumpermanganatlösung wird durch die Flüssigkeit zuerst entfärbt, giebt man diese sodann in kleinem Ueberschusse zu, so wird das Manganat unter Bildung von Manganoxyd weiter reducirt; Indigolösung erleidet keine Veränderung. Das Destillat ist also eine Lösung der niederen Thiosäuren, deren Entstehung sich dadurch erklären lässt, dass Wasser zuerst nach der einfachen Gleichung: $2\text{H}_2\text{O} + 3\text{S} = 2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2$ zersetzt wird, dann aber zwischen den Produkten und dem Schwefel, zunächst unter Mitwirkung der wechselnden Kraftbedingungen (Wärme) eine Reihe secundärer Zersetzungen stattfindet.

d) Schwefelblumen erleiden beim Kochen mit Wasser Veränderungen: sie verlieren ihre gelbe Farbe, sind nachher in Schwefelkohlenstoff ohne Rückstand löslich und ballen sich zu Kugeln zusammen, die ein krystallinisches Aussehen besitzen. Der Schwefel scheidet sich in der Vorlage zuerst im amorphen Zustande aus, wo er aber den heissen Dämpfen ausgesetzt ist, nimmt er allmählich die krystallinische Form an. Dagegen ist der amorphe Schwefel, der die milchige Trübung des Destillats (a) verursacht, in Schwefelkohlenstoff unlöslich, und schon aus diesem Grunde allein als ein Reaktionsprodukt anzusehen.

e) Die untere Grenze des Temperaturintervalls, worin diese Zersetzung des Wassers durch Schwefel stattfindet, ist bei 95° zu setzen. Dieser Punkt ergiebt sich aus folgenden Versuchen:

1) Schwefel wird mit wasserhaltigem Alkohol gekocht. Schwefel findet sich im Destillat erst, wenn der Siedepunkt der Flüssigkeit durch Wasserzusatz auf $94\text{--}95^\circ$ gebracht wird. 2) Schwefel und destillirtes Wasser werden zusammen in einem Kolben langsam erhitzt. Die gebildeten Produkte werden durch einen Kohlensäurestrom übergetrieben; solche sind erst im Destillat zu beobachten, wenn die Temperatur im Kolben auf 95° gestiegen ist.

Schliesslich ist zu bemerken, dass Schwefel ohne Schwefelverbindungen, wenn auch nur spurenweise, im Destillat niemals vorkommt.

Das Phänomen scheint demnach ein rein chemisches zu sein.

Wir tauben hierdurch eine genügende experimentale Bestätigung des Hauptsatzes geliefert zu haben, dass Wasser bei seiner Siedetemperatur durch Schwefel zerlegt wird. — Dass Gélis denselben

verneint hat, ist einfach dadurch zu erklären, dass er 1) die scheinbare Destillation des Schwefels gänzlich übersehen hat 2), das Auftreten von Schwefelwasserstoff als einziges Kennzeichen der fraglichen Zersetzung betrachtet zu haben scheint, 3) seine Versuche zum Theile in geschlossenen Röhren ausgeführt hat, wobei er die möglichen Umsetzungen mit Rückbildung von Schwefel nicht in Betracht ziehen konnte.

Eine weitere Bestätigung erhält der Satz durch die vielen bekannten Wechaelwirkungen zwischen Wasser und Schwefelverbindungen, z. B. den Schwefelmetallen, Schwefelkohlenstoff, insbesondere durch die sogleich zu beschreibende Zersetzung des Schwefelarsens durch Wasser.

Arsen und Schwefelarsen.

Bei Erörterung dieser Reaktion ist die Beobachtung, dass Wasser durch Arsen beim Kochen mit demselben, unter Bildung von Arsenwasserstoff und Arsenigesäure, zerlegt wird, von Interesse.

Es ist schon längst bekannt, dass Schwefelarsen (As_2S_3) beim Kochen mit Wasser von diesem aufgelöst wird, d. h. der gewöhnlichen Annahme zufolge findet zwischen dem Sulfid und dem Wasser doppelte Zersetzung statt, das Arsen geht als arsenige Säure in Lösung, während der Schwefel in Form von Schwefelwasserstoff ausgetrieben wird. Dass diese Zersetzung eine weniger einfache sein mag, in anderen Worten durch die oben dargestellten Verhältnisse des Schwefels zum Wasser complicirt wird, geht aus folgenden Beobachtungen hervor. Kocht man As_2S_3 und As_2O_3 mit Wasser zusammen, so werden beide aufgelöst. Die Auflösung scheint anfänglich schnell vor sich zu gehen: zur vollständigen Auflösung aber einer Mischung dieser Verbindungen im Verhältniss ihrer Molekulargewichte bedarf es längeren Kochens. Als Beispiel dient folgender Versuch: 2.5 g As_2S_3 und 2 g As_2O_3 werden mit 300 ccm Wasser, bei constant gehaltenem Volum erst nach 32 Stunden gelöst. Die Lösung wurde alsdann eingedampft und im concentrirten Zustande stehen gelassen: nach einigen Stunden erhielten wir krystallinische Kuchen von schwach gelber Farbe, die aus einer neuen Arsensulfooxyverbindung bestanden. Eine nach dem Trocknen gewogene Menge derselben wurde mit starker Ammoniaklösung behandelt und die entstehende Lösung zur Trockniss eingedampft: der weisse krystallinische Rückstand war als reine arsenige Säure leicht zu erkennen, in seiner Zusammensetzung, d. h. dem Verlust an Schwefel entsprechend, wog er nur 85 pCt. des Gewichtes der ursprünglich angewandten Substanz. Wir sind noch mit der Untersuchung dieser Verbindung und ihrer Bildungsweise beschäftigt und werden bei einer späteren Gelegenheit besonders darüber berichten. Sie bedurfte hier der Erwähnung nur insoweit sie darauf hinweist,

dass Wasser durch Schwefel unter gleichzeitiger Bildung von Schwefelsauerstoffverbindungen und Schwefelwasserstoff, zersetzt wird.

Die beschriebenen Versuche wurden zum Theil unter Mitwirkung des Herrn H. J. Norton ausgeführt, dem wir für die geleistete Hilfe unsern besten Dank aussprechen.

298. Werner Kelbe: Ueber die Einwirkung der Säureamide auf die aromatischen Aminbasen.

[Aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Karlsruhe.]

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

Die Entstehung des Phenylharnstoffs durch Erhitzen von Harnstoff mit Anilin führte mich unlängst zu dem Gedanken, ob es vielleicht eine allgemeine Reaktion der Säureamide sei, beim Erhitzen mit aromatischen Basen Säureanilide zu bilden. Ich trat der Sache näher, indem ich zunächst untersuchte, wie sich Acetamid mit Anilin zusammen erhitzt verhält, und fand, dass sich beide unter Ammoniakentwicklung zu Acetanilid verbanden.

Einige andere Säureamide und aromatische Basen, die mir grade zur Hand waren untersuchte ich nun ebenfalls in der gleichen Richtung, und fand weiterhin, dass es in der That ein allgemeines Verhalten der Säureamide zu sein scheint, mit den aromatischen Basen erhitzt mehr oder weniger leicht Säureanilide zu bilden, nach der Gleichung:



Die Darstellung der Anilide wurde ausgeführt, indem die Säureamide mit den berechneten Mengen der Aminbasen am Rückflusskühler erhitzt wurden, bis die Ammoniakentwicklung vorüber war. Dies war in der Regel schon nach einigen Stunden der Fall. Die Ausbente an Anilid war nahezu die theoretische. Beobachtet wurde dabei, dass im Allgemeinen die Reaktion um so langsamer verläuft, je grösser das Molekül des angewandten Säureamids ist.

Die Einwirkung des Acetamids auf *p*-Brom- und *p*-Nitroanilin schien mir noch energischer zu verlaufen als die Acetylierung des reinen Anilins.

Bei der Reinigung der Anilide hat es sich als ganz praktisch erwiesen, die zerriebenen Rohprodukte zunächst mit Aether zu waschen, soweit die Anilide selbst nicht zu sehr in Aether löslich sind, man erhält dann dieselben sofort fast farblos. Ueberall lässt sich indessen der Aether nicht anwenden, da mit steigender Molekulargrösse des

angewandten Säureamids auch die Löslichkeit der Anilide in Aether rasch zunimmt.

Die angewandten Säureamide waren nach A. W. Hofmann durch Erhitzen der Ammoniumsalze auf 230° gewonnen.

So entstanden aus:

Acetamid und Anilin: Acetanilid. Das Reaktionsprodukt wurde zerrieben mit Aether gewaschen und aus siedendem Aether umkrystallisirt. Schöne glänzende Blättchen, die bei 114—115° schmolzen.

Propionamid und Anilin: Propionanilid. Darstellung wie vorhin. Leicht löslich in Aether, krystallisirt daraus in glänzenden Blättern. Schmp. 105°

Butyramid (norm.) und Anilin: Butyranilid. Lässt sich mit Aether nicht waschen, weil es darin zu leicht löslich ist. Krystallisirt gut aus Petroläther. Würfel. Schmp. 92°.

Valeramid (aus Gährungs-Valeriansäure) und Anilin: Valeranilid. Während sowohl Acetamid als auch Propionamid und auch noch das Butyramid ziemlich energisch auf Anilin einwirken, ist die Wirkung des Valeramids auf Anilin schon viel träger. Das Valeranilid krystallisirt gut aus Petroläther, besonders schön aus Aether, in dem es leicht löslich ist. Es schmilzt bei 115°.

Capronamid (aus Gährungscapronsäure), Schmp. 100°, und Anilin: Capronanilid. Krystallisirt aus Petroläther in glänzenden Nadeln. Schmilzt bei 95°, ist leicht löslich in Aether und Alkohol.

***o*-Toluidin und Acetamid: *o*-Acettoluid.** Darstellung wie Acetanilid. Schmp. 108—109°.

***p*-Toluidin und Acetamid: *p*-Acettoluid.** Schmp. 147°.

Xylidin (käufl.) und Acetamid: Acetxylid. Darstellung wie bei Acetanilid. Schmp. 127°.

Naphtylamin und Acetamid: Acetnaphtalid. Das Rohprodukt wurde mit Aether gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Schmp. 157—158°.

***p*-Nitranilin und Acetamid: Acet-*p*-Nitranilid.** Schmp. 207°.

***p*-Bromanilin und Acetamid: Acet-*p*-Bromanilid.** Schmp. 165.5°.

***m*-Phenylendiamin und Acetamid: Diacetylphenylendiamin.** Schmp. 189°.

***m*-Toluylendiamin und Acetamid: Diacetyltoluylendiamin.** Schmp. 223°. Beide krystallisiren gut aus Wasser.

In der Einwirkung der Säurechloride und Säureanhydride auf die aromatischen Aminbasen besitzen wir zwei so gute Methoden zur Darstellung der Anilide, dass eine dritte fast überflüssig erscheint. Allein ich glaube, dass die eben beschriebene Methode da, wo es sich

um die Darstellung von Aniliden der Säuren mit grossem Molekül handelt, doch von Nutzen sein wird, denn die Amide dieser Säuren lassen sich jetzt mit Hilfe der Methode von A. W. Hofmann wesentlich leichter rein gewinnen, als deren Chloride oder Anhydride.

Für das eingehendere Studium dieser Reaktion scheint es mir von wesentlichem Interesse zu sein, zu untersuchen, wie sich solche Verbindungen, die Aminbasen und Säureamide gleichzeitig sind, beim blossen Erhitzen verhalten werden.

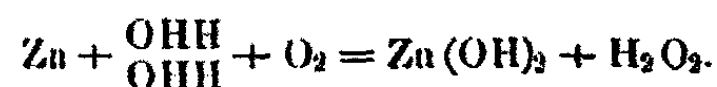
Karlsruhe, Mai 1883.

239. Moritz Traube: Ueber das Verhalten des nascirenden Wasserstoffs gegen Sauerstoffgas.

(Eingegangen am 3. Mai.)

Herr Hoppe-Seyler¹⁾ hält meinen Versuchen gegenüber²⁾ seine Hypothese von der Sauerstofferregung durch nascirenden Wasserstoff aufrecht. Seine Vertheidigung ist indess wenig stichhaltig und besteht hauptsächlich darin, dass er meine Versuche theils als wahrscheinlich unrichtig hinstellt, ohne sie wiederholt zu haben, theils sie gänzlich unbeachtet lässt.

Bisher hatte man es für selbstverständlich gehalten, dass bei langsamen Verbrennungen die Sauerstoffmoleküle gespalten werden, und, da sich bei solchen Verbrennungen auch fast immer Wasserstoffhyperoxyd bildet, so glaubte man, dieses Hyperoxyd entstehe durch Oxydation des Wassers mittelst abgespaltener Sauerstoffatome. Diese Ansicht habe ich durch zahlreiche Versuche als irrig nachgewiesen. Bei der langsamen Verbrennung werden weder die Moleküle des Sauerstoffs zerlegt, noch active Atome aus derselben abgespalten (denn gleichzeitig anwesende leicht oxydable Körper bleiben intakt), sondern das zum Zustandekommen aller langsamen Verbrennungen durchaus nothwendige Wasser wird zersetzt. So entsteht bei Einwirkung von Zink auf Wasser und Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur Zinkhydroxyd (nicht, wie man bisher annahm, Zinkoxyd) und Wasserstoffhyperoxyd nach folgender Gleichung:



¹⁾ Diese Berichte XVI, 117.

²⁾ Diese Berichte XV, 659, 2325, 2421, 2434.

Wasserstoffhyperoxyd ist nicht ein Oxydationsprodukt des Wassers (Wasser ist überhaupt nicht oxydirbar), sondern die Verbindung eines unversehrten Moleküls Sauerstoff mit 2 angelagerten Atomen Wasserstoff.

Damit übereinstimmend entsteht, wie ich gezeigt habe, in der galvanischen Zersetzungs-Zelle Wasserstoffhyperoxyd niemals am positiven Pol, wo sonst die intensivsten Oxydationen stattfinden, mithin auch das Wasser durch den activen Sauerstoff oxydirt werden müsste, wenn es überhaupt oxydirbar wäre, sondern am negativen Pol, wo allemal nur Reduktionsprocesse stattfinden, und zwar nur bei Anwesenheit von passivem Sauerstoff. Wasserstoffhyperoxyd ist ein Reduktionsprodukt des passiven Sauerstoffmoleküls.

Alle diese Versuche übergeht Hoppe-Seyler mit tiefstem Still-schweigen und wirft nur beiläufig die Bemerkung hin »die Entstehung des Wasserstoffhyperoxyds durch Oxydation des Wassers ist genügend begründet«!!! Und doch war durch die oben angeführten Versuche allein schon seine Hypothese widerlegt. Denn, wenn bei der langsamen Verbrennung überhaupt die Moleküle des Sauerstoffs nicht gespalten werden, so gilt dies selbstredend auch für die langsame Verbrennung des nascirenden Wasserstoffs.

Trotzdem diese Schlussfolgerung selbstverständlich war, hatte ich mich doch die Mühe nicht verdriessen lassen, sie auch durch direkte Versuche ausser Zweifel zu setzen. Diese Versuche hatten ergeben, dass nascirender Wasserstoff, wie er aus Schwefelsäure mit Zink oder aus Natronlauge mit Zink entsteht, bezw. weder Indigoschwefelsäure noch Ammoniak bei Gegenwart von Sauerstoff zu oxydiren vermag, dass mithin von einer Abspaltung activer Sauerstoffatome hier nicht die Rede sein könne; — für diese Versuche hat Hoppe-Seyler nur die kurze Bemerkung »der Sauerstoff könne offenbar nicht an den Ort hingelangen, an dem der Wasserstoff entsteht«. Der Einwand wäre begründet, wenn ich in den Versuchen die auf einander wirkenden Körper ruhig sich selbst überlassen hätte; dann hätte der Sauerstoff der Luft nur langsam von der Oberfläche aus durch Diffusion zum Zink gelangen können. Ich habe aber bei der ausführlichen Beschreibung der Versuche¹⁾ ausdrücklich angegeben, dass während der ganzen Dauer derselben die Flasche mit den darin befindlichen Körpern heftig geschüttelt wurde und da sich bekanntlich Flüssigkeiten hierbei rasch mit Gasen sättigen, so musste der Sauerstoff in gelöster Form überall dahin gelangen, wohin die Schwefelsäure oder das Ammoniak gelangte, mithin selbstverständlich auch an den Ort, wo sie mit dem Zink Wasserstoff entwickelten. Einen geeigneteren Weg, Sauerstoff mit nascirendem Wasserstoff in Berührung zu bringen, giebt es nicht,

¹⁾ Diese Berichte XV, 2425.

und wenn auch dieser Weg nicht zum Ziele führt, so fällt schon damit Hoppe-Seyler's Hypothese. Denn kann der Sauerstoff überhaupt nicht zum Wasserstoff gelangen, so kann er auch durch diesen niemals activirt werden.

Hoppe-Seyler hatte seine Versuche über nascirenden Wasserstoff am Wasserstoffpalladium gemacht in der Voraussetzung, dass es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetze. In meinen Beobachtungen erwies sich diese Voraussetzung als irrig. Die Palladiumverbindung giebt bei gewöhnlicher Temperatur keinen Wasserstoff ab. Trotzdem beharrt Hoppe-Seyler bei seiner früheren Annahme und beruft sich, ohne die Stelle näher anzugeben, auf die Untersuchungen von Graham, der aber, wie ich finde, folgenden Versuch mittheilt:¹⁾

»Es ist bemerkenswerth, dass das Gas (im Palladiumwasserstoff) keine Neigung zeigt, bei der Absorptionstemperatur von dem Metall weg zu gehen und in einen leeren Raum zu entweichen. So wurde eine dünne, mit Wasserstoff (in der galvanischen Zersetzungszelle) beladene (also mit Wasserstoff gesättigte) Palladiumplatte trocken in eine ausgepumpte Glasröhre eingeschmolzen. Als die Spitze der Glasröhre nach zwei Monaten unter Quecksilber abgebrochen wurde, fand sich das Vacuum noch vollkommen erhalten. Kein Wasserstoff war bei ungefähr 12° verdampft; aber bei nachherigem Erhitzen wurde aus dem Metall das 333fache Volum an Gas entwickelt.«²⁾

Wie Hoppe-Seyler angesichts eines so unzweideutigen Versuchs sich auf Graham berufen zu dürfen meint, dies zu enträthseln, ist nicht meine Sache. Ich begnüge mich zu constatiren, dass Palladiumwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur nascirenden Wasserstoff nicht abgiebt, mithin über das Verhalten des letzteren nicht den geringsten Aufschluss ertheilt.

Auch den physiologischen Theil der Hypothese Hoppe-Seyler's hatte ich als unhaltbar erwiesen. Frische Muskeln reduciren nach meinen Versuchen Salpeterlösung nicht, was unbedingt der Fall sein

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 1868, Suppl. S. 285.

²⁾ Hoppe-Seyler legt diese Versuche folgendermassen aus: »Allmählich nimmt die Entwicklung des Wasserstoffs (aus seiner Verbindung mit Palladium) ab und der letzte Gehalt entweicht im Wasserstoffvacuum, also auch in atmosphärischer Luft, wie es Graham schon geschildert hat, kaum bemerkbar bei gewöhnlicher Temperatur.« Das 333fache Volum Wasserstoff hält also Hoppe-Seyler für den letzten Gehalt des Palladiums an diesem Gase und, wenn nach 2 Monaten noch keine Spur davon frei geworden war, so nennt er das dennoch ein Entweichen, allerdings ein kaum bemerkbares.

müsste, wenn die lebenden Gewebe, wie faulende Stoffe, Wasserstoff entwickelten.

»Auf eine Kritik dieses (völlig zutreffenden) Versuches aber, der über die Richtigkeit oder Unrichtigkeit des Vergleichs (des Lebens mit der Fäulniss) keine Auskunft geben könne, verzichtet« Hoppe-Seyler.

Ich hatte mich nun weiter bemüht, die wahre Ursache der Wirkungen des Wasserstoffpalladiums zu ermitteln, die, wie nachgewiesen, nicht von nascirendem Wasserstoff herrühren. Hier lässt mich nun Hoppe-Seyler zunächst sagen, dass Benzol nicht allein durch wasserstoffhaltiges, sondern auch durch reines, ausgeglühtes Palladium bei Gegenwart von Sauerstoff zu Phenol oxydirt werde. Hiervon aber steht in meinen Abhandlungen kein Wort. Ich habe nur gegenüber seinen Versuchen mit Petroläther und Natrium auf die Beobachtungen von Fudakowski, Schoenbein u. A. hingewiesen, nach denen eine grosse Zahl flüchtiger Körper, darunter auch Petroleumbenzin, schon im zerstreuten Tageslicht, auch ohne Gegenwart von Natrium (oder nascirendem Wasserstoff) oxydirt werden.

Hoppe-Seyler behauptet ferner: »ich hätte die von ihm angegebenen Reaktionen des Palladiumwasserstoffs nicht erhalten und meine Angaben hierüber seien jedenfalls unrichtig, einige meiner Versuche liessen schon in der Beschreibung Mängel erkennen«. Ich halte mich nicht bei der Frage auf, ob es statthaft ist, Versuche einfach zu verdächtigen, indem man ihnen Mängel vorwirft, ohne diese auch nur anzudeuten, und beschränke mich darauf, jene heftig polemischen Behauptungen dahin richtig zu stellen, dass ich im Gegentheil einige der von Hoppe-Seyler angegebenen Reaktionen tatsächlich bestätigt und nur gleichzeitige auch deren wirkliche Ursache ermittelt habe.

Nach meinen Versuchen ist Wasserstoffpalladium ein autoxydabler Körper, der, wie alle anderen derartigen Körper, bei der langsamen Verbrennung Wasserstoffhyperoxyd bildet. Von diesem Hyperoxyd gehen alle seine Reaktionen bei Gegenwart von Sauerstoff aus. Hoppe-Seyler meint, »er habe diese Bildung von Wasserstoffhyperoxyd ebenfalls beobachtet, nur sei ihm die Gegenwart dieses bei Oxydationen so häufig vorkommenden Körpers für die Frage, um die es sich handelt, ziemlich gleichgiltig erschienen«, aber an der von ihm angezogenen Stelle¹⁾ spricht Hoppe-Seyler nur die Vermuthung aus, »das (durch Palladiumwasserstoff abgespaltene) Sauerstoffatom könne nicht frei bleiben, sondern werde, wenn es keine anderen oxydablen Stoffe vorfände, mit indifferentem Sauerstoff H_2O_2

¹⁾ Zeitschr. phys. Chem. 2, 24.

oder O_3 bilden.« Hätte Hoppe-Seyler direkte Beobachtungen darüber gemacht, so würde er gefunden haben, dass sich unter den angegebenen Bedingungen nicht H_2O_2 oder O_3 , sondern ausschliesslich H_2O_2 bildet und nicht blos bei Abwesenheit oxydabler Substanzen, sondern auch bei deren Anwesenheit.

Es lässt sich sogar nachweisen, dass Hoppe-Seyler bei seinen Versuchen mit Palladiumwasserstoff überhaupt niemals auf H_2O_2 geprüft hat. Er liess nämlich¹⁾ die Palladiumverbindung bei Gegenwart von wenig Wasser auf ein Gemenge von Stickstoff und Sauerstoff einwirken, und da das Wasser alsdann angesäuerte Jodkaliumstärke bläute, so schien ihm daraus das ihm selbst unerwartete Resultat hervorzugehen, »dass der mittelst nascirenden Wasserstoffs aktivirte Sauerstoff selbst Stickstoff zu salpetersaurem Ammoniak überführt«. Hätte Hoppe-Seyler auch nur eine Ahnung gehabt, dass das Wasser in diesem Versuche reichlich mit H_2O_2 beladen war, so würde er jene kühne Vermuthung auszusprechen unterlassen haben. Die Reaktion rührte hier nicht von salpetriger Säure, sondern lediglich vom Wasserstoffhyperoxyd her, das, wenn es nicht sehr verdünnt ist, angesäuerte Jodkaliumstärke schon in wenigen Minuten bläut. (Beiläufig bemerkt, mögen mehrfache Angaben über Nitritbildung auf ähnlichem Irrthum beruhen.)

Die Beobachtung Hoppe-Seyler's über Bläuung neutraler Jodkaliumstärkelösung durch Palladiumwasserstoff und Sauerstoff fand ich bestätigt, wies aber nach, dass sich hierbei zunächst Wasserstoffhyperoxyd bildet, das dann erst unter Mitwirkung des Palladiummetalls aus dem Jodkalium Jod ausscheidet. Es liegt hier nicht eine einfache Wirkung des Wasserstoffs der Palladiumverbindung allein, sondern auch eine Mitwirkung des Palladiummetalls selbst vor. Hoppe-Seyler nennt diesen Einfluss des Palladiums »geheimnissvoll« und meint, »bekanntlich wird Wasserstoffhyperoxyd durch Palladium, so wie durch Platin zerlegt in Wasser und indifferenten Sauerstoff, eine andere Wirkung habe er nicht finden können«. Aber abgesehen davon, dass Etwas, was vorläufig unerklärt ist, immer noch wahr sein kann, sind hier einige bekannte Thatsachen der Aufmerksamkeit des Herrn Hoppe-Seyler entgangen.

Allerdings wird Wasserstoffhyperoxyd durch Platinmohr zerlegt, sind aber oxydable Körper zugegen, so werden diese häufig oxydirt. Bei Gegenwart von Platinmohr bläut Wasserstoffhyperoxyd Jodkaliumstärke und Guajak tinktur, führt es sogar Nitrite

¹⁾ Diese Berichte XII, 1553.

in Nitrate ¹⁾ über. Ferner oxydirt es, wie ich gefunden habe ²⁾, bei Gegenwart von Palladium Kohlenoxyd mit Leichtigkeit, während es an sich gegen dieses Gas indifferent ist.

Auch die von Hoppe-Seyler beobachtete, sehr langsam verlaufende Oxydation der Indigoschwefelsäure mittelst Palladiumwasserstoff und Sauerstoff hatte ich bestätigt gefunden, jedoch auch hier nachgewiesen, dass sie nicht eine unmittelbare Wirkung der Palladiumverbindung, sondern des intermediär entstehenden Wasserstoffhyperoxyds ist ³⁾.

Die Nitritbildung dagegen bei Einwirkung von Palladiumwasserstoff und Luft auf Ammoniak hatte ich nicht bestätigen können. Die irrthümliche Angabe von Hoppe-Seyler rührte wohl daher, dass er auch hier angesäuerte Jodkaliumstärke als Reagens verwandte. Die eintretende Bläuung rührte nicht von salpetriger Säure, sondern von Wasserstoffhyperoxyd her. Ich habe den Versuch inzwischen noch mehrfach wiederholt und fand in 80 ccm Ammoniakflüssigkeit, die eine ganze Stunde lang mit 7 g Palladiumwasserstoff und mit Luft geschüttelt worden war, wohl reichlich Wasserstoffhyperoxyd, aber bei Prüfung mit Metaphenylendiamin keine Spur von salpetriger Säure. ⁴⁾

Meine experimentell begründete Erklärung der von Baumann beobachteten Oxydation des Kohlenoxyds durch Palladiumwasserstoff und Luft übergeht Hoppe-Seyler mit Stillschweigen, obgleich ich bereits im Oktober v. J. eine kurze Mittheilung darüber gebracht

¹⁾ Schoenbein, Verh. d. Basl. natf. Ges. Neue Folge. II. S. 280 und III. S. 181. 317.

²⁾ Diese Berichte XV. 2325. Diese Beobachtung ist inzwischen von Remsen und Keiser bestätigt worden. (Amer. chem. Journ. 1883, S. 454.)

³⁾ Es ist mir inzwischen gelungen, diesem Versuch eine noch überzeugendere Form, als früher, zu geben. Gut mit Wasserstoff beladenes Palladium (circa 7 g) wurde $\frac{1}{4}$ Stunde lang mit Luft und 300 ccm Wasser geschüttelt, das durch $\frac{1}{1000}$ pCt. indigoschwefelsaures Kali intensiv gebläut war. Die Intensität der Bläuung hatte dabei nur minimal abgenommen, und es war reichlich Wasserstoffhyperoxyd gebildet worden. Wenn man nunmehr die blaue Lösung durch Abgiessen der weiteren Einwirkung des Wasserstoffpalladiums entzog und dann bei Ausschluss der Luft ruhig stehen liess, so entfärbte sie sich allmählich durch das in ihr enthaltene Wasserstoffhyperoxyd vollständig — ein sicherer Beweis dafür, dass die Oxydation nicht durch eine direkte Einwirkung des Palladiumwasserstoffs erfolgte.

⁴⁾ Auch Rhodiumwasserstoff giebt, wie Hoppe-Seyler neuerdings selbst gefunden hat (diese Berichte XVI, 121), mit Ammoniak und Sauerstoff kein Nitrit.

hatte.¹⁾ Ich hatte nachgewiesen, dass auch hier der an das Palladium gebundene Wasserstoff allein die Oxydation nicht bewirkt, vielmehr zunächst Wasserstoffhyperoxyd entsteht, das dann erst unter Vermittelung des Palladiummetalls selbst die Ueberführung des Kohlenoxyds in Kohlensäure herbeiführt.

Nach alledem ist das Schicksal der Hypothese von der Sauerstoff-erregung durch nascirenden Wasserstoff und vom putriden Lebenschemismus wohl für immer entschieden. Wasserstoffpalladium giebt keinen nascirenden Wasserstoff, nascirender Wasserstoff aktivirt den Sauerstoff nicht und die lebenden Gewebe entwickeln keinen Wasserstoff, die aktivirende Wirkung des Palladiumwasserstoffs aber beruht auf der Bildung von Wasserstoffhyperoxyd, das theils direkt, theils unter Mitwirkung des Palladiummetalls Oxydationen bewirkt.

Ich bedauere, dass ich einem so verdienstvollen Forscher, der selbst da, wo er irrte, noch beachtenswerthe Experimente anzustellen wusste, habe entgegen treten müssen; aber es lag nicht in meinem Belieben, dies zu vermeiden. In meinen früheren Arbeiten über Gährung und Respiration²⁾ war ich zu der Schlussfolgerung gelangt, dass die Aktivirung des Sauerstoffs in den Organismen durch »Oxydationsfermente« geschehe, d. h. durch solche Körper, die, wie das Platin, die Fähigkeit besitzen, die Oxydation anderer Körper durch Sauerstoff zu vermitteln, während sie selbst unverändert aus dem Process hervor gehen. Meine neueren Arbeiten über Aktivirung des Sauerstoffs unternahm ich in der Absicht, jene Schlussfolgerung weiter zu begründen und namentlich auch die Ursache der aktivirenden Eigenschaft des Platins selbst (und der ihm nahe stehenden Metalle) zu ermitteln. Inzwischen war Hoppe-Seyler mit der Hypothese aufgetreten, dass nascirender Wasserstoff die Fähigkeit, Sauerstoff zu aktiviren, in hohem Grade besitze, eine Hypothese, die der von mir ausgesprochenen diametral entgegengesetzt war, denn während Platin, das nach meiner Ansicht als Prototyp der Sauerstofferreger zu gelten hat, keine Spur von Reduktionsvermögen zeigt, besitzt nascirender Wasserstoff diese Eigenschaft in hohem Grade. Ich war somit in die Nothwendigkeit versetzt, die Annahme von Hoppe-Seyler experimentell prüfen zu müssen, wobei sich dieselbe als unhaltbar erwies und gleichzeitig festgestellt wurde, dass auch Palladium, ähnlich

¹⁾ Diese Berichte XV, 2325.

²⁾ Diese Berichte X, 1984. — Arch. f. path. Anatomie 21, 386.

wie Platin, in hohem Grade die Eigenschaft besitzt, den Sauerstoff zu erregen¹⁾.

¹⁾ In einer früheren Mittheilung (diese Berichte XV, 659) hatte ich beiläufig darauf hingewiesen, dass die gegenwärtig geltende Theorie, nach welcher der während der Respiration aufgenommene Sauerstoff nicht in der Blutbahn, sondern erst in den Geweben zur Verbrennung gelangt, von mir zuerst in einer Abhandlung im Archiv f. pathol. Anatomie (1861, 21, 386) aufgestellt und eingehend begründet wurde. Herr Hoppe-Seyler nimmt, obgleich, wie er selbst zugiebt, dieser Gegenstand mit der Sauerstoffregung durch nascirenden Wasserstoff nicht in Zusammenhang steht, dennoch Veranlassung, jener Bemerkung entgegen zu treten, und meint, »meine Arbeiten berührten den Gegenstand (nämlich die Gewebe-Athmung) kaum, konnten ihn auch nicht wohl in Erwägung ziehen«. Ich glaube aber nicht, dass irgend Jemand, der meine Abhandlung gelesen, diesen Ausspruch für zutreffend erklären wird, denn ich war in derselben zu der Theorie gelangt, dass 1) der in den Körper aufgenommene Sauerstoff zum grössten Theil durch die Anwendungen der Capillaren hierdurch in die Gewebe eintrete, dass 2) der wesentlichste Verbrauch des Sauerstoffs in den Muskeln stattfindet, dass 3) der Sauerstoff in den verschiedenen Organen, den Muskeln, Nerven, dem Rückenmark und Gehirn verschiedenartige Kräfte erzeugt, in den Drüsen die Sekrete herstellen hilft, endlich auch das Wachsthum und die Entwicklung der Zellen bedingt, dass 4) die kontraktile Substanz der Muskeln bei ihrer Thätigkeit durch den Sauerstoff nicht zerstört wird, sondern als Sauerstoffüberträger die Verbrennung der in der Muskelflüssigkeit gelösten stickstofffreien Körper bewirkt. Es ist wohl erlaubt, das als eine Theorie der Gewebe-Athmung zu bezeichnen.

Breslau, April 1883.

Referate.

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Studien über das optische Drehungsvermögen organischer Körper von R. Nasini (*Gazz. chim.* XIII, 120). Die wesentlichsten Resultate der hier im Zusammenhang mitgetheilten Untersuchungen des Verf. über das optische Drehungsvermögen des Santonins und seiner Derivate, sowie die daran sich knüpfenden allgemeineren Schlussfolgerungen über das Drehungsvermögen organischer Körper sind bereits in *diesen Berichten* (XIII, 2208; XIV, 1512) publicirt. Dübner.

Ueber die Löslichkeitscoefficienten einiger Silbersalze und eine systematische Methode zum Nachweis von Chlor-, Brom-, Jod- und Cyanwasserstoffsäure, sowie von Chlor-, Brom- und Jodsäure, Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure von A. Longi (*Gazz. chim.* XIII, 87). Auf die vom Verf. bestimmten Löslichkeitscoefficienten der Silbersalze der genannten Säuren, namentlich in Ammoniak von verschiedener Concentration, begründet der Verf. eine Methode zum Nachweis dieser Säuren, deren analytische Belege nicht mitgetheilt sind. Dübner.

Ueber die Elektrolysen der Lösungen von Flusssäure und Kaliumantimoniat mittelst Kohlenelektroden von A. Bartoli und G. Papasogli (*Gazz. chim.* XIII, 22). Die schon früher (vergl. *diese Berichte* XIV, 2241) gemachte Beobachtung, dass, wenn man zur Elektrolyse von Flüssigkeiten Elektroden von Holzkohle, Retortenkohle oder Graphit verwendet, die positive Elektrode allmählich zerfällt, indem sich Mellithsäure und ihre Derivate u. s. w. bilden, haben die Verff. bei der Elektrolyse einer grossen Anzahl von Substanzen weiter bestätigt gefunden. Bei der Elektrolyse der concentrirten Fluorwasserstoffsäure findet an der negativen Elektrode eine sehr lebhafte, an der positiven eine sehr schwache Entwicklung von Wasserstoff statt, die positive Elektrode, sowohl wenn sie aus Retorten- oder Holzkohle, als auch wenn sie aus Graphit besteht, zerfällt zu einem schwarzen Pulver,

welches Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Fluor enthält. Bei der Elektrolyse des Kaliumantimoniats wird ebenfalls die positive Kohlenelektrode in ein schwarzes antimonhaltiges Pulver verwandelt, welches in Wasser löslich ist, sowie in Kaliumhypochlorit unter Bildung von Mellithsäure und einer als »Stibiomellogen« bezeichneten Substanz.

Döbner.

Notiz über die Elektrolyse des Wassers und der Borsäurelösungen von Bartoli und Papasogli (*Gazz. chim.* XIII, 35). Eine reine wässrige Borsäurelösung, bei + 90 gesättigt, lässt sich nach den Beobachtungen der Verff., entgegen den Versuchen von Bourgoin, elektrolytisch zerlegen durch einen Strom von 7—8 Bunsen-Elementen.

Döbner.

Untersuchungen über Elektrolysen der Lösungen einer Reihe von Säuren und Salzen bei Anwendung von Kohlenelektroden von A. Bartoli und G. Papasogli (*Gazz. chim.* XIII, 37). Aus den Elektrolysen einer grossen Zahl von Säuren und Salzen unter Anwendung von Elektroden von Retortenkohle, Holzkohle oder Graphit ergeben sich folgende Schlussfolgerungen: Bei denjenigen Flüssigkeiten, bei welchen die Elektrolyse nicht Sauerstoff an der Anode entwickelt, erleidet die als positive Elektrode angewandte Retortent- oder Holzkohle oder Graphit keine Veränderung. Bei denjenigen Flüssigkeiten dagegen, bei deren Elektrolyse freier Sauerstoff an der Anode auftritt, wird die als positive Elektrode dienende Kohle zum Theil zersetzt, indem sich Kohlensäure, Kohlenoxyd und andere Produkte bilden. Das Umwandlungsprodukt der Kohle löst sich in Wasser und Alkalien mit tief schwarzer Farbe, dasjenige des Graphits bewirkt nicht diese Färbung. Die als positive Elektrode angewandte Retorten- oder Holzkohle liefert als Zersetzungsprodukte, ausser Kohlensäure und Kohlenoxyd, eine schwarze, als »Mellogen« bezeichnete Substanz, deren Analysen auf die Zusammensetzung $C_{11}H_2O_4$ oder ein Multiplum dieser Formel deuten. In den Lösungen der Phosphorsäure, Flusssäure und des Kaliumantimoniats bildet sich eine dem Mellogen in ihren Eigenschaften analoge Substanz, welche indess Phosphor, beziehungsweise Fluor und Antimon enthält. Bei Anwendung des Graphits als positiver Elektrode in den analogen Flüssigkeiten bildet sich neben Kohlensäure und Kohlenoxyd statt des Mellogens Graphitsäure, $C_{11}H_4O_5$. Sowohl bei Anwendung von Retorten- oder Holzkohle, als von Graphit als positive Elektrode in alkalischen Elektrolyten entsteht Mellithsäure, $C_{12}H_6O_{12}$, Pyromellithsäure, $C_{10}H_6O_8$, Hydromellithsäure, $C_{12}H_{12}O_{12}$, und eine andere Säure von der Zusammensetzung der Hydroxyromellithsäure, $C_{10}H_{10}O_8$.

Döbner.

Ueber die Verflüssigung von Sauerstoff und Stickstoff und über das Erstarren von Schwefelkohlenstoff und Alkohol von

S. Wroblewski und K. Olszewski (*Compt. rend.* 96, 1140). Es ist den Verfassern gelungen, in Glasröhren Sauerstoff und Stickstoff zu verflüssigen, indem sie zur Hervorbringung der nothwendigen niedrigen Temperatur verflüssigtes Aethylen im Vacuum verkochen liessen. Die Temperatur bestimmten sie mit Hilfe eines Wasserstoffthermometers. Nach ihren Bestimmungen kocht Aethylen bei Atmosphärendruck bei -102° bis -103° , welche Temperatur noch oberhalb des kritischen Temperaturpunkts des Sauerstoffs liegt. Die niedrigste Temperatur, welche sie hervorbringen konnten, war -136° . Der Sauerstoff verflüssigt sich

bei -131.6°	durch einen Druck von	26.5	Atm.
» -133.4°	»	»	» 24.8 »
» -135.8°	»	»	» 22.5 »

Der flüssige Sauerstoff ist farblos und durchsichtig, wie flüssige Kohlensäure und leicht beweglich. In derselben Weise wurde auch der Stickstoff verflüssigt, welcher eine farblose leicht bewegliche Flüssigkeit bildet. Der Schwefelkohlenstoff erstarrt bei -116° und schmilzt bei -110° . Der Alkohol ist ein dickes Oel bei -129° und verwandelt sich in eine weisse feste Masse bei -130.5° .

Pinner.

Ueber die Beziehung zwischen der Spannung und Temperatur gesättigter Dämpfe von A. Jarolimiek (*Monatsh. f. Chem.* 4, 193—202). Verf. stellt für diese Beziehungen eine neue Formel

auf: $t = a + bp^{0.25} + \frac{c}{p}$. Die Constanten sind für Wasserdampf:

$a = 8$, $b = 97$ und $c = -5$, für Kohlensäure: $a = -151.5$, $b = 63$, $c = +13.5$, für Quecksilber: $a = 175$, $b = 190.5$, $c = -8$, für Alkohol: $a = -8.2$, $b = 90$, $c = -3.5$, für Aether: $a = -72.5$, $b = 108$, für Aceton: $a = -56$, $b = 112.5$, für Chloroform: $a = -58.5$, $b = 118.5$, für Schwefelkohlenstoff: $a = -73.5$, $b = 120$, für Chlorkohlenstoff: $a = -53.3$, $b = 130$. Bei den fünf letzten Flüssigkeiten kann c vernachlässigt werden.

Pinner.

Anwendung der Uebersättigungserscheinungen auf die Theorie der Erhärtung mancher Cemente und Kitte von H. Le Chatelier (*Compt. rend.* 96, 1056). Verf. glaubt, dass die Erhärtung einiger Cemente, z. B. des gewöhnlichen Cements, und mancher Kitte, wie des Zinkoxychlorids, darauf beruhe, dass zunächst sich eine übersättigte Lösung der Verbindung bildet und dass letztere allmählich sich abscheide. Solche übersättigte Lösungen entstehen fast stets, wenn der sich bildende Körper im Entstehungszustand in dem Lösungsmittel sich befindet. Wenn z. B. Zinkoxyd in einer concentrirten Chlorzinklösung suspendirt und nach einigen Minuten die Flüssigkeit filtrirt wird, so trübt sich nach drei Stunden das Filtrat und es scheidet sich

festhaftendes krystallinisches Zinkoxychlorid ab. Geschmolzenes, wasserfreies Kalkaluminat löst sich in Wasser, aus der Lösung scheidet sich allmählich eine bestimmte Verbindung, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{CaO} \cdot 12\text{H}_2\text{O} + 9\text{H}_2\text{O}$, (letztere entweichen schon bei 40°) in Schüppchen so aus, dass kaum Spuren von Thonerde in der Lösung zurückbleiben. Pinner.

Notiz über die Atomgewichte von A. Boutlerow (*Bull. soc. chim.* 39, 263—268). Schützenberger's Beobachtung, dass bei der Analyse von Kohlenwasserstoffen zuweilen mehr als 100 pCt. Kohlenstoff plus Wasserstoff erhalten werden, lässt sich durch eine der folgenden Hypothesen erklären. Entweder: 1) Die absolute Menge wägbarer Materie nahm zu, indem sich Energie in Materie verwandelte: Diese Annahme scheint dem Verfasser nicht absolut unmöglich, wird aber verworfen. Oder: 2) Die absolute Menge wägbarer Materie blieb dieselbe, nur hat sich die Intensität, mit welcher sie gravitirt, vermehrt: Auch diese Annahme hat wenig Wahrscheinlichkeit. Oder: 3) Der chemische Werth der Materie ist Schwankungen unterworfen, so dass das Atomgewicht des Kohlenstoffs von 12 zeitweilig z. B. auf 11,8 herabgehen könnte; mit dieser Annahme liessen sich die von Schützenberger erhaltenen Zahlenresultate verstehen. Verf. hält diese Hypothese für nicht absolut ausgeschlossen und ist zu ihrer Prüfung mit folgenden Versuchen beschäftigt: Er will untersuchen, ob der rothe und der weisse Phosphor das nämliche Atomgewicht besitzen, ferner, ob dieselben Mengen Quecksilberchlorür aus gleichen Quantitäten Metalls entstehen, wenn man das Chlor einmal im Dunkeln, das andere Mal durch Sonnen- oder Magnesiumlicht insolirt wirken lässt. Auch der Einfluss der elektrischen Ausströmung u. s. w. soll in Betracht kommen. In seinem Zweifel an der Constanz der Atomgewichte wird Verfasser dadurch bestärkt, dass dieselben nach Stas' exacten Untersuchungen zwar durch ganze Zahlen, wie sie Prout's Hypothese verlangt, nicht ausgedrückt werden, solchen Zahlen aber meistens sehr nahe kommen: diese Abweichungen sind vielleicht ebenfalls durch eine Schwankung des Atomgewichts bedingt, indem die Atomgewichtsbestimmung nur unter ganz bestimmten Bedingungen normale, d. h. der Prout'schen Regel folgende Werthe ergeben wird, ähnlich wie die Gase nur unter bestimmten Bedingungen dem Boyle-Mariotte'schen Gesetz gehorchen. Gabriel.

Ueber das Atomgewicht des Didyms von P. T. Clève (*Bull. soc. chim.* 39, 289—291). Aus jenen ersten fünf Fällungen, welche durch Zusatz von Ammoniak zu einer Lösung von Lanthan und Didym erzielt waren (vgl. Clève, *diese Berichte* XVI, 775—776), wurde durch wiederholte Fraktionirung mit Oxalsäure und dann mit verdünntem Ammoniak Didymoxyd erhalten, welches nach 10 Bestimmungen seines Sulfates für das Didym das Atomgewicht $142,124 \pm 0,0326$, d. h. rund 142

ergiebt (wenn Sauerstoff = 15.9633 ± 0.0035 gesetzt wird). Der früher (1874) zu hoch gefundene Werth für das Didym (147) ist gewiss auf einen Gehalt des Didyms an (damals unbekanntem) Samarium zurück zu führen.

Gabriel.

Notiz über Apparate zum Verbrennen von Ammoniak in Sauerstoff von A. Tschirikow (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1881 (1), 185). In Anbetracht der (*diese Berichte* XIV, 2103) erschienenen Beschreibung eines Apparates, der die Brennbarkeit des Ammoniaks in der Luft beweisen soll, eigentlich aber nur die Verbrennung eines Gemisches von Ammoniak mit Sauerstoff in der Luft zeigt, lenkt Verfasser die Aufmerksamkeit auf einen von ihm schon seit längerer Zeit zu demselben Zwecke benutzten Apparat. Derselbe besteht aus einem weiten Glasrohre, durch dessen mit einem Korke verschlossenes Ende mittelst eines kleinen, rechtwinkelig gebogenen Rohres, das in eine Platinspitze ausläuft, Ammoniak eingeleitet wird. Der Sauerstoff wird durch ein seitliches Rohr eingeleitet, dessen Durchmesser 4—5 mal grösser sein muss, als der der Platinspitze. Bei Beginn des Versuches wird der Apparat zuerst mit Sauerstoff gefüllt und dann das Ammoniak angezündet. Soll das Verbrennen von Sauerstoff in Ammoniakgas gezeigt werden, so braucht man nur die Zuleitungsrohre zu vertauschen, damit der Sauerstoff aus der Platinspitze ausströmen kann. Endlich kann auch das Brennen eines Gemisches von Ammoniak mit Sauerstoff in der Luft gezeigt werden, wenn nämlich auch das andere Ende des weiten Rohres mittelst eines Korkes geschlossen wird, durch welchen ein mit Platinspitze versehenes Rohr geht.

Jawein.

Ueber das Auftreten von salpetriger Säure bei der Verdunstung des Wassers von A. Scheurer-Kestner (*Bull. soc. chim.* 89, 289). Anknüpfend an eine frühere Note von Warrington theilt Verfasser mit, dass bereits Schönbein die Entstehung von salpetriger Säure bei der Wasserverdunstung einfach derart nachwies, dass er Filtrirpapier in 2 Stücke schnitt, das eine mit reinem Wasser benetzte, und dann an einem Faden in der Luft trocknete; nur dieses Stück gab Reaktion auf Stickstoffverbindungen, das andere nicht.

Gabriel.

Einwirkung von Schwefel auf Alkaliphosphate von E. Filhol und Senderens (*Compt. rend.* 96, 1051). Beim Kochen von Schwefel mit Trinatriumphosphat entsteht Schwefelnatrium, unterschwefligsaures Natrium und zunächst Dinatriumphosphat. Aber die Einwirkung geht bei anhaltendem Kochen noch weiter und es entsteht schliesslich Sesquidrinatriumphosphat.

Pinnet.

Ueber das Pyroschwefelsäurechlorid von D. Konowaloff (*Compt. rend.* 96, 1059). Verfasser bleibt bei seiner Ansicht, dass die Dampfdichte des reinen Pyroschwefelsäurechlorids normal ist und dass

Ogier, der die Dampfdichte halb so gross gefunden haben will, eine unreine Substanz in Händen gehabt hat (vergl. diese Berichte XVI, 220, 479, 947).

Pinner.

Ueber eine Verbindung von Phosphorsäure mit Kieselsäure von P. Hautefeuille und J. Margottet (*Compt. rend.* 96, 1052). Trägt man lufttrockene, durch Zersetzung des Fluorsiliciums mittelst Wasser erhaltene Kieselsäure in geschmolzene und ruhig fliessende Metaphosphorsäure ein, so scheidet sich alsbald eine Kieselphosphorsäure, $\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, in farblosen, glänzenden Octaedern aus, die von der überschüssigen Metaphosphorsäure durch Waschen mit Wasser getrennt, die Dichte 3.1 bei 14° besitzen und Glas zu ritzen vermögen. Schwach geglühte Kieselsäure wirkt nur sehr langsam, stark geglühte gar nicht mehr auf Metaphosphorsäure ein. Wie die Kieselsäure verhält sich Zirkonoxyd.

Pinner.

Ueber eine Methode zur Gewinnung des Selens im Grossen von Hugo Bornträger (*Dingl. polyt. Journ.* 247, 505—506). Man lässt an einem Kammer-System, das ausser den Salpetersäure-Caskaden einen Gloverthurm hat, eine geraume Zeit auf den Gloverthurm nur Kammer- oder Salpetersäure ohne Nitrose laufen und führt die Salpetersäure mittelst der Cascaden ein. In Folge dessen erhält man eine von amorphem Selen stark roth gefärbte, trübe Groversäure, welche man in bleiernen Behältern klären lässt. Nach Abziehen der Säure wäscht man den rothen Schlamm mit heissem Wasser vollständig aus und trocknet ihn bei 100° . Ein solcher Schlamm von der Verarbeitung von Rio Tinto-Kies enthielt neben Bleisulfat Eisenoxyd, Kiesel- und Arsenigsäure und 12.6 pCt. Selen. Letzteres wird abdestillirt und mit Natronlauge und Wasser ausgewaschen.

Gabriel.

Jodsilber-Ammoniak von A. Longi (*Gazz. chim.* XIII, 86). Rammelsberg hat früher (*Pogg. Annal.* 48, 151) beobachtet, dass trockenes Jodsilber Ammoniak absorbiert, unter Bildung einer weissen Ammoniak-Doppelverbindung, $2 \text{AgJ} + \text{NH}_3$. Nach den Beobachtungen des Verfassers wird durch Digestion von Jodsilber mit Ammoniaklösung (0.96 spec. Gew.) eine andere weisse Doppelverbindung, $\text{AgJ} + \text{NH}_3$, erhalten, welche an der Luft und in Wasser sich leicht zersetzt.

Döhner.

Ueber die verschiedenen Arten von borwolframsauren Salzen von Daniel Klein (*Compt. rend.* 96, 1054). Verfasser hat früher das saure Natriumsalz einer Borwolframsäuresalzreihe beschrieben, das er nach Einwirkung von Borsäure auf neutrales Natriumwolframat durch Zusatz concentrirter Salzsäure auf die sehr concentrirte Mutterlauge erhalten hatte und dem er jetzt die Zusammensetzung $14 \text{WO}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{Na}_2\text{O} \cdot 4 \text{H}_2\text{O} + 25 \text{H}_2\text{O}$ zuschreibt, während er früher für das-

selbe 12WO_3 auf $1 \text{B}_2\text{O}_3$ annehm. Die Salze dieser Reihe zersetzen sich beim Kochen mit Säuren in Wolframsäure und ein Salz der Reihe $9 \text{WO}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} + 22 \text{H}_2\text{O}$. Aus dem Natriumsalz wurde mittelst Chlorbaryum das Barytsalz, $14 \text{WO}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{BaO} + 5 \text{H}_2\text{O}$, als eine aus kleinen Nadeln bestehende, schwammige Masse erhalten, dann aus dem Barytsalz mittelst Kaliumsulfat das Kaliumsalz, $14 \text{WO}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{K}_2\text{O} + 22 \text{H}_2\text{O}$ (feine hexagonale Nadeln), und mittelst Silbersulfat das Silbersalz, $14 \text{WO}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{AgO}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$ (amorph), dargestellt. Das Natriumbaryumsalz, $14 \text{WO}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot (3\frac{1}{2} \text{BaO} + 1\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{O}) \cdot 5 \text{H}_2\text{O} + 29 \text{aq.}$ (kleine, octaëdrische Krystalle), und das Natriumstrontiumsalz, $14 \text{WO}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot (3\frac{1}{2} \text{SrO} + 1\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{O}) \cdot 6 \text{H}_2\text{O} + 29 \text{aq.}$, wurden beim Kochen der concentrirten Lösung des oben erwähnten Natriumsalzes mit Chlorbaryum und Chlorstrontium erhalten. — Das früher beschriebene, durch Kochen von Kaliumpentaborat, $\text{KH}_4\text{B}_5\text{O}_{10} + 2 \text{H}_2\text{O}$, mit Wolframsäure entstehende Salz, $12 \text{WO}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{K}_2\text{O} \cdot 2 \text{H}_2\text{O} + 16 \text{aq.}$, giebt mit Chlorbaryum ein in grossen quadratischen Krystallen anschliessendes Doppelsalz, $12 \text{WO}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{BaO} \cdot \text{K}_2\text{O} + 28 \text{aq.}$, welches früher vom Verfasser als einfaches Baryumsalz gehalten worden ist. Aus der Mutterlauge des erwähnten Kaliumsalzes krystallisirt ein anderes Salz, $12 \text{WO}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{K}_2\text{O} + 21 \text{aq.}$, in rechtwinkligen Tafeln.

Pinner.

Darstellung krystallisirter Vanadate auf trockenem Wege von A. Ditte (*Compt. rend.* 96, 1048). Durch Auflösen von Vanadinsäure in einem schmelzenden Gemisch von Bromnatrium oder Jodnatrium und dem Bromid, resp. Jodid, des betreffenden Metalls und langsames Abkühlen der Masse hat Verfasser eine Reihe vanadinsaurer Salze in krystallisirtem Zustande erhalten. Die Methode war dieselbe, welche der Verfasser zur Darstellung von gebromten Apatiten und Wagneriten benutzt hat, nur dass das betreffende Metallbromid oder Jodid in untergeordneter Menge angewendet wurde. Bei der Operation ist der Zutritt von Luft zur Reaktionsmasse möglichst auszuschliessen. — Baryumvanadat, $\text{BaO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$, bildet kleine, durchsichtige, glänzende, etwas gelbliche Krystalle, die ein wenig in Wasser sich lösen, in der Rothgluth zu einer tiefbraunen Flüssigkeit schmelzen und beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarren. — Strontiumvanadat, $3 \text{SrO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$, bildet durchsichtige, schwach gelbliche Plättchen, mittelst Jodnatrium, Jodstrontium und Vanadinsäure bereitet. — Bleivanadat, $\text{PbO} \cdot 2 \text{V}_2\text{O}_5$, in gleicher Weise bereitet, bildet gelbe, in verdünnter Salpetersäure leicht lösliche Krystalle. — Zinkvanadat, $2 \text{ZnO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$, mittelst der Bromide erhalten, bildet orangerothe Prismen, die merklich in Wasser löslich sind. — Cadmiumvanadat, $\text{CdO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$, bildet feine, durchsichtige, gelbliche Nadeln. — Manganvanadat, $2 \text{MnO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$, bildet grosse, braune, glänzende Nadeln, die schwer in heisser,

verdünnter Salzsäure löslich sind. — Nickelvanadat, $3 \text{NiO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$, bildet grüne, unschmelzbare, in heisser Salpetersäure unlösliche Nadeln.

Plumer.

Ueber die Einwirkung gewisser Pflanzensäuren auf Blei und Zinn von Francis P. Hall (*Amer. chem. Journ.* 4, 440—452). Zur Entscheidung der Frage, ob gewisse, in Metallconserven eingeschlossene Nahrungsmittel das Metall angreifen, lässt der Verfasser verschiedene Säuren (Essig-, Wein-, Citronensäure) auf Zinn, Blei und Legirungen beider unter verschiedenen Bedingungen (Luftabschluss, resp. -Zutritt) einwirken und vergleicht die Mengen von Zinn und Blei, welche aus Legirungen gelöst werden, mit denjenigen Mengen, welche von Stücken der beiden reinen Metalle in Lösung gehen, wenn die Oberflächen der letzteren im Verhältniss der in der Legirung enthaltenen Mengen stehen. Aus den in Tabellenform mitgetheilten Versuchen ergibt sich, dass sowohl die reinen Metalle, wie die Legirungen angegriffen werden, dass mit zunehmendem Zinngehalt die Corrosion abnimmt, und dass anscheinend nicht, wie oft angenommen, die Legirung stärker, als jedes der beiden Metalle angegriffen wird. Die Vermuthung, dass die galvanische Wirkung mehr die Schnelligkeit der Corrosion, als den Gesamtbetrag des gelösten Metalls beeinflusst, erwies sich als hinfällig. Der Angriff auf das Metall ist bei Luftzutritt ungleich stärker, als bei Luftabschluss; daher sollten Metallconserven nach dem Oeffnen sofort ganz entleert werden. Zur Herstellung der Conserven darf nur das mit reinem Zinn überzogene Eisenblech verwendet werden; auch bei der Verwendung des Stanniols zum Umhüllen von Nahrungsgegenständen ist Vorsicht geboten, da neben den aus reinem Zinn bestehenden Sorten Fabrikate in den Handel kommen, welche neben Zinn bis zu 96 pCt. Blei enthalten.

Gabriel.

Oxydation der Titansäure von A. Piccini (*Gazz. chim.* XIII, 57). Wenn eine Lösung von Titansäure in Schwefelsäure in der Kälte mit Barymsuperoxyd digerirt wird, so tritt eine lebhaft Rothfärbung auf. Aus der vom Baryumsulfat filtrirten Flüssigkeit werden bei Zusatz einer zur vollständigen Fällung ungenügenden Menge alkoholischen Kalis gelbe Flecken abgeschieden (A), welche nach dem Trocknen ein eigelbes Pulver darstellen. Aus dem Filtrat wird durch erneuten Zusatz von alkoholischem Kali eine zweite, nach dem Trocknen grüngelbe Substanz (B) abgeschieden. Beide Körper enthalten Wasser, Titansäure und überschüssigen Sauerstoff, und stellen aller Wahrscheinlichkeit nach höhere Oxydationsstufen der Titansäure dar. Beim Erhitzen entfärben sie sich, verlieren Wasser und Sauerstoff und verwandeln sich in Titansäure. In Schwefelsäure und Salpetersäure lösen sie sich mit einer dem Kaliumbichromat ähnlichen Farbe; in Salzsäure lösen sie sich unter Entwicklung von Chlor. Flussäure giebt eine

farbige Lösung, welche Wasserstoffsperoxyd enthält. Aus Jodalkalien machen die genannten Substanzen Jod frei, Kaliumpermanganat entfärben sie unter Entwicklung von Sauerstoff. Die in den verschiedenen Fällungen durch die Analyse gefundenen Mengen Sauerstoffs entsprechen, abgesehen vom Wassergehalt, den Formeln: Ti_5O_{11} , Ti_4O_9 , Ti_3O_7 , Ti_2O_5 . Verfasser glaubt diese Körper als Verbindungen mehrerer (1—4) Moleküle Titansäure, TiO_2 , mit einem Molekül einer Hypertitansäure, TiO_3 , ansprechen zu können.

Döbner.

Organische Chemie.

Ueber die normalen Paraffine von C. Schorlemmer und T. E. Dale (*Ann.* 217, 149). Verfasser haben das aus *Pinus sabiniana* gewonnene Heptan näher untersucht. Durch Einwirkung von Chlor wurde ein Gemisch von Chloriden gewonnen, welches zwischen 143° und 157.5° siedete und aus dem zwei Alkohole dargestellt werden konnten, von denen der eine bei $165\text{--}170^\circ$, der andere bei $156\text{--}158^\circ$ siedete. Der höher siedende Alkohol lieferte bei der Oxydation die normale Heptylsäure, der zweite ein Methylpentylketon, welches bei weiterer Oxydation in Essigsäure und normale Valeriansäure sich zerlegte. Ferner lieferte das Gemisch der Chloride beim Erhitzen mit weingeistiger Kalilauge Aethylheptyläther und ein bei 98.5° siedendes Heptylen, welches sehr langsam, erst durch mehrmonatliches Zusammenstehen, sich mit Salzsäure vereinigte und bei der Oxydation Essigsäure und Normalvaleriansäure gab. Das Heptan ist demnach ein normales Paraffin und das daraus entstehende Heptylen Butylmethyläthylen, $C_4H_9 \cdot CH:CH \cdot CH_3$.

Pinner.

Ueber die verschiedene Reaktionsfähigkeit der Halogene in den gemischten Haloidäthern von L. Henry (*Compt. rend.* 96, 1062). Verfasser hat eine Reihe von Versuchen begonnen, um zu erfahren, in welchem Verhältniss und in welcher Reihenfolge substituierende Elemente derselben Gruppe, z. B. die Halogene, in organischen Verbindungen durch andere Elemente oder Radicale ersetzt würden. Zunächst wurde Aethylenchlorobromid, C_2H_4ClBr , zur Untersuchung gezogen und mit je einem Molekül der folgenden Reagentien behandelt. 1. Alkoholische Kalilauge. Es entsteht in der bei geringem Erwärmen energischen Reaktion lediglich Bromkalium und Chloräthylen. 2. Natriumalkoholat. Es bildet sich ausschliesslich Bromnatrium und Chloräthylen. 3. Phenolkalium, in alkoholischer Lösung. Es entsteht ausschliesslich Bromkalium und neben Chloräthylen zum

grösseren Theil Chloräthylphenylat, $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$, eine bei 25° schmelzenden und bei 221° siedenden Substanz. 4. Kaliumacetat. In Wasserbadwärme entsteht lediglich Bromkalium und Chloräthylacetat, $\text{C}_2\text{H}_4\text{ClOC}_2\text{H}_3\text{O}$, (Sdp. 145°). 5. Kaliumsulfocyanid. Es entsteht Bromkalium mit Spuren von Chlorkalium und Chloräthylsulfocyanat (vergl. *diese Berichte* XII, 2180). 6. Natriumacetessigäther. In Wasserbadwärme entsteht auf 13 Moleküle NaBr 1 Molekül NaCl und Chloräthylacetessigäther. 7. Jodnatrium. Es entsteht neben freiem Jod ein Gemenge von $2\text{NaBr} + 1\text{NaCl}$. 8. Silbernitrat. Bei Anwendung gleicher Moleküle bleibt die Hälfte der $\text{C}_2\text{H}_4\text{ClBr}$ unangegriffen, bei Anwendung von 3AgNO_3 wird sämtliches Chlorobromid zersetzt. In jedem Fall entsteht das Doppelsalz, $\text{AgBr}, \text{AgNO}_3$ und Chloräthylnitrat $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2\text{NO}_3$ (Sdp. 150°). In allen diesen Reaktionen wird demnach das Brom allein ausschliesslich oder wenigstens fast ausschliesslich vom Kohlenstoff losgelöst.

Pinner.

Ueber Tribromäthylen von A. Sabanejeff und P. Dworkowitsch (*Ann.* 216, 279—285). Durch 24stündiges Erhitzen von Acetylentetrabromür mit etwas mehr als zwei Molekülen Kaliumacetat und der äquivalenten Menge Natriumcarbonat haben die Verfasser Tribromäthylen im reinen Zustande dargestellt. Es siedet bei 163 bis 164° , hat das spezifische Gewicht 2.708 bei 20.5° , vereinigt sich mit Brom in heftiger Reaktion zu Pentabromäthan, welches grosse, campherartig riechende, bei 48 — 49° schmelzende Krystalle bildet, wird durch Zink und Alkohol zu einem Gemisch von Acetylen und Bromacetylen reducirt und durch Phenolkalium in Dibromoxyphenyläthylen, $\text{CBr}_2 \cdot \text{CHOC}_6\text{H}_5$, übergeführt. Letztere Reaktion wurde in der Weise ausgeführt, dass eine Mischung von 70 g Kali in 200 ccm absolutem Alkohol, 100 g Phenol und 100 g Tribromäthylen ganz allmählich im Wasserbade bis zum Kochen erwärmt und dann 5 Stunden im Sieden erhalten wurde. Die vom Bromkalium filtrirte Lösung wurde mit Wasser versetzt, das ausgeschiedene Oel in absolutem Alkohol gelöst und destillirt, um das unangegriffene Tribromäthylen zu entfernen, und der erstarrte Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Die Phenylverbindung bildet farblose, warzige Krystalle, schmilzt bei 37 — 38° , färbt sich bei 100° gelb, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, leichter noch in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, wird durch Zink und Alkohol nicht angegriffen, und siedet unter geringer Zersetzung bei 240 — 250° , aber das Destillat krystallisirt nicht mehr und wird von Zink und Alkohol mit bis zur Verkohlungs steigender Heftigkeit angegriffen. Mit Brom verbindet sich das Dibromoxyphenyläthylen zu Tetrabromoxyphenyläthan, $\text{C}_2\text{HBr}_4 \cdot \text{OC}_6\text{H}_5$, welches in grossen, anscheinend quadratischen Krystallen anschiesst

und bei 58—59° schmilzt und durch alkoholische Kalilauge wird es in Bromoxyphenylacetylen, $C_2Br \cdot OC_6H_5$, verwandelt, das seinerseits sich mit Brom zu dem in seidenglänzenden Nadeln sich abscheidenden, in Alkohol und Aether schwer löslichen, bei 103—106° unter Zersetzung schmelzenden Pentabromoxyphenyläthan, $C_2Br_5 \cdot OC_6H_5$, vereinigt. Erhitzt man Tribromäthylen mit Phenolkalium 12 Stunden lang auf 160—170°, so scheidet sich in den Röhren das Kaliumsalz der bei 97° schmelzenden Oxyphenyllessigsäure, $CH_2(OC_6H_5) \cdot CO_2H$, aus, während im Alkohol geringe Mengen von bromhaltigen, durch Wasser fällbaren und beim Aufbewahren sich dunkel färbenden Zwischenprodukten gelöst bleiben. Pinner.

Ueber Siedepunkte der Aethan- und Aethylenhaloïdverbindungen von A. Sabanejeff (*Ann.* 216, 241—251). Verfasser hat, um die Siedepunktregelmässigkeiten bei den Haloïdderivaten des Aethans und des Aethylens zu zeigen, diese Verbindungen in folgender Tabelle zusammengestellt.

Chlorderivate	Siedepunkt	Differenz	Bromderivate	Siedepunkt	Differenz
C_2H_5Cl	12°	29—30°	C_2H_5Br	39°	23—24°
C_2H_3Cl	—(17—18°)		C_2H_3Br	15—16°	
$CH_2Cl \cdot CH_2Cl$	85°	30°	$CH_2Br \cdot CH_2Br$	130°	20—22°
$CHCl : CHCl$	75°		$CHBr \cdot CHBr$	108—110°	
$CH_3 \cdot CHCl_2$	58°	25—26°	$CH_3 \cdot CHBr_2$	111—112°	23—24°
$CH_2 : CCl_2$	32—33°		$CH_2 : CBr_2$	88°	
$CH_2Cl \cdot CH_2Cl$	115°	28°	$CH_2Br \cdot CHBr_2$	186°	23—24°
$CHCl : CCl$	87°		$CHBr \cdot CBr_2$	162—163°	
$CH_2Cl \cdot CH_2Cl$	147°	30°	—	—	—
$CCl_2 : CCl_2$	117°		—	—	—

Ferner C_2H_5J , Sdp. 72°; C_2H_3J , Sdp. 56; Diff. 16°.

Es sind demnach die Siedepunktdifferenzen der correspondirenden Haloïdderivate des Aethans und des Aethylens constant und verändern sich nur mit der Natur des Haloïds, unabhängig von der Menge des letzteren. Die Siedepunkte der Chlorverbindungen differiren um ca. 30°, die der Bromderivate um ca. 23° und die der Jodderivate um ca. 16°.

Eine ähnliche Regelmässigkeit zeigen die gemischten Haloïdderivate des Aethans und Aethylens:

$\text{CH}_3 \cdot \text{CHBrCl}$, Sdp. 85°	Diff. 23° .
$\text{CH}_2 \cdot \text{CBrCl}$, Sdp. 62°	
$\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CHBrCl}$, Sdp. 163°	Diff. $21 - 22^\circ$.
$\text{CHBr} \cdot \text{CBrCl}$, Sdp. $141 - 142^\circ$	
$\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$, Sdp. 106°	Diff. $23 - 26^\circ$.
$\text{CHCl} \cdot \text{CHBr}$, Sdp. $80 - 83^\circ$	
$\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2\text{J}$, Sdp. 138°	Diff. 23° .
$\text{CHCl} \cdot \text{CHJ}$, Sdp. 115°	
$\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_2\text{J}$, Sdp. 162°	Diff. $17 - 22^\circ$.
$\text{CHBr} \cdot \text{CHJ}$, Sdp. $140 - 145^\circ$	

Bei gemischten Haloäthern hängt also die Siedepunktdifferenz von der Natur des Haloids mit dem grössten Atomgewicht ab. Damit steht freilich im Widerspruch, dass die Differenz in den Siedepunkten von $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2\text{J}$ und $\text{CHCl} \cdot \text{CHJ}$ 23° und nicht 16° beträgt.

Verfasser hat auch die Haloätherivate des Propans und des Propylens mit ihren Siedepunkten in eine Tabelle zusammengestellt und schliesst daraus, dass, wenn aus dem Propanderivat zwei Wasserstoffatome, welche an haloätherfreie Kohlenstoffatome gebunden sind, austreten, die Siedetemperatur fast keine Aenderung erleidet, im entgegengesetzten Fall wird der Siedepunkt erniedrigt, aber um weniger, als es bei den Haloäthern des Aethans der Fall ist. Im Allgemeinen ist die Siedepunktdifferenz bei den Chloräthern grösser als bei den Bromäthern und bei diesen grösser als bei den Jodäthern.

Pinner.

Ueber Acetylätherivate von A. Sabanejeff (*Ann.* 216, 251 bis 279). Da die Darstellung von Acetylendibromür durch Absorbierenlassen von überschüssigem Acetylen durch verdünnte Bromlösungen sehr geringe Ausbeute liefert, hat Verfasser das Dibromür mit Erfolg aus dem Tetrabromür durch Einwirkung von Zink und Alkohol zu gewinnen gesucht. In einen geräumigen Kolben mit Kugelhahnbürette und Rückflusskühler, in welchem Acetylentetrabromür mit einem Ueberschuss von Zink sich befindet, lässt man unter Kühlung und Umschwenken allmählich Alkohol (die Hälfte vom Gewicht des Tetrabromürs) hinzuströmen. Nach beendeter Reaktion filtrirt man vom Zink, setzt zum Filtrat Wasser und einige Tropfen Schwefelsäure, wäscht das gefüllte Dibromür mit Wasser, destillirt es mit Wasserdampf über und fraktionirt es nach dem Trocknen. Es ist besser, das zu seiner Bereitung verwendete Tetrabromür nicht aus reinem Acetylen darzustellen. Das Acetylendibromür, $\text{CHBr} \cdot \text{CHBr}$, ist eine farblose, chloroformähnlich riechende, bei $108 - 110^\circ$ siedende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 2.271 bei 0° , 2.223 bei 19° . —

Da das Acetylentetrabromür und das Dibromäthylenbromür von Reboul für identisch gehalten werden, hat Verfasser letzteres ebenfalls mit Zink und Alkohol behandelt und dabei das isomere, unsymmetrische Dibromäthylen, $\text{CH}_2:\text{CBr}_2$, erhalten, welches bei 87 bis 92° siedet und schnell durch Polymerisation erstarrt. Dadurch ist die Isomerie des Acetylentetrabromürs ($\text{CHBr}_2 \cdot \text{CHBr}_2$) und des Dibromäthylenbromürs ($\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CBr}_2$) erwiesen.

Antimonpentachlorid wirkt auf Acetylendibromür und es entsteht als Hauptprodukt ein Dichlordibromäthan, $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2\text{Br}_2$, welches durch schwache Salzsäure vom Antimontrichlorid getrennt bei 195 bis 200° siedet und das spezifische Gewicht 2.391 bei 19° besitzt. Bei der Behandlung mit Zink und Alkohol liefert diese Verbindung Acetylenchlorobromür, $\text{CHCl}:\text{CHBr}$, welches bei 80—83° siedet und das spezifische Gewicht 1.7787 bei 0°, 1.7467 bei 19° besitzt und isomer ist dem bei 55—58° siedenden Chlorbromäthylen, ($\text{CH}_2:\text{CClBr}$), von H. Müller, Demole und Denzel. Da aber bei der Einwirkung von Zink und Alkohol auf Chlorbromäthane nach anderweitigen Versuchen des Verfassers nur dann neben einem Bromatom auch ein Chloratom aus dem Molekül entfernt wird, wenn sämtliches Brom an einem Kohlenstoff sich befindet, so kann die Verbindung $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2\text{Br}_2$ nur die Constitution $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CHBr}_2$ besitzen und es muss die Einwirkung des Antimonpentachlorids auf das Acetylendibromür nach folgenden Gleichungen verlaufen sein: $\text{CHBr}:\text{CHBr} + \text{Cl}_2 = \text{CHCl}:\text{CHBr} + \text{ClBr}$; $\text{CHCl}:\text{CHBr} + \text{ClBr} = \text{CHCl}_2 \cdot \text{CHBr}_2$. In der That erhält man durch Addition von Brom zu Acetylendichlorür eine bei 190—195° siedende Flüssigkeit, die bei der Behandlung mit Zink und Alkohol Acetylendichlorür zurückliefert. Das Acetylendichlorür hat Verfasser nicht nach den Angaben von Berthelot und Jungfleisch durch Absorbirenlassen von Acetylen durch Antimonpentachlorat darzustellen vermocht, dasselbe aber als Nebenprodukt bei der Bereitung von Acetylendibromür und Acetylenchlorojodür gewonnen. Das Acetylenchlorojodür selbst wurde durch Absorbirenlassen von Acetylen durch eine wässrige Lösung von Chlorjod bereitet. Hierbei entsteht in untergeordneter Menge Acetylendichlorür, $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$, welches von 52—57° siedet, dann als Hauptprodukt das Acetylenchlorojodür, $\text{C}_2\text{H}_2\text{ClJ}$, welches bei 114—116° siedet und das spezifische Gewicht 2.154 bei 0°, 2.1175 bei 19° besitzt, endlich nicht destillirbare Chlorjodsubstitute des Aethans. Das Acetylenbromojodür, $\text{C}_2\text{H}_2\text{BrJ}$, mittelst Bromjod und Acetylen dargestellt, siedet nicht ohne Zersetzung bei 140—145°.

Acetylendibromür wird selbst bei anhaltendem Erhitzen mit Wasser auf circa 200° nur zum kleinen Theil in Bromwasserstoff und gebromtes Acetylen zersetzt, dagegen wird das Chlorojodür schon bei

140° von Wasser völlig zerlegt und zwar zum Theil in Jodwasserstoff und gechlortes Acetylen, zum Theil in Jodwasserstoff und ein in Wasser schwer lösliches, bei 89—92° siedendes Oel von der Zusammensetzung C_2H_3ClO , wahrscheinlich Chloräthylenoxyd. Beim Kochen mit mässig verdünnter Pottaschelösung (1:7) wird Acetylendibromür hauptsächlich in Bromacetylen und Bromwasserstoff gespalten. Kaliumacetat (2 Mol.) zersetzt das Dibromür erst beim Erhitzen auf 150—170° und es bildet sich hierbei Acetylenbromacetin, $C_2H_2Br(C_2H_3O_2)$, welches beim Erhitzen unter Explosion sich zersetzt und in der Weise gereinigt wurde, dass das Reaktionsprodukt mit Aether erschöpft und der beim Verdunsten der ätherischen Lösung bleibende Rückstand so lange mit Alkohol destillirt wurde, als noch unverändertes Dibromür überging. Die zurückbleibende Flüssigkeit scheidet bei mehrwöchentlichem Stehen über Schwefelsäure und Kali geringe Mengen von Krystallen oder Harz aus, die entfernt werden, während die Flüssigkeit beim Abkühlen auf 0° krystallinisch erstarrt. Das Acetylenbromacetin addirt mit grosser Heftigkeit Brom. Das Dibromür liefert ferner mit Silberacetat und Silbernitrat Additionsprodukte, in gleicher Weise das Chlorojodür und namentlich das Dijodür, welches beim Kochen mit einer alkoholischen Lösung von Silbernitrat die Verbindung $C_2H_2J_2 \cdot 4AgNO_3$ in langen Nadeln sich abscheiden lässt. Diese Verbindung wird von starker Salpetersäure selbst bei 150—200° wenig angegriffen, dagegen beim Kochen mit Wasser in die beiden Componenten zerlegt und zersetzt sich zuweilen beim Aufbewahren unter Entwicklung salpetriger Dämpfe. — Beim Erhitzen des Dibromürs mit Cyankalium und Alkohol entsteht der Hauptsache nach Bromacetylen, daneben in geringer Menge ein Cyanid, welches nach dem Verseifen mit Kalilauge eine Säure von der Zusammensetzung $C_4H_6O_5$ lieferte, die bei 155° zu schmelzen begann und bei 163—168° völlig sich verflüssigte. — Mit reinem Phenolkalium in absolut alkoholischer Lösung vorsichtig erwärmt, wird das Dibromür zum Theil zu Bromacetylen zersetzt, zum Theil liefert es Acetylenbromphenylin, $CHBr \cdot CHO C_6H_5$. Die vom Bromkalium abfiltrirte Lösung wird aus dem Wasserbade abdestillirt, um unzersetztes Dibromür zu verjagen. Der Rückstand ist nach dem Waschen mit Kalilauge und Wasser eine dicke Flüssigkeit, die bei 220° zu sieden beginnt, dann aber äusserst stürmisch sich zersetzt und darum nicht weiter gereinigt werden konnte. Pinner.

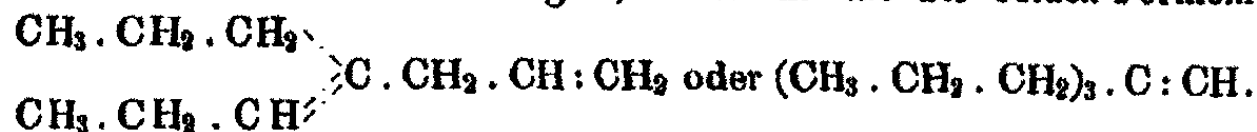
Untersuchung des aus dem Allyldimethylcarbinol entstehenden Kohlenwasserstoffes $C_{12}H_{20}$ von W. Nikolsky und A. Saytzev (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1883 (1), 131). Auf das Allyldimethylcarbinol wirkt bei Zimmertemperatur nur concentrirte Schwefelsäure ein, wird dagegen eine verdünnte Säure genommen, so ist zur Hervorrufung der Reaktion Erwärmen nöthig, wobei je nach

der Verdünnung verschiedene Reaktionsprodukte erhalten werden, so z. B. ist die Anwendung sehr verdünnter Säure besonders günstig für die Ausbeute des Kohlenwasserstoffes C_6H_{10} (*diese Berichte* XI, 2152). Zur Darstellung des Kohlenwasserstoffes $C_{12}H_{20}$ wurde das Allyldimethylcarbinol mit dem doppelten Volum von Schwefelsäure (1 Theil H_2SO_4 + 1 Theil H_2O) in zugeschmolzenen Röhren so lange bis auf 100° erwärmt, bis keine Volumverminderung der oberen Schicht bildenden Alkohols weiter zu bemerken war, was ungefähr 3 Tage in Anspruch nahm. Das ölige Reaktionsprodukt wurde mit Sodalösung und Wasser gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet und destillirt, wobei es grösstentheils zwischen 180° und 220° überging. Beim Fraktioniren sammelte sich der erwartete Kohlenwasserstoff bald in dem letzten Antheile von 194 — 199° an. Vollständiges Trocknen des Kohlenwasserstoffes gelang nur durch Zusammenschütteln mit Phosphorsäureanhydrid und vorsichtiges Abgiessen nachdem letzteres sich zu Boden gesenkt. Metallisches Natrium konnte nicht benutzt werden, da es mit dem Kohlenwasserstoff selbst sehr energisch reagirt. Der reine Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{20}$ stellt eine farblose, bewegliche Flüssigkeit mit an Terpentin erinnerndem Geruch dar. Der Siedepunkt liegt bei 197° , das spezifische Gewicht bei $0^\circ = 0.8530$. Beim Zugiessen von Brom zu einer Lösung des Kohlenwasserstoffes in Aether geht eine ziemlich energische Reaktion vor sich, doch gelingt es nicht eine bestimmte Verbindung zu isoliren. Beim Erwärmen mit rauchender Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren scheint eine Verbindung von einem Molekül $C_{12}H_{20}$ mit einem Molekül HCl zu entstehen. Die Oxydation des Kohlenwasserstoffes wurde mittelst des Chromsäuregemisches auf die Weise ausgeführt, dass auf 1 Molekül $C_{12}H_{20}$ 10 Moleküle Sauerstoff frei werden konnten. Wird zu diesem Zwecke eine Lösung von $K_2Cr_2O_7$ in dem doppelten Gewichte Wasser und ausserdem Schwefelsäure benutzt, so verläuft die Oxydation anfangs sehr heftig, erreicht jedoch erst in 5—7 Tagen ihr Ende. Beim Destilliren des erhaltenen Oxydationsproduktes, nach vorherigem Verdünnen mit Wasser, konnte in der zuerst übergehenden sauren Flüssigkeit Aceton nachgewiesen werden. Weiterhin gingen Essig- und Propionsäure über. Das Zurückbleibende wurde mit Aether ausgeschüttelt, der eine syrupartige Säure auszog, welcher aller Wahrscheinlichkeit nach eine der Formeln $C_{10}H_{16}O_6$ oder $C_{10}H_{14}O_6$ entspricht. Diese Säure muss als eine der Hauptoxydationsprodukte des Kohlenwasserstoffes $C_{12}H_{20}$ betrachtet werden.

Jawein.

Untersuchung des aus dem Allyldipropylcarbinol entstehenden Kohlenwasserstoffes $C_{10}H_{18}$ von S. Reformatsky (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1883 (1), 139). Der Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ ist zuerst von Saytzev und Nikol'sky (*diese Berichte* XI, 2152) beim

Einwirken von verdünnter Schwefelsäure auf das Allyldipropylcarbinol erhalten worden. Die beste Ausbeute wird erreicht, wenn das Allyldipropylcarbinol mit einer, mit der gleichen Gewichtsmenge Wasser, verdünnten Schwefelsäure bis auf 130° erwärmt wird. Der reine Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ stellt eine farblose bei ungefähr 158° siedende Flüssigkeit mit dem für Kohlenwasserstoffe eigenthümlichen Geruche dar. In Wasser ist er unlöslich; in Alkohol, Aether und Benzol löst er sich dagegen ziemlich leicht auf. Ganz besonders charakterisirt ihn jedoch seine Unbeständigkeit an der Luft, aus welcher er sehr begierig den Sauerstoff absorbirt. Durch letzteren Umstand erklärt sich die Schwierigkeit, die Verfasser zu überwinden hatte, um ein vollkommen reines Produkt zu erhalten, was erst gelang, nachdem der Kohlenwasserstoff mit metallischem Natrium im zugeschmolzenen Rohre bis auf 175° erwärmt und dann im Kohlensäurestrom abdestillirt worden war. Auf die ätherische Lösung des Kohlenwasserstoffes wirkt Brom sehr energisch ein, indem ein Bromür von der Formel $C_{10}H_{18}Br_4$ entsteht. Zur Oxydation wurden 5 g des Kohlenwasserstoffes mit einer 20procentigen Lösung von 21 g $K_2Cr_2O_7$ und 33 g H_2SO_4 auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung erwärmt. Als Hauptprodukte wurden hierbei Propion- und Buttersäure, und theilweise auch Essigsäure erhalten, woraus zu schliessen ist, dass, da ja das Allyldipropylcarbinol durch Abspalten von 1 Molekül Wasser in den Kohlenwasserstoff übergeht, letzterem eine der beiden Formeln

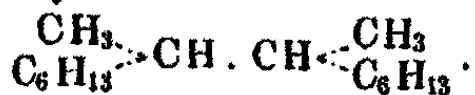


$CH : CH_2$ entspricht. Die von Reformatsky sehr ausführlich mitgetheilten Resultate der optischen Untersuchung des reinen Kohlenwasserstoffes und einer Lösung desselben in Benzol weisen aber auf das Vorhandensein nicht von zwei, sondern von drei Doppelbindungen in dem Kohlenwasserstoffe hin. Eine solche Annahme kann jedoch nicht zugelassen werden, da ausserdem auch noch die chemischen Eigenschaften des Kohlenwasserstoffes gegen eine dreifache Doppelbindung sprechen. Eine Aufklärung dieses Widerspruches lässt sich nur von weiteren Untersuchungen erwarten.

Jawein.

Ueber das Diisooctyl von A. Alechin (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1883 (1), 173). Das Diisooctyl ist zuerst von Bouis und dann von Zinke (*Ann.* XCII, 398 und CLII, 15) beim Einwirken von Natriumamalgam auf das Jodür des normalen Octylalkohols dargestellt worden. Auf letztere Weise erhielt es auch Verfasser, indem er eine ätherische Lösung des Capryljodürs benutzte, doch konnte er infolge der leichten Zersetzbarkeit des Capryljodürs (*Ann.* XCII, 400) nur eine geringe Ausbeute erzielen. Er griff daher zu dem Caprylbromür, das er auf zweierlei Weise darstellte: erstens durch

direktes Einwirken des Caprylalkohols auf Phosphorpentabromid und zweitens durch Sättigen des Caprylalkohols mit Bromwasserstoff und darauf folgendes Erwärmen der gesättigten Lösung in dickwandigen Kolben auf dem Wasserbade. Beide Methoden gaben gute Resultate. Die Darstellung des Diisooctyls aus dem Bromür gelang durch Erwärmen einer Lösung desselben in Xylol mit Natrium in einem kupfernen Kolben bis zur Siedetemperatur des Xylols. Beim Fraktioniren der vom Bromnatrium abgegossenen Flüssigkeit sammelte sich die Hauptmenge zwischen 260—270° an; bei höheren Temperaturen destillirten unstreitig aromatische Kohlenwasserstoffe über, aller Wahrscheinlichkeit nach substituirte Xylole. Nach dem Behandeln des Antheiles 260—270° mit Schwefelsäure und weiterem Fraktioniren über Natrium wurde das Diisooctyl C₁₆H₃₄ als eine geruchlose, helle, ölige Flüssigkeit vom Siedepunkte 267.5—269.5° (b. 760 mm) und specifischen Gewicht bei 0° = 0.8022 erhalten. Geht man von der rationalen Formel des Caprylalkohols (CH₃)(C₆H₁₃)CH.OH aus, so entspricht dem Diisooctyl wahrscheinlich die Formel



Zur Vergleichung führt Verfasser in einer Tabelle alle bis jetzt erhaltenen Kohlenwasserstoffe von der Zusammensetzung C₁₆H₃₄ an.

Jawein.

Anwendung einer neuen Fraktionierungsmethode zur Untersuchung des Erdöls von Baku von D. Mendelejew. (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. Protok.* 1883 (1), 189). Auf die durch das Ueberhitzen der Dämpfe bedingten Fehler, die man bei mit gewöhnlicher Dephlegmation verbundenem Fraktioniren von dem Baku'schen Erdöl ähnlichen Gemengen begeht, hinweisend, beschreibt Verfasser die von ihm zur Erforschung der leichten zwischen + 15° und 150° siedende Antheile des Erdöls von Baku angewandte Fraktionierungsmethode. Dieselbe besteht darin, dass die aus dem Dephlegmator des ersten Kolbens kommenden Dämpfe durch ein bis auf den Boden eines zweiten Kolbens reichendes Rohr in diesen letzteren gelangen, aus welchem sie dann weiter, wieder durch einen Dephlegmator, in einen dritten Kolben kommen, dann in einen vierten und selbst fünften Kolben. Ist in dem Dephlegmator des letzten Kolbens die gewünschte Temperatur erreicht, so wird der Brenner unter dem ersten Kolben entfernt und die Destillation erst dann fortgesetzt, wenn vom ersten Kolben der Inhalt der übrigen aufgesogen worden ist. Die Anzahl der mit einigen Antheilen ausgeführten Destillationen übersteigt, wenn man jeden Kolben des beschriebenen Apparates einzeln rechnet, die Zahl 100. Im Ganzen waren durch Fraktioniren 13.300 g in einzelne zwischen 29—141° siedende Antheile zerlegt worden, wobei, im Durchschnitt gerechnet, die Menge eines jeden in den Grenzen von 2° siedenden

Antheiles ungefähr 240 g gleich kam. Die Siedetemperaturen waren alle für den Druck von 760 mm berechnet worden. Durch besondere Versuche war ausserdem festgestellt worden, dass die benutzten Produkte des Erdöls beim Destilliren sich nicht zersetzten, keine Gase ausschieden und dass die durch die Luft bedingte Oxydation keinen merklichen Einfluss ausübte. Benutzt wurden nur Produkte der direkten Destillation des rohen Erdöls, das noch mit keinem Reagens in Berührung gekommen war. Die gewonnenen Resultate hat Mendelejew durch eine Curve veranschaulicht auf deren Abscissenaxe die Siedetemperaturen und deren Ordinate die specifischen Gewichte (bei 15°) aufgetragen worden waren. In dieser Curve sind nun drei Krümmungen anzutreffen, welche anzeigen, dass, obgleich im Allgemeinen das specifische Gewicht zugleich mit dem Ansteigen der Siedetemperatur zunimmt, für einige Antheile trotzdem gerade das Gegenteil eintritt. Bei 30°, d. h. für den zwischen 29° und 31° siedenden Antheil beträgt das specifische Gewicht = 0.626, bei 56° = 0.675, bei 62° = 0.672, bei 80° = 0.7483, bei 90° = 0.7337, bei 100° 0.7609, bei 110° = 0.7539, bei 120° = 0.7659, bei 140° = 0.7807 und bei 150° = 0.7908. Mit dem Anwachsen der Anzahl der ausgeführten Destillationen nimmt das specifische Gewicht für eine bestimmte Temperatur anfangs schnell zu, später jedoch immer langsamer und langsamer, und zwar bis zur Erreichung der höchsten Stellen der drei erwähnten Krümmungen der Curve, die bei 55°, 80° und 100° liegen. Unmittelbar nach diesen drei Punkten findet, wie gesagt, trotz Steigens der Siedetemperatur eine Abnahme des specifischen Gewichtes statt, wobei die drei niedrigsten Stellen der Krümmungen bei 65°, 90° und 112° erreicht werden. Unter den sich in bestimmten Grenzen ansammelnden Antheilen erreichen die grösste Menge gleichfalls diejenigen, die den Wendungen der erwähnten Kurve entsprechen. Auch die die Veränderungen des specifischen Gewichtes mit der Temperatur anzeigenden Coefficienten (*Ann.* 114, 165) verändern sich in Uebereinstimmung mit den Richtungen der Curve. Für den bei 80° siedenden Antheil ist $\frac{dD}{dt} = -0.00093$, bei 86° = -0.00086 , bei 90° = -0.00084 , bei 98° = -0.00086 , bei 100° = -0.00088 , bei 110° = -0.00081 , bei 114° = -0.00079 ; weiterhin nimmt diese Grösse ganz allmählich ab. Durch genaues Vergleichen der Abhängigkeit der specifischen Gewichte von den Siedetemperaturen sowohl, als auch durch Bestimmungen der Zusammensetzung und der Dampfdichte der einzelnen Antheile zieht Mendelejew den Schluss, dass das Erdöl von Baku zwar ebensolche Kohlenwasserstoffe wie das amerikanische Erdöl enthält, dass aber sogar in den niedrig siedenden Antheilen desselben ausserdem ein Kohlenwasserstoff, freilich nur in geringer Menge, vorkommt, der bei 55° siedet, und ein höheres specifisches

Gewicht, als das Hexan, und die Eigenschaften ungesättigter Verbindungen besitzt. Deutlicher tritt der Unterschied der Bestandtheile des Erdöls von Baku von demjenigen des amerikanischen erst bei 65° hervor. Die ungefähr bei 80—100° siedenden Antheile nähern sich ihrem specifischen Gewichte nach den hexahydrogenisirten, aromatischen Kohlenwasserstoffen von Wreden, unterscheiden sich aber von diesen ihren Reaktionen und Ausdehnungscoefficienten nach. Die Gesamtheit aller bis jetzt erhaltenen Daten weist darauf hin, dass die Hauptmasse der Kohlenwasserstoffe des Erdöls von Baku, ausser den Grenzkohlenwasserstoffen, ihrer Zusammensetzung nach der Formel C_nH_{2n} entspricht. Zieht man nun noch das Verhalten der Erdölkohlenwasserstoffe zu verschiedenen Reagentien (Br, $KMnO_4$, HNO_3 , $HgCl_2$) in Betracht, so muss man annehmen, dass in dem Erdöl auch Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe vorhanden sind. (Die Untersuchung wird fortgesetzt.)

Jawelin.

Essigäther; Zusammensetzung des käuflichen, seine Herstellung und specifisches Gewicht von William Inglis Clark (*Pharm. Journ.* 1883, 777—783). Verfasser beschreibt ausführlich wie er die Verunreinigungen im käuflichen Essigäther, nämlich freie Säure, Alkohol (daneben ist Wasser, Aether u. s. w. vorhanden), ferner den Essigäther selber bestimmt hat. Die untersuchten Proben enthielten 30—90 pCt. des letzteren. Er prüft sodann die verschiedenen für die Bereitung des Essigäthers gegebenen Recepte, findet dass 100 ccm Essigäther bei 0° 0,3688, und bei 15° 0,15008 g Chlorcalcium lösen, dass 1 ccm Essigäther von 47 ccm bei 15° gesättigter Chlorcalciumlösung aufgenommen wird, und dass sich 1 ccm Essigäther bei 0° in 8 ccm, bei 15° in 9 ccm Wasser löst, während umgekehrt 1 ccm Wasser bei 0° von 26 ccm und bei 15° von 24 ccm Essigäther gelöst wird. Das specifische Gewicht des Essigäthers liegt zwischen 0,9004 und 0,9012. Zur Darstellung von Essigäther empfiehlt Verfasser schliesslich folgende Vorschrift: 283 g rektificirten Alkohols werden unter Kühlung mit 283 g Schwefelsäure vermischt, und, wenn die Temperatur auf 16° gefallen ist, unter Kühlung und Umschütteln nach und nach mit 351 g trockenen Natriumacetats versetzt; danach destillirt man 400 ccm ab, trocknet das Destillat 2 Tage lang mit 2 Unzen Pottasche und destillirt auf dem Wasserbad ab, so dass eine Unze zurückbleibt.

Gabriel.

Zurückverwandlung von Nitroglycerin in Glycerin von C. L. Bloxam (*Chem. News* 47, 169). Wenn man eine Lösung von Nitroglycerin in holzgeisthaltigem Alkohol mit einer ebensolchen Lösung von Kaliumhydrosulfit zusammenbringt so scheidet sich Schwefel ab und das Nitroglycerin zersetzt sich; dasselbe tritt, aber unter geringerer Wärmeerzeugung, beim Schütteln des Nitroglycerins mit Kalium-

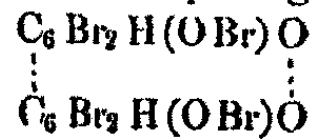
sulfid ein; nimmt man statt des letzteren gelbes Ammoniumsulfid, so entsteht Ammoniumnitrit und Glycerin: $C_3H_5 \cdot (NO_2)_3 + 3NH_4 \cdot HS = C_3H_5(OH)_3 + 3NH_4 \cdot NO_2 + S_3$. Mit Calciumsulfidlösung verläuft die Reaktion viel langsamer.

Gabriel.

Reduktion von Nitraten durch Fermente von Alfred Springer (*Americ. chem. Journ.* 4, 452—453). Auszüge von Wurzeln oder Stengeln oder Blättern der Tabakspflanze wurden durch Hefe- oder Urinzusatz oder das neue Ferment oder durch die sog. spontane Methode in Gährung versetzt: dabei wurden nicht nur die ursprünglich vorhandenen, sondern event. auch neu zugesetzte Nitate zerlegt; in allen Fällen beobachtete man neben anderen Fermenten ein ganz eigen- thümliches, sehr wirksames, dem Buttersäureferment (vergl. Dehéra in und Maquenne, *diese Berichte* XV, 2906 und XVI, 973; ferner Gayon und Dupetit, *ibid.* XV, 2736) sehr ähnliches Ferment, welches kleine, cylindrische, an den Enden abgerundete Stäbchen bildet, die isolirt oder zu zweien vereint auftreten: sie bewegen sich schnell durch Hin- und Herbiegungen und krümmen sich oft zu einem Ring [eine andere Modifikation (?) des Ferments dreht sich um seinen kleineren Durchmesser]. Vielleicht ist es mit Béchamp's *Microzyma cretae* (*Jahresber.* f. 1866, 668) identisch. Obgleich ein Ananrobium, wird es durch Luft nicht gefödtet, sondern nur auf einige Zeit betäubt; seiner Wirk- samkeit ist eine Temperatur von 35—40° und viel Wasser am gün- stigsten.

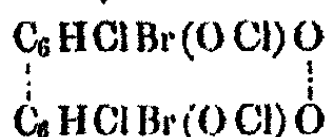
Gabriel.

Ueber Chlor- und Bromoxylderivate des Benzols von Rudolf Benedikt (*Monatsh. f. Chem.* 4, 223—236). Um seine Ansicht, dass die beim Erhitzen des Tribromresorcinbroms unter Abspaltung von 2 Br entstehende Substanz die Constitution



besitze, also Dibromoxyltetrabromdiphenochinon sei, durch weitere Versuche zu stützen. hat Verfasser Trichlorresorcinbrom, $C_6HCl_3O_2Br_2$, durch Erhitzen zersetzt. Durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von 100 g Resorcin in 250 cem Eisessig, so dass die Flüssigkeit sich stark erwärmt, aber nicht ins Kochen kommt, bis eine Probe beim Erkalten erstarrt, wurde Trichlorresorcin dargestellt, die erkaltete Krystallmasse gut abgesaugt, aus Wasser umkrystallisirt (sie schmolz bei 83°) und, nachdem sie in verdünnter Salzsäure suspendirt worden war, mit Bromwasser versetzt. Das so entstehende Trichlorresorcin- brom krystallisirt aus Chloroform in kleinen gelblichen, bei 100° schmelzenden Krystallen. Bei 130—140° spaltet es in nicht glatter Reaktion Brom ab und verwandelt sich in eine firnissartige Masse, welche die grösste Aehnlichkeit mit der aus Tribromphenolbrom ent- stehenden, nicht aber mit dem Dibromoxyltetrabromdiphenochinon besitzt.

Leitet man einen Chlorstrom in in verdünnter Salzsäure aufgeschlämmtes Tribromresorcin, so erhält man eine Verbindung $C_6HBr_3Cl_2O_2$, welche durch Natriumbisulfid in Chlordibromresorcin, $C_6HClBr_2(OH)_2$ (Schmp. 86°) übergeführt wird, so dass sie als Chlordibromresorcin-Chlorbrom, $C_6HClBr_2(OCl)(OBr)$, aufgefasst werden muss. Erhitzt man sie auf 175° , so spaltet sie 1 Molekül Brom ab und verwandelt sich in eine krystallinische Masse, welche



zusammengesetzt ist und Dichloroxyldichlordibromdiphenochinon vom Verfasser bezeichnet wird. Sie beginnt bei 180° sich zu bräunen, schmilzt bei 200° unter Zersetzung und gleicht im Allgemeinen völlig dem oben erwähnten Dibromoxyltetrabromdiphenochinon, $C_{12}H_2Br_4(OBr)_2O_2$. Durch Zinn und Salzsäure wird die Verbindung zu Dichlordibromtetraoxydiphenyl, $C_6HClBr(OH)_2$, einer bei 265° unter Zersetzung schmelzenden Substanz, und durch Erhitzen auf $220-230^\circ$ in nicht glatter Reaktion unter Abspaltung von Brom in eine amorphe Substanz verwandelt.

Trichlorphenolchlor, $C_6H_2Cl_3(OCl)$, durch Einleiten von Chlor in in Salzsäure suspendirtes Trichlorphenol dargestellt, bildet glänzende prismatische Säulen ($a:b:c = 1:0.6159:0.5073$; Flächen 111, 212, 010, 100), schmilzt bei 119° und ist unzersetzt destillirbar. Durch concentrirte Kalilauge wird es blau gefärbt und liefert beim Kochen damit neben braunen amorphen Körpern Trichlorphenol. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure entwickelt es Salzsäure und liefert Trichlorphenol und Chloranil. — Trichlorphenolbrom, $C_6H_2Cl_3(OBr)$, in analoger Weise dargestellt, bildet kleine, wenig gefärbte, bei 99° schmelzende Krystalle, die beim Erwärmen mit Schwefelsäure sich in Trichlormonobromphenol verwandeln. Leitet man Chlor in Tribromphenol, so erhält man Gemische von gebromtem und gechlortgebromtem Phenolbrom. Pinner.

Ueber die Einwirkung von Schwefel auf Phenolnatrium von Ludwig Haitinger (*Monatsh. f. Chem.* 4, 165—175). Verfasser hat mit negativem Erfolge die Einwirkung von Schwefeldioxyd, Schwefelkohlenstoff und Sauerstoff auf erhitztes trockenes Phenolnatrium studirt, dagegen durch Erhitzen von Phenolnatrium (2 Mol.) mit Schwefel (1 Atom) auf $180-200^\circ$ Dicoxyphenyldisulfid, $C_6H_4(OH).S_2.C_6H_4OH$, erhalten. Die geschmolzene Masse wird nach dem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, das abgeschiedene schwarze Oel mit Wasserdampf destillirt, das Destillat, welches Phenol und an der Luft schnell sich oxydirendes Oxyphenylmercaptan, $C_6H_4OH.SH$, enthält, mit Soda neutralisirt, zur Syrup-

dicke eingedampft und in flachen Schalen zur Krystallisation hingestellt. Es scheidet sich das Mononatriumsalz des Disulfids, $C_{12}H_9O_2S_2Na + 6H_2O$, aus (Ausbeute ca. 20 pCt.). Dasselbe wird erst oberhalb 140° unter schwacher Zersetzung vollständig wasserfrei. In gleicher Weise wurde das etwas löslichere Kaliumsalz $C_{12}H_9O_2S_2K + 5H_2O$ und daraus durch Zusatz der äquivalenten Menge Kalilauge das in seidenglänzenden Nadeln anschliessende Dikaliumsalz, welches durch Kohlensäure zum primären Salz zersetzt wird, gewonnen. Der Dimethyläther, $C_{12}H_8S_2(OCH_3)_2$, aus dem Dinatriumsalz und Jodmethyl dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in kleinen, bei 119° schmelzenden Nadeln und zersetzt sich bei versuchter Destillation. Das freie Disulfid, durch Schütteln des Natriumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure und Aether gewonnen, ist ein dickes, oberhalb 200° unter völliger Zersetzung siedendes Oel. Das Natriumsalz giebt mit Silbernitrat einen schwarzen, mit Kupferacetat einen braunen, mit Zinkacetat einen weissen, mit Bleiacetat einen eigelben Niederschlag. Mit concentrirter Schwefelsäure liefert es eine intensive bläulich grüne Färbung. Durch Natriumamalgam wird es zu Oxyphenylmercaptan, $C_6H_4OH.SH$, reducirt, welches durch Schwefelsäure aus dem Natriumsalz abgeschieden, eine stark lichtbrechende, intensiv riechende, bei $216-217^\circ$ (750 mm Bar.) siedende Flüssigkeit ist, in Wasser in erheblicher Menge sich löst, auf die Haut gebracht ätzend wirkt, in niedriger Temperatur erstarrt und dann bei $5-6^\circ$ schmilzt und in wässriger Lösung mit wenig Eisenchlorid versetzt unter vorübergehender schwach violetter Färbung sich rasch trübt, aber, wenn schnell etwas Soda hinzugefügt wird, intensive Grünfärbung giebt, die auf Zusatz von Aetzalkali intensiv roth wird, also dieselben Reaktionen liefert wie Brenzcatechin. Das Mercaptan röthet Lakmus und zersetzt Carbonate; mit Bleisalzen giebt es eine voluminöse gelbe Fällung, die auch in verdünnten Mineralsäuren unlöslich ist, ferner mit Silbernitrat einen in Säuren und in Ammoniak unlöslichen, in Kalilauge löslichen gelben, mit Sublimat einen gelblich weissen, in heissem Wasser löslichen, mit Quecksilberoxydulnitrat einen braunschwarzen, mit Kupferacetat einen blauschwarzen, mit Zinkacetat einen weissen, mit Cadmiumnitrat einen weissen Niederschlag. Durch die Luft und durch alle Oxydationsmittel wird es schnell in das Disulfid oxydirt. Um die Constitution des Disulfids aufzuklären, wurde der Dimethyläther desselben durch eine heisse, eisessigsäure Chromsäurelösung zur Sulfonsäure oxydirt und das Kaliumsalz derselben, $C_6H_4(OCH_3).SO_3K + H_2O$, mit Kali verschmolzen. Dabei entstand in erheblicher Menge Brenzcatechin. Ferner wurde orthoanisolsulfonsaures Kali in das Chlorid, dessen Schmelzpunkt bei ca. 55° gefunden wurde, übergeführt und dieses durch Zinkstaub zum Sulfhydrat reducirt. Dasselbe lieferte nun bei der Oxydation mit Eisenchlorid den

oben beschriebenen, bei 119° schmelzenden Dimethyläther des Dioxyphenyldisulfids, so dass demnach letzteres als Orthoverbindung betrachtet werden muss.

Pinner.

Substitutionsprodukte der Phenoläther von Wilh. Stüdel (*Ann.* 217, 24—74) sind im Wesentlichen bereits in diesen Berichten mitgeteilt worden.

Pinner.

Ueber das Oxyhydrochinon, das dritte isomere Trioxybenzol von L. Barth und J. Schreder (*Monatsh. für Chem.* 4, 176 bis 181). Verfasser haben den bereits früher erwähnten (vergl. diese Berichte XV, 2623) aus Hydrochinon in der Natronschmelze entstehenden sehr luftempfindlichen Körper näher untersucht und in ihm das dritte, bislang nicht bekannte Trioxybenzol, das Oxyhydrochinon, $C_6H_3(OH)_3$ (1.2.4) erkannt. Hydrochinon wird mit 8—10 Theilen Aetznatron zusammengeschmolzen und sobald das zu Beginn in geringer Menge hinzugesetzte Wasser verdampft ist, sehr rasch erhitzt, bis der Schaum einzusinken beginnt. Dann wird die Temperatur gemässigt und wenn die Wasserstoffentwicklung aufhört die Operation unterbrochen. Die erkaltete Masse wird in verdünnte Schwefelsäure eingetragen, die filtrirte Lösung 10—15 mal mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung verdampft, der zurückbleibende bräunliche Syrup in Wasser aufgenommen und die filtrirte Lösung fraktionirt mit Bleizucker gefällt. Die Fällungen werden zerlegt und die erhaltenen Lösungen fraktionirt mit Aether ausgeschüttelt. Die Auszüge werden verdampft, wieder in Wasser aufgenommen, mit Bleiacetat fraktionirt gefällt und so fort, bis endlich die hellsten ätherischen Auszüge nach Verjagung des Aethers allmählich zu krystallisiren beginnen. Die Krystallbreie werden abgesaugt, mit Wasser oder Amylalkohol gewaschen und vor Licht geschützt zwischen Papier getrocknet. Das Oxyhydrochinon schmilzt unter allmählichem Erweichen bei ca. 132° , ist sehr leicht schon in der Kälte in Wasser, Aether, Essigäther, Aethyl- und Amylalkohol, fast gar nicht in Ligroin, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol löslich und färbt sich in wässriger Lösung schnell dunkel, setzt dunkelbraune Flocken ab und trocknet zu einer schwarzbraunen, etwas schmierigen Masse ein. Noch schneller findet diese Zersetzung nach Zusatz eines Tropfens Alkalilauge statt. Die Haut wird durch die Lösung schwarz gefärbt. Verdünnte Eisenchloridlösung erzeugt eine bräunlich grüne, schnell verblassende Färbung, die auf Zusatz von wenig Sodalösung dunkelblau, durch mehr Sodazusatz weinroth wird. Etwas mehr Eisenchlorid erzeugt eine dunkelgrünbraune, nicht verblassende, auf Sodazusatz fast schwarz werdende Färbung. Eisenvitriol lässt die Lösung des Körpers unverändert, aber nach Zusatz von wenig Soda tritt violette, von mehr Soda intensiv blaue Färbung ein. Mit Brom verrieben liefert die Verbindung

unter Bromwasserstoffentwicklung eine braune Substanz, die in verdünntem Alkohol mit dunkelkirschrother Farbe sich löst und daraus in blavioletten Körnern krystallisirt. Der trockenen Destillation im Wasserstoffstrom unterworfen geht es zum Theil unverändert über, zum Theil verkohlt es und liefert Hydrochinon als Destillat. *Pinner.*

Ueber Ortho- und Meta-nitrobenzylchlorid von M. Abelli (*Gazz. Chim.* XIII, 97). Beim Nitriren des Benzylchlorids (durch Eintropfen von 1 Theil des letzteren in 5 Theile Salpetersäure von 1.5 spec. Gew. unter Abkühlung) entsteht neben dem festen Paranitrobenzylchlorid ein durch Absaugen von diesem trennbares flüssiges Produkt, welches durch Destillation mit Wasserdampf sich reinigen lässt. Dasselbe erwies sich als ein Gemisch von Ortho- und Meta-nitrobenzylchlorid mit Spuren der Paraverbindung, da es beim Behandeln mit Kaliumpermanganatlösung Ortho-meta- und Paranitrobenzoesäure lieferte. *Dübner.*

Zur Kenntniss des Metaamidobenzamids von Hugo Schiff (*Gazz. chim.* XIII, 113). Metaamidobenzamid, $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$, wird aus Metanitrobenzoesäure bereitet durch Erwärmen derselben mit der äquivalenten Menge Phosphorpentachlorid auf 140° und Eintragen des vom Phosphoroxychlorid befreiten rohen Chlorids in einen Ueberschuss einer concentrirten wässrigen Ammoniaklösung. Das Nitrobenzamid scheidet sich nach einiger Zeit aus, wird abfiltrirt und aus siedendem Wasser krystallisirt, sodann mittelst Schwefelammoniums zu Amidobenzamid reducirt. Die in Wasser löslichen Aldehyde, wie Acetaldehyd, Butyraldehyd und Valeraldehyd reagiren schon in der Kälte auf die wässrige Lösung des Amidobenzamids, und zwar allein auf die Amidogruppe des Benzolkerns. Die entstehenden Verbindungen bilden weisse, schwer lösliche Pulver. So liefert Acetaldehyd mit Metaamidobenzamid das Aethylidenamidobenzamid, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{CO} \cdot \text{NH}_2)_2$. Besser charakterisirte Verbindungen als die Aldehyde der Fettreihe gehen die aromatischen Aldehyde ein. Mischt man die wässrigen Lösungen von Salicylaldehyd und Metaamidobenzamid, so scheiden sich bald gelbliche Nadeln der Verbindung $\text{NH}_2\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ ab. Dieselbe schmilzt bei 186° , ist leicht löslich in Alkohol und heissem Wasser, in letzterem unter theilweiser Zersetzung. Das Salicylamidobenzamid liefert beim Kochen mit Benzaldehyd eine in den meisten Lösungsmitteln unlösliche, aus einem Gemisch von Phenol und Alkohol in gelben Blättchen krystallisirende Verbindung von der Formel $\text{C}_{35}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_3$. Dieselbe verbindet sich mit Essigsäureanhydrid beim Kochen zu einem Acetat $\text{C}_{35}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$, welches aus Alkohol in gelben Nadeln sich abscheidet und gegen 220° sich zersetzt. Als Nebenprodukt tritt ein bei $115\text{--}118^\circ$ schmelzender Körper auf, welcher wahrscheinlich ein durch Abspaltung

des Salicylrestes entstandenes Condensationsprodukt von Benzaldehyd und Metaamidobenzamid darstellt.

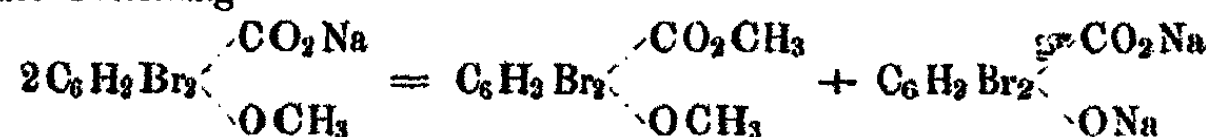
Metaamidobenzamid vereinigt sich auch mit Helicin (Glucosalicylaldehyd) beim Kochen in wässriger Lösung. Aus der erkalteten Flüssigkeit scheidet sich die Verbindung $\text{NH}_2\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}::(\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{O})\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5 + 2\text{H}_2\text{O}$ in farblosen Schuppen ab; dieselbe schmilzt bei $112.5-113^\circ$ und zerlegt sich beim Kochen mit verdünnter Salzsäure in Salicylaldehyd, Glucose und Metaamidobenzamid.

Mit Isatin wird Amidobenzamid durch Digestion in alkoholischer Lösung zu Isatamidobenzamid, $\text{NH}_2\text{COC}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}::(\text{C}_8\text{H}_5\text{NO})$, verbunden. Letzteres bildet ein gelbes, krystallinisches Pulver, wenig löslich in Wasser und Alkohol, bei 280° unter Zersetzung schmelzend, und vereinigt sich beim Erhitzen mit Benzaldehyd unter Wasserabspaltung zu einer Verbindung $\text{C}_7\text{H}_6(\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_3\text{O}_2)_2$.

Die Verbindungen des Metaamidobenzamids mit Acetaldehyd, Salicylaldehyd und Glucosalicylaldehyd spalten beim Erwärmen mit Anilin leicht Amidobenzamid ab unter Bildung der Anilide der betreffenden Aldehyde. Beim Zusammenschmelzen von Metaamidobenzamid mit Phtalsäureanhydrid entsteht das in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt $240-241^\circ$ krystallisierende Phtalamidobenzamid, $\text{NH}_2\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2)$, welches ebenfalls durch Anilin zerlegt wird.

Döbner.

Trockene Destillation des bibromanissauren Natrons von L. Balbiano (*Gazz. Chim.* XIII, 55). Bei der trockenen Destillation von bibromanissaurem Natron mit gebromtem Kalk bildet sich nach der Gleichung



der Methyläther der Bibromanissäure (glänzende, bei $91.5-92^\circ$ schmelzende Nadeln) neben dem Natronsalz der Bibromparaoxybenzoësäure. Letztere bildet weisse, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether leicht lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt $266-268^\circ$. Durch Erwärmen mit Natriumamalgam in alkoholischer saurer Lösung geht sie in Paraoxybenzoësäure über.

Döbner.

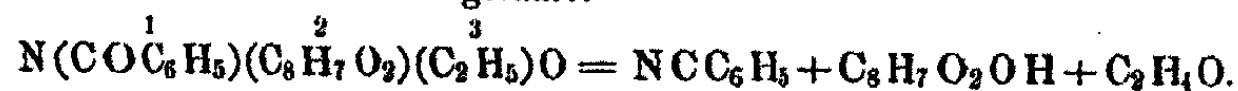
Ueber einige Derivate der Paratoluyglycolsäure von M. Napolitano (*Gazz. chim.* XIII, 75). Verfasser beschreibt einige Salze der durch Wechselwirkung von Parakresol mit Monochloressigsäure von Gabriel dargestellten Paratoluyglycolsäure, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{O} \cdot \text{CH}_2\text{COOH}$.

Döbner.

Ueber vier metamere Benzoyl-anisyl-äthylhydroxylamine von Richard Pieper (*Ann.* 217, 1-24). Ausser den von Eiseler (*Ann.* 175, 326) beschriebenen zwei Verbindungen, $(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})$

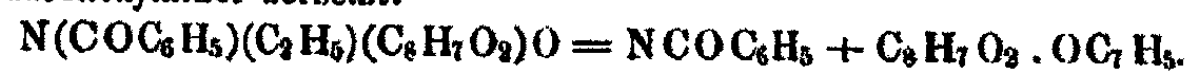
$(C_8H_7O_2)(C_2H_5)NO$, hat Verfasser, trotzdem die heute geltenden Anschauungen nur drei Isomere dieser Zusammensetzung voraussehen lassen, zwei neue Verbindungen dargestellt, ausserdem noch gefunden, dass der Benzanishydroxamsäureäthyläther von Eiseler in zwei chemisch sehr ähnlichen, physikalisch aber von einander verschiedenen Modificationen erhalten werden kann. 1) α -Benz-

anishydroxamsäureäthyläther, $\alpha-N(C_7H_5O)(C_8H_7O_2)(C_2H_5)O$, aus benzanishydroxamsaurem Silber und Jodäthyl dargestellt, schmilzt bei 74° (Eiseler giebt 69° an), bildet monosymmetrische Krystalle ($a:b:c = 1.51813:1:0.66584$; Formen 100, 110, 111, $\bar{1}11$, $\bar{1}01$) und liefert bei der Zersetzung mit Kalilauge Anissäure und α -Aethylbenzhydroxamsäure, (Schmp. 54°). — β -Benzanishydroxamsäureäthyläther, $\beta-N(C_7H_5O)(C_8H_7O_2)(C_2H_5)O$, durch Einwirkung von Anisylchlorid auf eine Lösung von Aethylbenzhydroxamsäure in wässriger Alkalilauge dargestellt, schmilzt bei 89° , bildet monosymmetrische Krystalle ($a:b:c = 0.748118:1:0.802848$; $\beta = 75^\circ 21'$; Formen: $\bar{1}11$, 110, 100, 010) und liefert bei der Zersetzung mit Kalilauge neben Anissäure β -Aethylbenzhydroxamsäure vom Schmelzpunkt $67-68^\circ$. Ueber den Schmelzpunkt hinaus erhitzt zersetzt sich der Aether plötzlich in Aldehyd, Anissäure und Benzonitril. Es wird demnach, wie bei den anderen Dihydroxamsäuren, das zuerst eingetretene Säureradikal in das Nitril übergeführt:



2) Anisbenzhydroxamsaures Aethyl, $N(C_8H_7O_2)(C_7H_5O)(C_2H_5)O$, nach der Methode von Eiseler dargestellt, bildet asymmetrische Krystalle.

3) Benzoyläthylanisylhydroxylamin, $N(C_7H_5O)(C_2H_5)(C_8H_7O_2)O$, aus Anisylchlorid und dem Silbersalz des Benzhydroxamsäureäthyläthers, das mit 3 Theilen Petroleumäther verdünnt war, dargestellt, krystallisirt aus Aether in bei 64° schmelzenden, asymmetrischen Krystallen ($a:b:c = 0.772719:1:0.85449$; Formen: 100, 010, 001, $\bar{1}11$, $\bar{1}\bar{1}1$, 110, 011) und wird durch Kalilauge schwierig in Anissäure und Benzhydroxamsäureäthyläther, (Schmp. 67°), durch Salzsäure bei 100° in Benzoësäure, Anissäure und salzsaures Aethylhydroxylamin, endlich beim Erhitzen in cyansaures Phenyl und Anissäureäthyläther zersetzt:



4) Anisäthylbenzhydroxylamin, $N(C_8H_7O_2)(C_2H_5)(C_7H_5O)O$, aus dem Kaliumsalz des Anishydroxamsäureäthyläthers und Benzoyl-

chlorid dargestellt. Der Anishydroxamsäureäther selbst wurde durch Zusatz von Anisylchlorid zu einer mit Soda übersättigten Lösung von salzsaurem Aethylhydroxylamin bereitet und krystallisiert in bei 84° schmelzenden Tafeln. In der äquivalenten Menge Kalilauge gelöst und mit Benzoylchlorid versetzt, liefert er die vierte isomere Verbindung, welche wasserhelle, bei 93—94° schmelzende, monosymmetrische Krystalle bildet und beim Kochen mit concentrirter Kalilauge in Benzoesäure und Anishydroxamsäureäther, durch Salzsäure in Benzoesäure, Anissäure und salzsaures Aethylhydroxylamin, jedoch beim Erhitzen nicht in glatter Weise sich zersetzt.

Pinner.

Ueber einige Abkömmlinge der Opiansäure von Rudolf Wegscheider (*Monatsh. für Chemie* 4, 262—271). Das beim Erhitzen von Opiansäure auf 180—190° sich bildende Condensationsprodukt besteht nach den Versuchen des Verfassers nicht, wie Matthiessen und Wright angeben, aus $4C_{10}H_{10}O_5 - H_2O$, sondern $3C_{10}H_{10}O_5 - H_2O = C_{30}H_{28}O_{14}$. Das nach dem Schmelzen und Erkalten gewonnene Harz krystallisiert aus Alkohol in feinen, weissen Nadelchen, die bei 223° erweichen, bei 225—227° schmelzen und sehr leicht in Essigäther und Chloroform, leicht in Essigsäure, Benzol, ziemlich leicht in heissem Alkohol, wenig in Aether löslich sind. Beim Schmelzen mit Kali liefert die Verbindung Mekonia und Hemipinsäure, beim Kochen mit Kalilauge Opiansäure, so dass also die Condensation nicht auf dichter Bindung der Kohlenstoffatome beruhen kann. Verfasser nennt die Verbindung Triopianid. — Verreibt man das Triopianid mit Brom und krystallisiert das Produkt nach Entfernung des überschüssigen Broms und der Bromwasserstoffsäure (durch Erhitzen auf 100°) aus Alkohol und Toluol schliesslich aus Wasser um, so erhält man in Wasser lösliche, bei 204° schmelzende Bromopiansäure, $C_{10}H_{10}BrO_4$, welche leicht in Alkohol u. s. w., ziemlich leicht in heissem Wasser löslich ist und meist wasserlösliche Salze bildet (das Barytsalz enthält 1 H_2O). In untergeordneter Menge entsteht zugleich ein in Wasser unlösliches, nach dem Umkrystallisiren aus Xylol bei 250—251° schmelzendes Bromsubstitut des Triopianids, welches in kochender Kalilauge unter Umwandlung in Bromopiansäure löslich ist. Durch Salpetersäure scheint zunächst ein bei 248—249° schmelzendes Nitroprodukt des Triopianids zu entstehen, bei weitergehender Einwirkung entstehen Nitroprodukte der Opiansäure.

Verfasser hat noch versucht, durch Erhitzen der Hemipinsäure mit verdünnter Salzsäure zu Derivaten der Dioxybenzoesäure (1. 2. 3) zu gelangen, hat jedoch dabei lediglich Isovanillinsäure und Protocatechusäure erhalten.

Pinner.

Ueber Cörlignol, Reichenbach's oxydirendes Princip von P. Pastrovich (*Monatsh. für Chemie* 4, 188—192). Der in den hochsiedenden Antheilen des Buchenholztheers vorkommende Körper, welcher in alkoholischer Lösung mit Barytwasser Blaufärbung giebt und der von Reichenbach als oxydirendes Princip bezeichnet worden ist, für den jedoch Hr. Grätzel den Namen Blauöl oder Cörlignol vorgeschlagen hat, ist vom Verfasser in reinem Zustande dargestellt worden. Das Rohöl wurde, da stickstoffhaltige Substanzen darin aufgefunden wurden, in möglichst verdünnter Essigsäure gelöst, damit längere Zeit gekocht und das beim Eingiessen der Lösung in Wasser sich abscheidende Oel nach dem Trocknen destillirt. Es siedet zwischen 240—241°, besitzt kreosotähnlichen Geruch, brennenden Geschmack, hat das specifische Gewicht 1.05645 bei 15°, ist sehr schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, äusserst leicht in Alkohol, Aether, Essigsäure löslich und wird durch concentrirte Schwefelsäure roth, durch alkoholisches Eisenchlorid grün, durch wässriges Eisenchlorid carmoisinroth gefärbt. Mit Kalilauge versetzt, färbt es sich an der Luft dunkel, in alkoholischer Lösung mit Barytwasser versetzt giebt es die erwähnte Blaufärbung. Seine Zusammensetzung ist $C_{10}H_{14}O_2$. Mit Salzsäure auf 140° erhitzt, spaltet es Chlormethyl ab und liefert eine in dünnen, farblosen Prismen krystallisirende, bei 56° schmelzende Verbindung, $C_9H_{12}O_2$, die mit Eisenchlorid Grünfärbung giebt. Die Acetylverbindung des Cörlignols, $C_{10}H_{13}O_2 \cdot C_2H_3O$, ist meist ein dickes, unter theilweiser Zersetzung bei 265° siedendes Oel. Die Oxydation des Cörlignols lieferte negative Resultate, bei der Einwirkung verdünnter Salpetersäure entsteht hauptsächlich Oxalsäure, nebenher in geringer Menge Nitrocörlignol, $C_{10}H_{13}(NO_2)O_2$, eine hellgelbe, bei 124° unter Zersetzung schmelzende Substanz. Das Cörlignol giebt in der Brunner'schen Reaction die blauviolette Färbung des Brenzcatechins und ist wahrscheinlich ein Homologes des Guajacols.

Pinner.

Ueber Reichenbach's Pikamar von P. Pastrovich (*Monatsh. für Chemie* 4, 182—187). Verfasser hat das von Reichenbach im Buchenholztheer aufgefundene Pikamar isolirt. Als Rohmaterial eignen sich am meisten die über 270° siedenden Antheile des Birkenriidentheers. Sie wurden mit der achtfachen Menge heisser Kalilauge vom specifischen Gewicht 1.1 zusammengebracht. Beim Erkalten krystallisirt ein Gemenge von Pikamarkali und dem Kalisalz des Propylpyrogallussäuredimethyläthers, während das sogenannte Blauöl in Lösung bleibt. Der Krystallbrei wird ausgepresst und in heisser Kalilauge vom specifischen Gewicht 1.03 gelöst und in der Wärme krystallisiren gelassen. Es krystallisirt nur Pikamarkali heraus. Dasselbe durch Umkrystallisiren gereinigt, liefert mit Salz-

säure zersetzt, das freie Pikamar als farblose, stark lichtbrechende, bei 290° siedende Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 1.10228 bei 15°, die wenig in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, Essigsäure löslich ist, bitteren, pfefferminzartigen Geschmack und rauchartigen Geruch besitzt und $C_{10}H_{14}O_3$ zusammengesetzt ist. Mit Eisenchlorid giebt das Pikamar intensiv blaugrüne Färbung. Mit Salzsäure auf 140° erhitzt, wird es zu Chlormethyl und bei 80° schmelzende Propylpyrogallussäure zersetzt, mit Essigsäureanhydrid liefert es eine in langen Nadeln krystallisirende, bei 82.5—83° schmelzende Diacetylverbindung, $C_{10}H_{12}O_3(C_2H_3O)_2$, die ihrerseits durch Brom in eine bei 79° schmelzende Verbindung, $C_{10}H_{10}Br_2O_3(C_2H_3O)_2$, übergeführt wird. Das Pikamarkali, $C_{10}H_{12}O_3K_2$, krystallisirt aus verdünnter, alkoholischer Kalilauge in perlmutterglänzenden Krystallen, die sich an der Luft schnell grau, schliesslich blauschwarz färben. Aehnliche Krystalle bilden das Natron- und Ammoniumsalz. Das Baryum- und das Calciumsalz sind sehr schwer lösliche Niederschläge. Das Pikamar ist demnach der Monomethyläther eines Propylpyrogallols.

Pinner.

Beiträge zur Kenntniss der Styrolderivate von Th. Zincke (*Ann.* 216, 286—323) hat Verfasser im Wesentlichen bereits in *diesen Berichten* (XIV, 1004, 1486; IX, 1399) publicirt.

Pinner.

Ueber Styroidisulfocyanid von A. Nagel (*Ann.* 216, 323 bis 328). Durch Kochen von Styroidibromid mit einer alkoholischen Lösung von Sulfocyankalium hat Verfasser das Styroidisulfocyanid, $C_8H_8(CNS)_2$, dargestellt. Mit Wasser gefällt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, bildet es gelblich weisse, bei 101—102° schmelzende Nadeln, die leicht in Aether, Toluol und heissem Benzol, weniger in Ligroin, sehr wenig in heissem Wasser löslich sind, mit Wasserdämpfen sich verflüchtigen und an empfindlichen Stellen der Haut heftiges Brennen verursachen. Mit Benzol liefert das Disulfocyanid eine in langen, seidenglänzenden Nadeln krystallisirende, bei 62° schmelzende Verbindung, die schon beim Liegen an der Luft ihr Benzol allmählich verlieren. Rauchende Salpetersäure verwandelt das Disulfocyanid in die *p*-Nitroverbindung, $C_8H_4NO_2 \cdot CH(CNS) \cdot CH_2(CNS)$, welche bei 111—112° schmelzende Nadelchen bildet, bei der Oxydation *p*-Nitrobenzoësäure liefert und durch Reduktionsmittel nicht in die Amidverbindung übergeführt werden konnte. Das Disulfocyanid wird durch oxydirende Substanzen in Benzoësäure, durch alkoholisches Ammoniak oder alkoholisches Schwefelkalium in nicht glatter Reaktion in eine bei 150—151° schmelzende Schwefelverbindung, $(C_8H_8)_2S$, oder $(C_8H_7)_2S$ verwandelt.

Pinner.

Ueber Tropin von G. Mörling (*Ann.* 216, 329—355). Dem vom Verfasser in *diesen Berichten* (XIV, 1829 und XV, 287) bereits Mitgetheilten ist Folgendes hinzuzufügen. Die Tropinsäure, $C_8H_{11}N(CO_2H)_2$, welche bei der Oxydation des Tropins mit Chromsäuregemisch entsteht, scheidet sich aus verdünntem Weingeist in feinen Nadeln aus, die leicht in Wasser, nicht in Weingeist und Aether sich lösen. Untersucht wurden das Silbersalz und das Platinchloriddoppelsalz der Säure. Die Destillation der Säure mit Kalk hat bisher dem Verfasser keine fassbaren Produkte geliefert.

Pinner.

Die Constitution des Atropins von A. Ladenburg (*Ann.* 217, 74—149) ist eine Zusammenfassung der in *diesen Berichten* in kurzen Mittheilungen vom Verfasser publicirten Thatsachen. Pinner.

Ueber Derivate des Pyrens von Guido Goldschmiedt und Rudolf Wegscheider (*Monatsh. f. Chem.* 4, 237—261). Durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von Pyren in Chloroform haben Verfasser gechlorte Pyrene (Mono- bis Tetrachlorpyren) erhalten. Die Chlorprodukte scheiden sich zum grossen Theil während des Einleitens aus und ihre Trennung wurde durch fraktionirte Krystallisation aus Alkohol, Chloroform und Xylol bewirkt und zwar für die unter 200° schmelzenden Antheile hauptsächlich Alkohol, für die höchst schmelzenden hauptsächlich Xylol, für die Mittelfractionen Chloroform. Monochlorpyren, $C_{16}H_9Cl$, bildet lange goldgelbe Nadeln, schmilzt bei $118-119^{\circ}$ und ist sehr leicht in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Xylol, leicht in Essigäther und in Alkohol, in heissem Amylalkohol und heissem Eisessig löslich. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich beim Erwärmen mit veilchenblauer Fluorescenz, in kochender Salpetersäure färbt es sich roth und löst sich theilweise unter Bildung eines Nitroprodukts. Die Pikrinsäureverbindung, $C_{16}H_9Cl \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, ist sehr leicht und unter Zersetzung in heissem Alkohol löslich, schmilzt bei $177-178^{\circ}$ und bildet rothe Nadeln. Auch durch heisses Wasser wird sie leicht zersetzt. — α -Dichlorpyren, $C_{16}H_8Cl_2$, bildet schwefelgelbe flache glänzende Nadeln, schmilzt bei $154-156^{\circ}$ und ist sehr leicht in Schwefelkohlenstoff, leicht in Aether, Chloroform, Benzol, Xylol, Petroläther, Essigäther und heissem Eisessig, ziemlich leicht in heissem Alkohol, sehr schwer in Methylalkohol löslich. Seine alkoholischen Lösungen fluoresciren blau, die übrigen grün. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich erst bei starkem Erwärmen mit intensiv veilchenblauer Fluorescenz. Eine Pikrinsäureverbindung liess sich nicht darstellen. Neben diesem Dichlorpyren wurde ein anderes Dichlorpyren in nicht reinem Zustande gewonnen, welches bei $194-196^{\circ}$ schmolz. — Trichlorpyren, $C_{16}H_7Cl_3$, bildet fast farblose verfilzte Nadeln, ist in

der Hitze leicht in Xylol, ziemlich leicht in Benzol und Schwefelkohlenstoff, ziemlich schwer in Chloroform, Amylalkohol und Petroläther, schwer in Aether, Eisessig, Essigäther, sehr schwer in Methyl- und Aethylalkohol löslich und schmilzt bei 256—257°. — Tetrachlorpyren, $C_{16}H_6Cl_4$, bildet blaugelbe seidenglänzende Nadeln, schmilzt oberhalb 330° und ist leicht in heissem Xylol, ziemlich leicht in heissem Benzol, ziemlich schwer in Amylalkohol, schwer in Schwefelkohlenstoff, Essigäther, Eisessig, Chloroform, sehr schwer in Methyl- und Aethylalkohol löslich und wird auch von heisser Schwefelsäure schwer angegriffen.

Beim Erwärmen von Pyren (10g) mit Schwefelsäure (7.5 ccm) im Wasserbade entsteht eine Disulfonsäure. Das Kaliumsalz derselben, $C_{16}H_6(SO_3K)_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$ scheidet sich beim Eindampfen der wässerigen Lösung in gelben Häuten ab. Durch Alkohol wird es als hellgelbes krystallinisches Pulver gefällt. Es verliert $2H_2O$ im Exsiccator, den Rest bei 120° und schwärzt sich bei 180°. Das Baryumsalz, $C_{16}H_6S_2O_6Ba$, bildet gelbe Häute, die bei 250° sich schwärzen. Das Kalksalz, $C_{16}H_6S_2O_6Ca + 2H_2O$, ist ein gelbes Pulver. Beim Schmelzen des pyrendisulfonsauren Kalis mit Aetzkali wurde kein Dioxypyren erhalten. Dagegen entsteht bei kurzem Schmelzen aus dem disulfonsauren Salz das Kalisalz der Monosulfonsäure, $C_{16}H_6SO_3K + H_2O$, welches beim Ansäuern der Schmelze mit Schwefelsäure als grünlichgelber krystallinischer Niederschlag sich abscheidet und aus Weingeist, worin es leicht löslich ist, umkrystallisirt werden kann. Es beginnt schon bei 118° sich zu schwärzen.

Destillirt man pyrendisulfonsaures Kali mit Cyankalium oder entwässertem Blutlaugensalz, so entsteht neben etwas regenerirtem Pyren Monocyanpyren und Dicyanpyren. Das rothe Destillat wird mit Wasser gewaschen und durch Umkrystallisiren aus Benzol und Alkohol gereinigt. Die niedrig schmelzenden Fraktionen werden in Benzol gelöst und fraktionirt mit Petroleumäther gefällt. Schliesslich wird das Monocyanid vom Pyren durch die Pikrinsäureverbindung getrennt, weil das Pyren eine schwerlösliche, das Cyanid eine leicht lösliche Verbindung liefert. Das Cyanpyren, $C_{16}H_6CN$, ist fast farblos, schmilzt bei 149—150°, ist sehr leicht in Chloroform und Benzol, in warmem Xylol, leicht in den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln löslich und liefert grün fluorescirende Lösungen. Die Pikrinsäureverbindung bildet ziegelrothe Nadeln, schmilzt bei 133—134° und wird schon durch kalten Alkohol, worin sie leicht löslich ist, zersetzt. Das Dicyanpyren, $C_{16}H_6(CN)_2$, entsteht nur in untergeordneter Menge, bildet ein gelbes körniges, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln ziemlich schwer lösliches Pulver, besitzt in Lösung stark grüne Fluorescenz und schmilzt oberhalb 300°. Das Monocyanid wurde durch Schmelzen

mit Kali in die Pyrencarbonsäure übergeführt, da wässrige Lauge keine merkliche Wirkung auf das Cyanid zeigte und alkoholische Lösung nur sehr langsam dasselbe angreift. Aus der in Wasser gelösten Schmelze wurde die Pyrencarbonsäure, $C_{16}H_9CO_2H$, durch Schwefelsäure gefällt und aus Aether-Alkohol umkrystallisiert. Sie bildet gelbliche, bei 267° schmelzende Warzen und sublimiert bei vorsichtigem Erwärmen in langen Nadeln. Das Baryumsalz, $(C_{17}H_9O_2)_2Ba + 2\frac{1}{2}H_2O$, ist ein krystallinischer Niederschlag, ebenso das Calciumsalz, $(C_{17}H_9O_2)_2Ca + H_2O$, und das schnell sich schwärzende Silbersalz. — Die Verseifung des Dicyanpyrens führte zu keinem entscheidenden Resultat. — Schliesslich machen die Verfasser auf die leichte Ersetzbarkeit der Seitenketten des Pyrens durch Wasserstoff aufmerksam, auf die Entstehung der Monosulfonsäure aus der Disulfonsäure in der Kalischmelze und auf die Bildung von Monocyanid und Pyren selbst aus derselben Säure.

Pinner.

Ueber die flüssigen Chlorhydrate des Terpentins von Ph. Barbier (*Compt. rend.* 96, 1066). Verfasser hat die bislang wenig untersuchten flüssigen Monochlorhydrate des Terpentins näher studiert. Durch Einleiten von Salzsäuregas in eine alkoholische Lösung von Terpentinöl ($[\alpha]_D = -40^\circ$), Fällen der entstandenen Verbindung mit Wasser und Destillieren im Vacuum erhielt er ein Monochlorhydrat $C_{10}H_{16}HCl$, welches bei 45 mm Druck bei 120° siedet, linksdrehend ist ($[\alpha]_D = -6^\circ 51'$), die Dichte 1.016 bei 0° und das Brechungsvermögen für die Linie D = 1.4826 besitzt. Es liefert in ätherischer Lösung mit Salzsäure behandelt kein Dichlorhydrat und giebt, mit alkoholischer Kalilauge auf 180° erhitzt, ein nach Amylverbindungen riechendes Terpen, welches bei 157° kocht, die Dichte 0.8812 bei 0° , das Brechungsvermögen für D = 1.4692 und das Drehungsvermögen $(\alpha)_D = -19^\circ 9'$ besitzt und mit Salzsäure ein Gemisch von festem und flüssigem Chlorhydrat liefert.

Ferner wurde das beim Einleiten von Salzsäuregas in trockenes Terpentinöl bei 100° neben festem Chlorhydrat entstehende flüssige Chlorhydrat durch Fraktionieren im Vacuum zu reinigen versucht und ein nahezu reines Produkt erhalten, welches bei 40 mm Druck bei ca. 120° kochte, die Dichte 1.017 bei 0° , das Brechungsvermögen für D = 1.4083, das Drehungsvermögen $(\alpha)_D = -29^\circ$ besitzt und schon bei 150° durch alkoholische Kalilauge zersetzt wird und dabei ein bei 157° siedendes Terpen liefert, welches schwach citronenartigen Geruch besitzt, bei 0° die Dichte 0.8815, bei 12° 0.8724, das Brechungsvermögen für D = 1.4704 und das Drehungsvermögen $(\alpha)_D = -40^\circ$ hat und mit Salzsäure ein Gemenge von flüssigem und festem Chlorhydrat liefert.

Pinner.

Ueber die Additionsprodukte einiger Terpene von V. Maisson (*Gazz. chim.* XIII, 99). Die aus dem ätherischen Kümmel-, Orangen- und Citronenöl isolirten Terpene verbinden sich mit salpetriger Säure zu dem gleichen Additionsprodukt. Zur Darstellung desselben werden 50 g des Terpens mit trockenem Salzsäuregas gesättigt, mit 30 gr Eisessig vermischt, und diese Mischung mit einem Gemenge von 70 g Amylnitrit und 35 g Salpetersäure von 1.4 specifischen Gewicht versetzt. Die homogene blaugrüne Flüssigkeit setzt nach einiger Zeit unter schwacher, spontaner Erwärmung, welche zweckmässig durch Abkühlung gemässigt wird, eine weisse krystallinische Substanz ab, deren Menge durch Zusatz von Alkohol sich vermehrt. Die Substanz ist unlöslich in Alkohol, leicht löslich dagegen in Chloroform, und wird durch Ausfällen aus ihrer Chloroformlösung mittelst Alkohols gereinigt. Sie bildet kleine harte Krystalle, welche bei 114—115° unter Zersetzung und Entwicklung von nitrosen Dämpfen schmelzen, und besitzt die Zusammensetzung: $C_{10}H_{16} \begin{matrix} NOCl \\ NO_3H \end{matrix}$. Döhner.

Physiologische Chemie.

Ueber das Alkophyr und über die wahre und die sogenannte Biuretreaktion von Ernst Brücke (*Monatsh. für Chem.* 4, 203—222). In der im Auszuge nicht wiederzugebenden Abhandlung werden hauptsächlich Versuche zur Reinigung einer im Pepton enthaltenen Substanz mitgetheilt, welche die Biuretreaktion der Peptone in hohem Maasse zeigt und welche vom Verfasser in einer vor 13 Jahren in den Berichten der Wiener Akademie publicirten Abhandlung als Alkophyr bezeichnet worden ist. Pinner.

Ueber die Entstehung der Ptomaine von F. Coppola (*Gazz. chim.* XII, 511). Die vom Verfasser aus frischem Hundeblood (450 g) unter Ausschluss der Möglichkeit einer Fäulniss nach den Angaben von Paternò und Spica extrahirten Ptomaine resp. deren Lösungen lieferten die für die Alkaloide charakteristischen Reaktionen mit Phosphormolybdänsäure, Kaliumquecksilberjodür u. s. w. und zeigten entschieden toxische Wirkungen analog denjenigen der Alkaloide. Verfasser hält es demnach für wahrscheinlich, dass auch im circulirenden Blut eine Bildung von Ptomainen aus Eiweiss erfolgt. Döhner.

Analytische Chemie.

Bestimmung organischer Materie in Trinkwasser von J. W. Mallet (*Amer. chem. Journ.* 4, 426—440). Verfasser beschreibt einen durch Zeichnung erläuterten Apparat, in welchem sich Wasser unter stark vermindertem Druck und unter Ausschluss der Berührung mit der Atmosphäre destilliren lässt, so dass die Verdunstung nur wenig über 30° stattfindet. Als in diesem Apparat Lösungen von 5—40 mg Leucin resp. Tyrosin pro 1 L Wasser verdunstet wurden, hinterblieben Rückstände, welche bei der Verbrennung im Mittel 96 (93) pCt. Kohlenstoff und 93 (96) pCt. Stickstoff des angewandten Leucins (Tyrosins) ergaben; es wurden also bessere Resultate erhalten, als sie Noyes nach der Methode von Frankland gewann; das Deficit wird bei anderen weniger als Leucin und Tyrosin beständigen Substanzen voraussichtlich grösser sein. — Zur Austreibung von präexistirendem Ammoniak aus Wasser während des Eindunstens kann man Magnesia nicht anwenden (vergl. Lechartier, *diese Berichte* XII, 2160), da sie nach des Verfassers Versuchen schon bei 40—50° Ammoniak aus gewissen stickstoffhaltigen Substanzen (Harnstoff, Benzamid) entstehen lässt. — Die Reduktion und Entfernung der Nitate lässt sich in der Weise bewirken, dass man das Wasser unter Zusatz von unterphosphoriger Säure stark eindampft, dann den Rückstand mit der zur Neutralisation der überschüssigen Säure nöthigen Menge Magnesia und danach zur vollkommenen Auftrocknung mit reiner Kieselsäure versetzt: im Rückstand kann der Kohlenstoff und Stickstoff der organischen Materien bestimmt werden, wie an Lösungen mit Tyrosin erprobt wurde. — Bezüglich der Albuminoid-Ammoniakbestimmung theilt Verfasser einige Versuche von Ch. Smart mit, welche die Austreibung geringer Mengen Ammoniaks aus Wasser und die Absorption der ausgetriebenen Base unter verschiedenen Bedingungen (Temperatur, Druck, Zeitdauer), sowie die Zersetzung von Harnstofflösungen während des Kochens behandeln (s. d. Original). — Verfasser zeigt endlich, dass, wenn man bei dem Permanganatverfahren dafür sorgt, dass während des Verlaufs der Einwirkung des Permanganats auf die organische Substanz stets ein annähernd constanter Ueberschuss des Oxydationsmittels vorhanden ist, etwas höhere Resultate erzielt werden: die Einwirkung scheint auch regelmässiger zu verlaufen, wie Versuche mit verschiedenen starken Lösungen organischer Substanz ergaben.

Gabriel.

Studien über Süsswasser und dessen Analyse. I. Die Chamäleonmethode von Ekman (*Öfvers. af Kongl. Vet. Acad. förh.* 1882, H. 5—6). In Zusammenhang mit einer Untersuchung des Trinkwassers in Stockholm hat Verfasser eine kritische Prüfung der üblichen Methoden zur Bestimmung der organischen Substanz in Wasser mittelst

Chamäleonlösung vorgenommen. In Uebereinstimmung mit Trommsdorff findet Verfasser, dass es vortheilhafter ist, in alkalischer als in saurer Lösung zu arbeiten, beobachtet aber, dass in ersterem Falle doch Produkte entstehen, welche erst in saurer Lösung von Chamäleon vollständig oxydirt werden. Um einen möglichst grössten Sauerstoffverbrauch zu erzielen, d. h. um eine möglichst vollständige Oxydation der in Wasser gelösten organischen Stoffe durchzuführen, schlägt Verfasser vor, das Wasser erst in alkalischer und dann in saurer Lösung mit einem grossen Ueberschuss von Chamäleonlösung zu kochen, dann mit titrirter Oxalsäure zu versetzen und den Ueberschuss dieser durch Zurücktitrirung mit Chamäleonlösung zu bestimmen. — Die Abhandlung enthält eine detaillirte Beschreibung und Besprechung dieser vom Verfasser, wie es scheint, vortheilhaft modificirten Chamäleonmethode.

Hjelt.

Ueber neue Mineralien aus Wermland von Igelström (*Öfvers af Kongl. Vet. Acad. förh.* 1882, H. 1—2). Verfasser hat zwei neue Manganminerale analysirt, nämlich Manganbrucit und Kalk-triplit.

Hjelt.

Ueber den Chromturmalin und die Chromeisenerzlager vom Ural von A. Cossa und A. Arzruni (*Gazz. chim.* XII, 520). In Chromeisenerzlagern an einzelnen Orten des Urals findet sich ein chromhaltiger Turmalin, in dunkeln Prismen des rhomboëdrischen Systems krystallisirt, durch optische Eigenschaften ausgezeichnet. Die Analyse dieses Chromturmalins ergab folgende Zusammensetzung:

Fluor	0.65
Kieselsäureanhydrid	36.79
Borsäureanhydrid	9.51
Thonerde	30.56
Chromoxyd	10.86
Eisenoxydul mit Spuren von Mangan- oxydul	2.91
Magnesia	4.47
Kalk	0.72
Natron mit Spuren von Kali	1.36
Wasser	2.26
	100.08.

Döbner.

Bericht über Patente

von Rud. Biedermann.

Theophile Schlösing in Paris. Fabrikation von Ammoniak soda. (Engl. P. 2110 vom 4. Mai 1882.) Wie Schlösing früher (im Engl. P. 2130/1878) angegeben hat, soll zur Bereitung des Ammoniumbicarbonats eine Ammoniakflüssigkeit angewendet werden, welche wenigstens 100 g Alkali im Liter enthält. Nach Behandlung derselben mit Kohlensäure und Abscheidung der Ammoniumbicarbonatkrystalle bleibt eine Mutterlauge, welche Ammoniak und Kohlensäure nahezu im Verhältniss des neutralen Carbonats enthält. Diese Flüssigkeit wird mit Ammoniak gesättigt und wieder mit Kohlensäure behandelt, macht also einen Kreislauf in der Fabrikation. Bei der Absorption der Kohlensäure tritt eine Temperaturerhöhung ein, in Folge dessen weniger Kohlensäure aufgenommen und viel Bicarbonat in Lösung gehalten wird. Die Kühlung durch kaltes Wasser, welches über den Absorptionsapparat fliesst, ist nur unvollkommen. Schlösing hat nun festgestellt, dass eine Lösung des neutralen Ammoniumcarbonats, welche im Liter wenigstens 100 g Alkali enthält, bei einer Temperatur von 45 bis 50° C. 15 pCt. Ammoniumbicarbonat aufzulösen vormag, welches beim Erkalten auskrystallisirt. Bei dieser Temperatur kann dieselbe aber nicht mehr die verdünnte Kohlensäure aus Kalköfen absorbiren, sondern nur ein reiches Kohlensäuregas. Bei der Destillation verliert diese Flüssigkeit weit mehr Kohlensäure als Ammoniak, vorausgesetzt, dass die Dämpfe, welche die Destillationscolonne verlassen, nicht wärmer als 70° sind.

Die nach der Filtration des Ammoniumbicarbonats bleibende Mutterlauge wird nun der methodischen Destillation unterworfen. Die zurückbleibende ammoniakalische Flüssigkeit wird nach dem Abkühlen mit Ammoniak gesättigt und mit verdünnter Kohlensäure (aus Kalköfen) behandelt, wobei nicht gekühlt wird; das Bicarbonat bleibt also in Lösung. In einem andern Apparat wird die Flüssigkeit mit den Destillationsprodukten, Kohlensäure nebst Ammoniak und Wasserdampf, behandelt, wobei die Temperatur bis auf 50° steigt. Bei der Abkühlung, welche in einer Reihe von mit Rührwerk und Kühlmantel versehenen Cylindern stattfindet, fällt das Ammoniumbicarbonat aus. Die Mutterlauge kommt wieder in den Destillationsapparat u. s. w.

Thomas Holliday in Barcelona. Fabrikation von »Nitroschwefelsäure«. (Engl. P. 2193 vom 10. Mai 1882.) Die »Erfindung« besteht darin, dass Salpetersäuredämpfe in Gefässen, welche concentrirte Schwefelsäure enthalten, condensirt werden.

C. H. Schneider in Freiburg i. B. Apparat zur Gewinnung von Ammoniak. (D. P. 21253 vom 31. Mai 1882.) Es sind Apparate zur Destillation ammoniakalischer Flüssigkeiten mit festen Beimengungen oder ohne solche beschrieben. Dieselben, principiell wenig Neues bietend, lassen sich ohne Zuhilfenahme von Zeichnungen nicht wohl in Kürze beschreiben.

F. Gerold in Zwickau und M. Vachert in Dresden. Transportabler Kessel zur Verarbeitung von Gaswasser. (D. P. 21821 vom 2. Juli 1882.) Der cylindrische Kessel enthält ein durch denselben gehendes Feuerrohr und mehrere ihn umgebende Seitenzüge. Derselbe ist zum Fahren eingerichtet, damit Gaswasser in örtlich getrennten kleinen Gasfabriken in demselben Kessel auf Ammoniak verarbeitet werden können. Die kleineren Fabriken brauchen dann nur einige Verbindungsrohre, Kalk und Säure vorrätig zu halten.

H. Y. und E. B. Castner in New-York. Fabrikation von Ammoniak und Knochenkohle. (Engl. P. 4057 vom 24. August 1882.) Die zerkleinerten Knochen werden continuirlich durch einen erhitzten geschlossenen Cylinder geführt und gelangen dann, ohne mit der Luft in Berührung zu kommen, in einen luftdichten Behälter. Die Destillationsprodukte aus dem Cylinder werden mit Luft zusammen durch erhitzte Röhren geleitet, alsdann über Kalkhydrat und dann nach dem Erkalten von Säure absorbiert.

E. Nölting und E. von Salis-Mayenfeld in Mülhausen. Darstellung gelber, oranger und brauner Farbstoffe. (D. P. 22268 vom 31. August 1882.) Die Farbstoffe bestehen aus den Sulfosäuren nitrirter secundärer und tertiärer aromatischer Amine oder tertiärer Amine, die zwei aromatische und ein fettes Radical enthalten. Halogennitrokörper, deren Nitrogruppen zu einander in der Metastellung, zum Halogen in der Ortho- oder Parastellung stehen, wirken leicht so auf Amine ein, dass unter Salzsäureabspaltung ein secundäres oder tertiäres Nitramin gebildet wird, z. B. Dinitrodiphenylamin aus Dinitrochlorbenzol und Anilin. Diese Nitramine sind schwerlösliche Farbstoffe, werden aber durch Sulfonirung löslich und färben dann Wolle oder Seide ohne Beize gelb bis braun. Die Sulfosäuren entstehen aber auch, wenn die Halogennitroverbindungen auf die Sulfo- oder Carboxylderivate der Amine einwirken.

Die Erfinder lassen folgende Körper: Chlordinitrobenzol, Chlortrinitrobenzol, Orthochlordinitrotoluol, Parachlordinitrotoluol, Chlortrinitronaphthalin, Chlortetrinitronaphthalin einwirken auf: Anilin, Ortho- und Paratoluidin, die Xylidine, Methylanilin und Homologe, Diphenylamin, Phenyltolyl- und Ditolyamine, die Dinaphtylamine, Amidoazobenzol, dessen Homologe und Substitutions-

produkte, Amidoazonaphthalin, Benzidin, Diamidotriphenylmethan, Leukanilin; ferner auf: Sulfanilsäure, Metaamidobenzolsulfosäure, Toluidin- u. s. w. sulfosäure, β -Naphtylaminsulfosäuren und die Sulfosäuren der übrigen genannten Amins und Azokörper. Von besonderem Interesse sind die orange Farbstoffe, die durch Einwirkung von Pikrylchlorid oder Chlorbinitrobenzol auf Aechtgelb (Amidoazobenzolsulfosäure) oder Diphenylaminorange (Phenylamidoazobenzolsulfosäure) entstehen.

Julius Brönnler in Frankfurt a. M. Verfahren und Apparat zum Reinigen von Anthrachinon, Alizarin und anderen Stoffen. (D. P. 21681 vom 31. März 1882.) Das mit 1–2 pCt. calcinirter Soda gemischte Rohanthrachinon kommt auf das Filter eines Extractionsapparats, dessen Deckel gut gekühlt wird, und der unten mit einem Dampfmantel umgeben ist. In den Kessel kommt nur gerade so viel Lösungsmittel, dass in der Hitze alle auf dem Filter befindlichen löslichen Stoffe gelöst werden, dass das schwer lösliche Anthrachinon aber beim Erkalten der abgelassenen Flüssigkeit auskrystallisirt.

J. P. Battershall in Newyork. Fabrikation von Glycerin aus Seifenlaugen. (Engl. P. 1728 vom 12. April 1882.) Zunächst wird das Alkali in den Laugen mit Schwefelsäure neutralisirt. Dann wird in geeigneten Kesseln bis auf $\frac{1}{10}$ eingedampft. Wenn Fett oder Harz vorhanden ist, wird dies durch Coliren abgeschieden. Dann wird kohlenaurer Kalk zugesetzt und weiter eingedampft, bis die aus den Chloriden und Sulfaten der Alkalien, aus Calciumsulfat und -carbonat und Glycerin bestehende Masse beim Erkalten eine dickliche Consistenz annimmt. Von dieser wird in einer Centrifuge der grösste Theil der Salze ausgeschieden. Das gewonnene Glycerin, welches noch Salze aufgelöst enthält, wird dann mit Wasserdampf abdestillirt. Oder aus der abcentrifugirten Glycerinlösung werden die Salze zunächst durch Alkohol gefällt, dann folgt die Destillation.

C. M. Pielsticker in London. Destillation, Sieden und Verseifung von Fetten, Oelen u. s. w. (Engl. P. 1706 vom 10. April 1882.) Die Erfindung bezieht sich auf die continuirliche Destillation von Fetten, Oelen, Glycerin, Harzen und Kohlenwasserstoffen, indem diese Stoffe, mit Dampf gemischt, mittelst eines Injektors durch erhitzte Röhren und Retorten getrieben werden, an welche sich ein Condensator anschliesst. Ebenso soll zum Zweck der Verseifung oder Erzeugung von fetten Säuren und Glycerin ein Gemisch von Fett oder Oel mit Alkalilösung oder mit Schwefelsäure durch die auf geeignete Temperatur erhitzte Rohrschlange getrieben werden. Im letzteren Falle werden die Fette vor ihrer Injection in einen Zustand der Emulsion mit soviel Alkali, als zur Seifenbildung erforderlich ist, gebracht, und an die Rohrschlange schliesst sich nicht

eine Retorte mit hin- und hergehenden Zügen, wie vorhin, sondern ein Siedekessel.

Jos. Reithoffer's Söhne in Wien. Verfahren vulcanisirten Kautschukstoffen ein sammetartiges Aussehen zu geben. (D. P. vom 23. April 1882.) Vor dem Vulkanisiren wird die Kautschukschicht mit einem Ueberzug von feiner Kartoffelstärke versehen.

E. Fremy und Vict. Urbain in Paris. Herstellung farbloser Gespinnstfasern aus Pflanzen. (D. P. vom 13. September 1882.) Durch das Verfahren soll der die Fasern färbende Pflanzenleim beseitigt werden. Zu dem Zweck können die verschiedensten Oxydationsmittel verwendet werden, ferner löst der Leim sich in Alkalien und in Alkalikarbonaten, besonders bei Anwendung von Druck. Das Verfahren soll das Rösten der Flachse ersetzen. Zur Entfernung des Leims genügt, dass die Fasern einige Minuten mit dem concentrirtem Aetznatron gekocht werden; bei Anwendung von Alkalikarbonat ist längere Zeit (4 Stunden) und Temperatur von 130° nöthig. Das Kochen mit Aetznatron ist zwar früher schon angewendet worden; um aber den Fasern eine weisse Farbe und seidenähnliche Beschaffenheit zu geben, war noch eine besondere Behandlung nöthig (z. B. mit Kohlensäure und Glycerindämpfen; Bleichen mit Hypochloriten). Hier soll das längere Kochen mit Alkalikarbonaten, denen event. noch geringe Mengen Kalk zugesetzt werden, das gleiche Resultat ergeben.

Ludwig Virneisel in Miltenberg a. M. Verfahren zur Darstellung von Stärkezuckerhydrat. (D. P. 21749 vom 16. August 1882.) Den durch Krystallisiren einer 25 bis 35grädigen Stärkezuckerlösung von einem Reinheitsquotienten von nicht unter 95 gewonnenen Krystallbrei maischt man mit Dünnsaft an, nutsch ihn ab und deckt ihn mehrmals mit farblosem kaltem Dünnsaft.

L. May in Mährisch-Ostrau. Fabrikation von Zucker. (Engl. P. 2028 vom 28. April 1882.) Das Patent beschreibt ein Verfahren, um aus Syrupen Zucker in für den Tafelgebrauch geeigneten Formen herzustellen.

Owen Bowen in London. Material zum Filtriren und Desodorisiren. (Engl. P. 2086 vom 3. Mai 1882.) Das Material, welches zum Filtriren von Abflusswässern dienen soll, wird durch Vercokung von Cannelkohle, welche mit Thon vermischt ist, erhalten.

Berichtigungen:

Jahrgang XVI, No. 1, S. 81, Z. 17 v. o. lies: »32 pCt. Azoxybenzol« statt
»32 pCt. Azobenzol«.

» » » 7, » 1099, » 4 v. o. lies: »9.2 pCt. freie Fettsäure« statt
»40 pCt. freie Fettsäure«.

Nächste Sitzung: Montag, 21. Mai 1883 im Saale der
Banakademie am Schinkelplatz.

Eingegangene Beiträge
zum
Wöhler - Denkmal.

	Mark		Mark
		Transport	549
<i>Augustin, H.</i> , Berlin	10	<i>Eltinghorst, G.</i> , Erlangen	3
<i>Baeyer, Prof. A.</i> , München	50	<i>Finzelberg, H.</i> , Berlin	10
<i>Bamberger, Dr. E.</i> , München	5	<i>Fischer, Prof. Emil</i> , Erlangen	50
<i>Bannow, Dr. A.</i> , Berlin	20	» <i>Dr. O.</i> , München	10
<i>Basler, Dr. A.</i> , München	3	<i>Fittica, Dr. F.</i> , Marburg	10
<i>Baumann, Prof. E.</i> , Berlin	10	<i>Frank, Dr. A.</i> , Charlottenburg	40
» <i>Fabrik-Inspector</i> , Oppeln	5	<i>Fresenius, Dr. H.</i> , Geh. Hofrath, Wiesbaden	5
<i>Bellenot, G.</i> , München	5	<i>Fresenius, Dr. Th. W.</i> , Wiesbaden	5
<i>Bender, Dr. G.</i> , München	3	<i>Geigy, Rud.</i> , München	10
<i>Bensan, Wilhelm</i> , München	5	<i>German, Dr. L.</i> , München	5
<i>Bernoulli, Dr.</i> , Kgl. Gewerborath, Oppeln	5	<i>Göhring, C. F.</i> , München	5
<i>Biedermann, Dr. R.</i> , Berlin	30	<i>Herzog, Direct. Dr. G.</i> , Oppeln	20
<i>Blank, Alb.</i> , Erlangen	5	<i>Hofmann, Prof. A. W.</i> , Berlin	300
<i>Bredt, Dr. Julius</i> , Honnof	10	<i>Holtz, Direct. J. F.</i> , Berlin	200
<i>Brügelmann, Dr. G.</i> , Wiesbaden	20	<i>Homolka, B.</i> , München	3
<i>Buchka, Dr.</i> , Göttingen	10	<i>Howitz, Erlangen</i>	5
<i>Burton, B. S.</i> , München	3	<i>Jannasch, Dr.</i> , Göttingen	10
<i>Byk, Dr. Heinr.</i> , Berlin	50	<i>Jourdan, Dr. F.</i> , Erlangen	5
<i>Chemiker-Verein, Akadem.</i> , Strassburg	50	<i>Juchl, G. von</i> , München	3
<i>Chemische Gesellschaft</i> , Frankfurt a. M.	100	<i>Kaeswurm</i> , München	5
<i>Cohen, T.</i> , München	5	<i>Keferstein, Carl</i> , Berlin	20
<i>Comstock, W. J.</i> , München	5	<i>Kempf, Dr. Th.</i> , Berlin	10
<i>Curtius, Dr. Th.</i> , München	10	<i>Kerl, Prof. Dr. B.</i> , Berlin	20
<i>Darmstädter, Dr. L.</i> , Berlin	100	<i>Knorr, Dr. L.</i> , Erlangen	5
<i>Dechend, Dr. F. von</i> , Berlin	20	<i>Koch, Direct. R.</i> , Berlin	20
<i>Doebner, Dr. O.</i> , Berlin	10		
Latus	549	Latus	1328

	Mark		Mark
Transport	1328	Transport	2537
<i>Koenigs, Dr. W., München</i>	20	<i>Practicanten der pharmaceut. Abtheil., Göttingen</i>	7
<i>Kortzer, Direct. C., Kgl. Neudorf . .</i>	10	<i>Prausnitz, Dr. G., München</i>	5
<i>Kraemer, Dr. G., Berlin</i>	20	<i>Reese, Aug., Erlangen</i>	5
<i>Kunheim, Dr. H., Berlin</i>	300	<i>Reisenegger, H., Erlangen</i>	3
<i>Kuzel, Hans, Erlangen</i>	3	<i>Richter, Prof. von, Erlangen</i>	5
<i>Lachmann, Erlangen</i>	15	<i>Rütgers, Julius, Berlin</i>	300
<i>Lev, H. van, München</i>	3	<i>Salkowsky, E., Prof., Berlin</i>	10
<i>Lazarus, M. J., München</i>	5	<i>Sauger, Ch., München</i>	5
<i>Liebermann, Prof. C., Berlin</i>	100	<i>Scheibler, Prof. C., Berlin</i>	300
<i>Lämpricht, Prof., Greifswald</i>	20	<i>Schering, Comm.-Rath, Charlottenburg</i>	50
<i>Mähly, J., München</i>	3	<i>Schiff, Prof. Hugo, Florenz</i>	20
<i>Marggraf, A., Berlin</i>	20	<i>Schmidt, Prof., Dorpat</i>	20
<i>Martius, C. A., Berlin</i>	300	<i>Schwanert, Prof., Greifswald</i>	20
<i>Meyer, Prof. Rich., Chur</i>	10	<i>Seelig, E., München</i>	5
<i>Müller, Dr. D., Berlin</i>	20	<i>Smithells, A., München</i>	5
» <i>Dr. Hugo, London</i>	200	<i>Tiemann, Prof. F., Berlin</i>	30
<i>Mulder, E., Utrecht</i>	20	<i>Welsh, Wilhelm, München</i>	5
<i>Oehler, K., Offenbach</i>	100	<i>Weyl, Dr. W., Berlin</i>	10
<i>Pechmann, Dr., Frh. von, München</i>	5	<i>Wteugel, Dr. S., München</i>	5
<i>Perkin, Dr. W. H., München</i>	5	<i>Wichelhaus, Prof. H., Berlin</i>	100
<i>Pfordten, Frh. von der, München . .</i>	5	<i>Willkins, Ross, München</i>	5
<i>Pharmaceuten-Verein, Academischer, Greifswald</i>	5	<i>Wittmack, C. A., München</i>	5
<i>Pinner, Prof. A., Berlin</i>	10	<i>Ziegler, Henri, Erlangen</i>	5
<i>Polstorff, Dr., Göttingen</i>	10	<i>Zimmermann, Dr., München</i>	5
Latus	2537	Summa	3467

Beiträge, über deren Verwendung der Vorstand nicht verfehlen wird seiner Zeit öffentliche Rechenschaft abzulegen, werden entgegen-
genommen:

in Berlin bei dem Schatzmeister der Gesellschaft Hrn. J. F.
Holtz, 11 u. 12 Fennstrasse N;

in Göttingen bei dem Univ.-Secretär und Quästor Hrn. Dr. Pauer,
1 Hainholzweg.

Beiträge zum Wähler-Denkmal.

Name	Adresse	Beiträge

Sitzung vom 21. Mai 1883.

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

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zum ausserordentlichen Mitgliede wird proclamirt Herr:

Peter Meyer, stud. chem., Berlin.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Johann Martin Lovén,)
Ph. Dr.,) Lund (durch C. W. Blom-
Krist. Oscar Mats) strand und Peter Claësson);
Weibull, Ph. Dr.,)
Dr. G. von Knorre, Elisabethufer 52, Berlin (durch Fr.
Rüdorff und J. Philipp);
Director Otto Schötensack, Ludwigshafen a./Rh. (durch
P. W. Hofmann und P. Koppe);
Dr. Alexander Herzfeld,) Halle a./S. (durch J. Vol-
Bernhard Priëbs,) hard und Ernst Schmidt);
E. Odernheimer, chem. Laborat., Zürich (durch V. Meyer
und F. P. Treadwell);
G. Arth, Assistent am chem. Laborat., Aachen (durch A.
Haller und A. W. Hofmann);
Dr. O. Mühlhäuser, Griesheim b. Frankfurt a./M. (durch
C. Hell und Ferd. Tiemann);
Dr. C. Schmitt,) Chem. Institut von Dr. Conrad
Dr. M. Dittmar,) Schmitt, Wiesbaden (durch E. Oster-
mayer und E. Baumann);
Emil Goldschmidt, Broglieplatz 3,)
Adolf Friedolsheim, Seelosgasse 4,) Strassburg i./E.
Franz Feist, Broglieplatz 3,) (durch Siegmund
Karl König, Grosse Bermgasse 3,) Levy und Léon
Ludwig Liebmann, Broglieplatz 3,) Woringen);

Luckenbach, Apotheker, Berlin (durch Ferd. Tiemann und A. Pinner);

Fräulein Olga Dawidowa, Wass. Ostrow. 13. lin. No. 36. Qu. 3, St. Petersburg (durch Ferd. Tiemann und J. W. Bogomolez).

Das Bureau legt einige von den Herren Schleicher und Schüll aus Düren (Rheinpreussen) eingesandte Proben von Filtrirpapier vor.

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

85. Naturen 1883, No. 4.
 897. Foullon, Heinrich Baron von. Ueber Verwitterungsprodukte des Uranpecherzes und über Trennung von Uran und Kalk. Ueber kry-
 stallisirtes Kupfer von Schneeberg in Sachsen. Sep.-Abdr. Wien 1883.
 1431. Reverdin, Fréd. Sur la résorcine médicale et la phénorésorcine.
 Sep.-Abdr.
 1432. Wagner, Julius Eugen. Ueber die Zähigkeit von Salzlösungen.
 Inaug.-Diss. Leipzig 1883.
 1433. Mylius, Franz. Beitrag zur Kenntniss organischer Thiobasen. Inaug.-
 Diss. Berlin 1883.
 1434. Mitteis, Emil. Beiträge zur Kenntniss der Bromparacymolsulfosäure.
 Inaug.-Diss. Freiburg i./B. 1883.

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

Mittheilungen.

240. U. K. Dutt: Ueber α -Naphtonitrilsulfonsäure.
 (Eingegangen am 7. Mai.)

Ich habe eine Naphtonitrilsulfonsäure nach folgender Methode erhalten. Es war mein Wunsch, Naphtalin- α -dicarbonsäure zu erlangen. Zu diesem Zwecke wurden ca. 400 g Naphtalinsulfonsäure durch Eintropfen der Molekulargewichte der Chlorsulfonsäure SO_3HCl und einer concentrirten Lösung von Naphtalin in Schwefelkohlenstoff be-
 reitet. Durch Verdampfen des Schwefelkohlenstoffs wurde eine Masse von glänzenden, blättrigen Krystallen erhalten. Die Säure wurde dann in Wasser aufgelöst, abfiltrirt von einem geringen unlösbaren

Salz von unzersetztem Naphthalin und dann mit K_2CO_3 neutralisirt. Gleiche Mengen von gepulvertem, trockenen Blutlaugensalze und von diesem Kalisalz werden in eisernen Retorten destillirt (nach Hausmann, diese Berichte IX, 1574). Das auf diese Weise erhaltene gelbe Oel erhärtete in 2 oder 3 Tagen, und wurde angetrocknet und verdunstet; der feste Kuchen löste sich in dünnem Petroleum zu einer gelblichen Flüssigkeit mit einer sehr starken grünlichen Fluorescenz auf. Diese grüne Fluorescenz ist sehr charakteristisch für die α -Nitrile. Aus dieser Lösung werden gelbliche, nadelförmige, bei 36° schmelzende Krystalle erhalten.

25 g dieser Krystalle werden in ein wenig Schwefelkohlenstoff gelöst und mit etwa 20 g von SO_3HCl tropfenweise versetzt. Der Schwefelkohlenstoff und das entwickelte Chlorwasserstoffgas werden im Wasserbade verdampft. Der Satz wurde mit Wasser behandelt, in welchem ein grosser Theil sich auflöste, und abfiltrirt. Die Hälfte des Filtrates wurde concentrirt und dann 24 Stunden stehen gelassen. Man erhält auf diese Weise eine reichliche Menge von Krystallen. Diese wurden häufig mit Wasser gewaschen, bis sie beinahe farblos wurden und dann für künftige Prüfungen aufbewahrt. Die andere Hälfte wurde genau mit BaH_2O_2 neutralisirt. Ein glänzender röthlicher Niederschlag wurde erhalten und abfiltrirt. Durch dieses Filtrat wurde Kohlensäure geleitet, um den Ueberschuss von Baryum niederzuschlagen. Die verdünnte Lösung wurde dann auf einem Wasserbad concentrirt. Nach einer halben Stunde erhielt man eine Quantität Krystalle, es wurde abermals concentrirt und 24 Stunden stehen gelassen, worauf noch mehr zum Vorschein kamen. Die Krystalle wurden in Wasser aufgelöst und die Lösung wieder auskrystallisirt. Nach vier- oder fünfmaligem Umkrystallisiren erhielt man die Krystalle in farblosen, dünnen Tafeln.

0.4202 g der Salze gaben 0.1648 g von $BaSO_4$. Procent von Baryum in den Salzen:

Berechnet	Gefunden
für $(C_{10}H_8 \cdot CN \cdot SO_3)_2Ba$	
22.8	23.0 pCt.

Aus der grossen Geneigtheit der SO_3HCl , auf organische Stoffe unter Erzeugung von alphacarbonsauren Verbindungen einzuwirken, dürfte man schliessen, dass es eine α -Verbindung von Naphtonitrilsulfonsäure ist; indessen die Untersuchung dieser Sache behalte ich mir für eine zukünftige Mittheilung vor.

241. A. Martini und A. Weber: Ueber Kieselsäureester der Phenole.

(Eingegangen am 13. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Derartige Ester scheinen noch nicht bekannt zu sein. Ihre Darstellung gelingt indessen leicht.

Siliciumtetrachlorid reagirt beim Erhitzen mit überschüssigen Phenolen, wenigstens so weit bisherige Erfahrung lehrt, in durchgreifender Weise unter Bildung von Estern der vierbasischen Kieselsäure.

Dargestellt worden sind das Tetraphenylsilicat, $\text{Si}(\text{OC}_6\text{H}_5)_4$, und Tetra-*p*-kresylsilicat, $\text{Si}(\text{OC}_7\text{H}_7)_4$. Beide Körper destilliren bei hoher Temperatur unzersetzt über. Die Phenylverbindung bildet ein farbloses, nach dem Erkalten syrupöses Liquidum, welches nur ganz langsam krystallinisch erstarrt, der Parakresyläther dagegen ist von vornherein fest und kann sehr schön krystallisirt erhalten werden.

Wir beabsichtigen die Silicate der wichtigsten Phenole zu untersuchen und machen diese Mittheilung, um ungestört weiter arbeiten zu können.

Zürich, Laboratorium des Hrn. Prof. V. Merz.

242. Paul Spindler: Der Nitrirungsprocess der Benzolderivate.¹⁾

(Eingegangen am 13. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Waren bislang nur umkehrbare Prozesse auf ihre Abhängigkeit von dem Guldberg-Waage'schen Gesetze der Massenwirkung²⁾ untersucht worden, und hatten dieselben ziemlich allgemein sich als beherrscht von diesem Gesetze erwiesen, so war es interessant, den Verlauf eines Processes zu verfolgen, welcher als nicht umkehrbar mit Recht angesehen wird. Ich wählte dazu, auf Veranlassung von Prof. Lothar Meyer, den »Nitrirungsprocess der Benzolderivate«, dessen Untersuchung auch insofern wichtig erschien, als man damit der Beantwortung der für die Praxis bedeutungsvollen Fragen näher

¹⁾ Inaugural-Dissertation, Tübingen 1883; s. a. diese Berichte XV, 1978.

²⁾ »Études sur les affinités chimiques.« Universitätsprogramm, Christiania, 1. Semester 1867.

treten musste: 1) Erreicht man beim Nitriren mit verdünnterer Salpetersäure nach genügend langer Zeit denselben Erfolg wie mit stärkerer binnen einer kurzen Frist? 2) Wie lässt es sich erklären, dass nur innerhalb gewisser Grenzen in der Concentration der Säure das Resultat ein gleiches ist, natürlich nach verschiedenen langen Zeiträumen? 3) Welche Concentration der anzuwendenden Säure ist die zweckmässigste?

Die folgenden Untersuchungen wurden von vier Gesichtspunkten aus angestellt: Feststellung

1. des Verhältnisses der in gleichen Zeiten durch verschieden concentrirte Säuren (wechselnde aktive Massen) gebildeten Mengen Nitroproduktes,
2. des Grades der Verdünnung von Salpetersäure, bis zu welchem man herabsteigen darf, um nach gewisser Zeit noch nachweisbare Mengen Nitroproduktes zu erhalten,
3. des Einflusses der Zeit,
4. der Temperatur auf den Process.

Zum Studium des Processes wurden nitriert: Benzol, Methylbenzol, Chlorbenzol, Brombenzol, *o*-, *m*-, *p*-Benzonitrilid. Es sollen hier nur die wichtigsten mit Benzol angestellten Versuche Berücksichtigung finden; das Nitriren der übrigen Körper ergab analoge Resultate.

Was das beim Nitriren und Analysiren angewandte Verfahren betrifft, so wurde Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.527 (entsprechend 98.98 pCt. HNO_3 + 1.02 pCt. H_2O) und solche vom specifischen Gewicht 1.500 (entsprechend 91.25 pCt. HNO_3 + 8.75 pCt. H_2O), sowie Verdünnungen der letzteren mit gemessenen Wassermengen angewandt. In allen Versuchen geschah das Eintragen des Benzols in die Säure stets unter starker Abkühlung mittelst Eis. Bei sämtlichen Nitriren wurde ein Ueberschuss von Salpetersäure, etwa das 4- bis 6-fache der zur Ueberführung in Mononitrobenzol nöthigen Menge angewandt, damit nicht durch das entstehende Wasser ein zu grosser Unterschied in der Concentration eintrete.

Die Zeit der Einwirkung von Salpetersäure auf Benzol bei Zimmertemperatur betrug 1, 10 oder 150 Tage; ausserdem wurden noch Versuche angestellt bei erhöhter Temperatur, indem Benzol mit Salpetersäure 10, beziehentlich 30 oder 120 Stunden im Wasserbade erhitzt wurde. Sämtliche Einwirkungen erfolgten im geschlossenen Rohre. Nach Ablauf der betreffenden Fristen wurden die verschiedenen Rohre geöffnet (beim Aufblasen der Capillare zeigte sich in allen ein mässiger Druck), deren Inhalt zu viel Wasser gefügt, das Volum des abgeschiedenen Oels so genau als möglich bestimmt, letzteres sodann mit Chlorcalcium getrocknet, und ein aliquoter Theil analysirt zur Ermittlung des

Gehaltes an NO_2 und damit der Grad der stattgehabten Nitrierung. Die Analysen wurden nach einer von Limpricht angegebenen Methode¹⁾ ausgeführt, wonach zu der abgewogenen Menge eines Nitro-körpers ein bestimmtes Volum einer salzsauren Lösung von Zinnchlorür deren reducirender Werth ermittelt ist, gefügt wird. Nachdem der betreffende Nitrokörper in den entsprechenden Amidokörper übergeführt ist, wird die unverbrauchte Menge Zinnchlorür durch Titration mittelst $\frac{1}{10}$ Normal-Jodlösung oder Chamäleonlösung bestimmt, aus derselben die verbrauchte und die dieser entsprechende Menge des reducirten Nitrokörpers berechnet.

Die erhaltenen Zahlen sind aus folgenden Tabellen ersichtlich, deren Angaben aus den Ueberschriften leicht verständlich sein werden. Spalte IX gibt an, wieviel Nitrogruppen NO_2 von 100 Mol. Gew. Benzol aufgenommen wurden.

A. Nitrierungen in der Kälte.

1. 1tägige Einwirkung der Säure auf Benzol.

I. Säure ccm	II. spec. Gewicht	III. Wasser ccm	IV. Benzol ccm	V. Nitrobenzol, beziehentlich Gemisch aus Benzol und Nitrobenzol nach der Nitrierung ccm	VI. ange- wandte Menge Substanz g	VII. gefundene Menge NO_2 g	VIII. gefundene Menge NO_2 in Procenten pCt.	IX. von 100 Molekular- Gewichten C_6H_6 sind aufgenom- men an NO_2
10	1.527	0	5	—	0.2649	0.1035	39.07	107.13
10	1.500	0	5	5.28	0.3372	0.1207	35.79	93.29
10	"	1	5	5.45	0.3156	0.1124	35.61	92.57
10	"	2	5	5.58	0.3712	0.1306	35.17	90.83
10	"	3	5	5.31	0.2531	0.0825	32.59	81.41
10	"	4	5	5.06	0.2010	0.0580	28.99	68.41
10	"	5	5	4.89	0.3169	0.0659	20.78	44.18
10	"	6	5	4.47	0.2017	0.0166	8.25	15.22
10	"	7	5	4.47	0.2412	0.0070	2.89	5.04
10	"	8	5	4.49	0.2272	0.0019	0.84	1.43
10	"	9	5	4.57	0.2752	0.0000	0.00	0.00
10	"	10	5	4.73	0.1958	0.0010	0.51	0.87
10	"	20	5	4.58	0.1936	0.0008	0.39	0.66

¹⁾ Diese Berichte XI, 35.

2. 10 tägige Einwirkung der Säure auf Benzol.

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
Säure	spec. Gewicht	Wasser	Benzol	Nitrobenzol, beziehentlich Gemisch aus Benzol und Nitrobenzol nach der Nitrierung	angewandte Menge Substanz	gefundene Menge NO ₂	gefundene Menge NO ₂ in Procenten	von 100 Molekulargewichten C ₆ H ₆ sind aufgenommen an NO ₂
ccm		ccm	ccm	ccm	g	g	pCt.	
10	1.527	0	5	—	0.2219	0.0872	39.31	108.03
10	1.500	0	5	5.45	0.3521	0.1250	35.49	93.37
10	»	1	5	5.51	0.3408	0.1230	36.13	96.01
10	»	2	5	5.45	0.2323	0.0851	36.66	92.57
10	»	3	5	5.51	0.3565	0.1260	35.61	90.99
10	»	4	5	5.48	0.2850	0.1003	35.21	82.89
10	»	5	5	5.43	0.2196	0.0727	33.09	68.41
10	»	6	5	5.22	0.3056	0.0886	28.99	39.05
10	»	7	5	4.93	0.2520	0.0474	18.81	33.40
10	»	8	5	4.67	0.2359	0.0320	13.58	7.79
10	»	9	5	4.80	0.2960	0.0130	4.40	2.89
10	»	10	5	4.70	0.3372	0.0057	1.68	0.77
10	»	10	5	—	0.2838	0.0019	0.67	
10	»	10	5	—	0.2523	0.0011	0.45	

3. 150 tägige Einwirkung der Säure auf Benzol.

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
Säure	spec. Gewicht	Wasser	Benzol	Nitrobenzol, beziehentlich Gemisch aus Benzol und Nitrobenzol nach der Nitrierung	angewandte Menge Substanz	gefundene Menge NO ₂	gefundene Menge NO ₂ in Procenten	von 100 Molekulargewichten C ₆ H ₆ sind aufgenommen an NO ₂
ccm		ccm	ccm	ccm	g	g	pCt.	
10	1.522	0	5	—	—	—	—	—
10	1.500	0	5	5.51	0.2856	0.1025	35.88	93.37
10	»	1	5	5.62	0.2048	0.0757	36.94	97.99
10	»	2	5	5.51	0.2573	0.0937	36.41	95.80
10	»	3	5	5.56	0.2768	0.0997	36.03	94.26
10	»	4	5	5.56	0.2475	0.0901	36.89	94.87
10	»	5	5	5.51	0.2523	0.0908	35.97	91.62
10	»	6	5	5.37	0.2406	0.0851	35.37	74.61
10	»	7	5	5.37	0.2096	0.0645	30.78	57.74
10	»	8	5	5.45	0.2405	0.0616	25.56	31.25
10	»	9	5	4.97	0.2401	0.0383	15.94	15.36
10	»	10	5	4.78	0.2416	0.0163	6.73	5.51
10	»	15	5	4.56	0.1582	0.0050	3.15	1.35
10	»	20	5	4.79	0.1929	0.0015	0.79	0.24
10	»	20	5	4.61	0.2138	0.0003	0.14	

B. Nitirungen in der Wärme.

1. 10stündige Einwirkung der Säure auf Benzol.

I. Säure ccm	II. spec. Gewicht	III. Wasser ccm	IV. Benzol ccm	V. angewandte Menge Substanz g	VI. gefundene Menge NO ₂ g	VII. gefundene Menge NO ₂ in Procenten pct.
10	1.500	0	5	0.3433	0.1230	35.82
10	»	5	5	0.2178	0.0799	36.68
10	»	10	5	0.1843	0.0485	26.33
10	»	20	5	0.1780	0.0027	1.51

2. 30stündige Einwirkung der Säure auf Benzol.

I. Säure ccm	II. spec. Gewicht	III. Wasser ccm	IV. Benzol ccm	V. angewandte Menge Substanz g	VI. gefundene Menge NO ₂ g	VII. gefundene Menge NO ₂ in Procenten pct.
10	1.500	0	5	0.2708	0.1016	37.54
10	»	10	5	0.2473	0.0747	30.22
10	»	20	5	0.1736	0.0095	5.48
10	»	30	5	0.1723	0.0032	1.78

3. 120stündige Einwirkung der Säure auf Benzol.

I. Säure ccm	II. spec. Gewicht	III. Wasser ccm	IV. Benzol ccm	V. angewandte Menge Substanz g	VI. gefundene Menge NO ₂ g	VII. gefundene Menge NO ₂ in Procenten pct.
10	1.500	50	5	0.1961	0.0000	0.00
10	»	100	5	0.2225	0.0000	0.00

Construirt man vermittelst der Zahlenwerthe, welche in der letzten Spalte der drei ersten Tabellen gegeben sind, eine Reihe von Kurven, indem man dieselben als Ordinaten, und als Abscissen die Volume Wasser aufträgt, welche 10 Volumen Salpetersäure verdünnen, so zeigt sich ein deutlicher Parallelismus zwischen denjenigen Kurven, welche dem nämlichen Körper (in unserem speciellen Falle dem Benzol) angehören und verschiedenen Zeiten der Einwirkung entsprechen. Es besagt dieser Parallelismus, dass man mit einer verdünnteren Säure nach längerer Zeit denselben Effekt erzielt, wie mit einer concentrir-

teren bereits in kurzer. Hiernach scheint die Möglichkeit vorzuliegen, dass man selbst mit einer stark verdünnten Salpetersäure nach genügend langer Zeit einen Nitrokörper erhält. Die beiden letzten Versuche scheinen indess zu zeigen, dass eine Grenze existirt, jenseits welcher so gut wie keine Nitrirung mehr stattfindet, da selbst nach 120 Stunden im Wasserbade bei circa 100° keine Nitrirung mehr beobachtet werden konnte.

Es fragt sich, durch welche Ursache der Eintritt der Nitrirung bei allzugrosser Verdünnung verhindert wird. Dass nicht das Wasser durch Zersetzung des Nitrobenzols die Wirkung der Säure aufhebt, kann man aus Zersetzungsversuchen ersehen, welche mit reinem Nitrobenzol (Siedepunkt 203—204° bei 728.05 mm) und dem doppelten Volum Wasser angestellt wurden. Dieselben ergaben alle ein negatives Resultat; weder nach 720stündigem Erhitzen auf circa 100°, noch nach 25stündigem auf 125°, noch nach 6- bis 7stündigem auf 200°, zeigte sich auch nur eine Spur von saurer Reaktion des Wassers.

Indem somit die Möglichkeit ausgeschlossen ist, dass sich bei dem Nitrirungsprocess nach gewisser Zeit ein Gleichgewichtszustand herstelle, in dem in der Zeiteinheit gleichviel des betreffenden Nitrokörpers gebildet und durch Wasser wieder zersetzt würde, fällt eine der Hauptbedingungen weg, welche die anderen dem Guldberg-Waage'schen Gesetze der Massenwirkung folgenden Prozesse erfüllen. Wie die Existenz der ermittelten Grenze zu erklären, bleibt vor der Hand eine offene Frage; vielleicht ist für die Nitrirung die Löslichkeit von Benzol in der Salpetersäure eine unerlässliche Bedingung, welche bei allzugrosser Verdünnung nicht erfüllt wird; vielleicht auch bildet das Wasser, wenn es in grossem Ueberschusse angewandt wird, eine stabile Verbindung mit der Salpetersäure, welche das Benzol nicht zu zerlegen vermag, während bei weniger Wasser ein Theil der Verbindung dissociirt ist zu Wasser und nitrirend wirkender Säure. Wie man sich auch die Sache denken möge, auffallend bleibt zunächst noch sehr, dass die Masse, das ist die Concentration der Säure, auf die Nitrirung in ganz ähnlicher Form einwirkt, wie auf umkehrbare Prozesse; dass aber die Erklärung ihres Einflusses durch die der Theorie von Guldberg und Waage zu Grunde liegende Annahme zweier gleichzeitig stattfindender, einander entgegengesetzter Umsetzungen nicht zulässig ist.

243. Edv. Hjelt: Ueber Dicarboacprolactonsäure.

(Eingegangen am 19. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wenn Allyläthylen-tricarbon-säure¹⁾ in rauchender Bromwasserstoff-säure gelöst wird, und die Lösung in einem flachen Uhr-gläse über Kalihydrat gestellt wird, scheiden sich binnen Kurzem Krystalle ab, welche, aus Wasser oder Aether umkrystallisirt, bromfrei sind. Die so erhaltene Verbindung ist isomer mit der Allyläthylen-tricarbon-säure.

	Ber. f. $C_8H_{10}O_6$	Gefunden	
C	47.54	47.23	47.1 pCt.
H	4.95	5.74	5.3 »

Die neue Säure schmilzt bei 152—153°. Sie wird aus Wasser in gut ausgebildeten Krystallen erhalten, welche rhombische Schwefel-pyramiden gleichen, aber, wie eine mikroskopische Untersuchung von Prof. Wiik zeigt, triklinisch sind. Die Krystalle lösen sich schwer in Aether, leichter in Wasser. Die Säure ist zweibasisch und muss deswegen als die der Allyläthylen-tricarbon-säure entsprechende Lacton-säure, Dicarboacprolactonsäure, betrachtet werden.

Das Baryumsalz wurde durch Neutralisation einer warmen, wässrigen Lösung der Säure mit Baryumcarbonat und Verdunsten der Lösung, als ein weisses, amorphes, in Wasser leicht lösliches Pulver erhalten.

	Ber. f. $C_8H_8O_6Ba$	Gefunden
Ba	40.65	40.97 pCt.

Das Silbersalz, durch Fällen einer mit Ammoniak erwärmten Lösung der Säure mit Silbernitrat dargestellt, ist pulverförmig. Ein Niederschlag entsteht erst, wenn ein Ueberschuss des Fällungsmittels zugesetzt ist.

	Ber. f. $C_8H_8O_6Ag_2$	Gefunden
Ag	51.92	51.08 pCt.

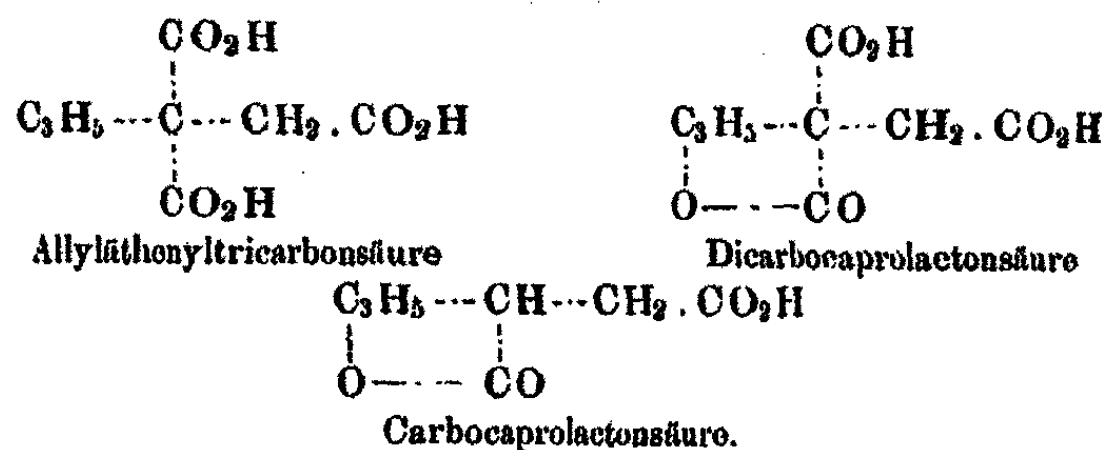
Das Baryumsalz der Oxysäure entsteht, wenn man die Säure mit Barythydrat kocht. Es ist schwerlöslich. Die Säure löst sich in Barytwasser klar auf, beim Kochen fällt aber das Oxysalz flockig aus. Das Salz habe ich indessen nicht ganz rein erhalten.

Wenn man die ammoniakalische Lösung der Säure mit Chlorbaryum versetzt, entsteht kein Niederschlag. (Die isomere dreibasische Säure giebt hierbei ein unlösliches, dickes Baryumsalz.) Wenn die Lösung aber zum Sieden erhitzt wird, entsteht nach und nach eine geringe Menge des Oxysalzes. Das ganze Verhalten der Säure zeigt, dass die Lactonbindung in ihr ziemlich beständig ist.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 333.

Wenn die Lactonsäure zum Schmelzen erhitzt wird, gibt sie Kohlensäure ab, und geht in Carbocaprolactonsäure¹⁾ über. Der Schmelzrückstand bleibt erst flüssig, aber nach Zusatz von einem Krystall der letzterwähnten Säure erstarrt die Masse sofort.

Das Verhältniss zwischen Allyläthylnyltricarbonsäure, Dicarbo-
caprolactonsäure und Carbocaprolactonsäure wird durch folgende For-
meln versinnlicht:



Was die Dicarbo-
caprolactonsäure anbetrifft, so ist zu bemerken, dass hier zwei Wasserstoffatome in dem Lactonring ersetzt sind, das eine durch CO₂H, das andere durch CH₂.CO₂H. Sie dürfte das erste Beispiel einer zweibasischen Lactonsäure sein.

Aus dieser Untersuchung geht hervor, dass, wie auch zu erwarten war, die Allyläthylnyltricarbonsäure sich in Bezug auf Lactonbildung ganz analog der anderen von mir untersuchten α-allylsubstituirten Säuren verhält.

Helsingfors, Universitätslaboratorium.

244. Ad. Lieben und L. Haitinger: Untersuchungen über Chelidonsäure.

(Eingegangen am 21. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die im Jahre 1838 von Probst entdeckte Chelidonsäure ist ihrer chemischen Constitution nach auch heute noch so gut wie unbekannt, und es ist bisher nicht gelungen, Beziehungen zwischen ihr und anderen bekannten Körpern festzustellen.

Mit einer umfassenden Untersuchung über diese Säure beschäftigt, deren vollständige Durchführung noch längere Zeit in Anspruch nehmen dürfte, wollen wir einige der bisher von uns erhaltenen Resultate vorläufig mittheilen, um uns ungestörtes Fortarbeiten auf diesem Gebiete zu sichern.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 333.

Lerch, der 1846 zuerst die Zusammensetzung der Chelidonsäure ermittelt und ihre Salze ausführlich untersucht hat, betrachtet sie als dreibasische Säure. Lietzenmayer dagegen hält es für wahrscheinlicher, dass sie eine zweibasische Säure sei und fasst die metallreicheren Salze, deren Darstellung ihm gelungen ist, als basische Verbindungen auf.

Unsere Versuche haben uns zu der Meinung geführt, dass die Chelidonsäure zweibasisch ist und dass die neutralen dreibasischen Salze Lerch's oder die basischen Salze Lietzenmayer's überhaupt gar nicht mehr der Chelidonsäure, sondern einer neuen Säure entsprechen, die unter Aufnahme der Elemente des Wassers aus der Chelidonsäure hervorgeht und die besondere von denen der Chelidonsäure verschiedene Reaktionen zeigt. Die neue Säure entsteht, wenn man Chelidonsäure oder ihre Salze mit Alkalien oder Erdalkalien bis zu stark basischer Reaktion versetzt, wobei Gelbfärbung eintritt. Säuert man dann mit Essigsäure an, so giebt die saure gelbe Lösung mit Blei- und Silbersalzen gelbe Niederschläge (während Chelidonsäure weisse liefert) und mit Eisenchlorid eine gelbrothe Färbung (Chelidonsäure giebt nur nach sehr langem Stehen eine braune Färbung). Der aus der essigsäuren Lösung gefällte gelbe Bleiniederschlag entspricht der Formel $Pb_2C_7H_2O_7 + H_2O$ und lässt auf die Existenz einer vierbasischen Säure (die jedoch wahrscheinlich nur zwei Carboxylgruppen enthält) schliessen, welche unter dem Einfluss kräftiger Basen in der Kälte aus der zweibasischen Chelidonsäure entstanden ist. Wenn man eine alkalische Chelidonsäurelösung mit Schwefelsäure übersättigt und dann mit Aether ausschüttelt, so kann man die freie Säure selbst erhalten, welche noch die oben angegebenen, von der Chelidonsäure verschiedenen Reaktionen zeigt, sich aber ausnehmend leicht wieder in Chelidonsäure zurückverwandelt.

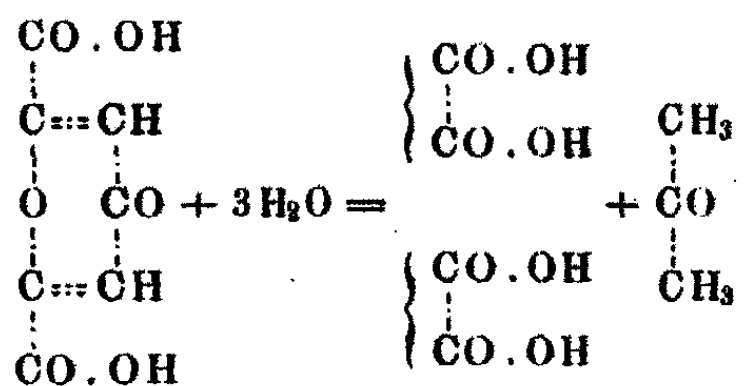
Folgender Versuch ist geeignet, die Constitution der Chelidonsäure wesentlich aufzuklären.

Lässt man freie Alkalien oder alkalische Erden statt in der Kälte vielmehr bei Siedehitze auf Chelidonsäure einwirken, so entsteht nicht nur Oxalsäure, wie bereits bekannt, sondern ausserdem auch Aceton¹⁾, das wir mit vollständiger Sicherheit nachgewiesen haben. Durch sorgfältiges qualitatives und quantitatives Studium dieser Reaction haben wir gefunden, dass gar kein anderes Produkt dabei gebildet wird und dass die Chelidonsäure beim Kochen mit Kalk ganz glatt im Sinne der Gleichung zerfällt:



¹⁾ Nach einer mündlichen Mittheilung von Lerch hat auch er bei der Zersetzung der Chelidonsäure durch kochende Alkalien stets einen eigenthümlichen Geruch beobachtet, der einigermaassen an Aceton erinnerte.

Daraus lässt sich schliessen, dass im Molekül der Chelidonsäure, 3 C so gestellt sind, dass sie, wenn die Elemente des Wassers aufgenommen werden, sich leicht als Aceton abspalten, während die 2 C, die zunächst an die zwei Carboxyle gebunden sind, fähig sein müssen bei derselben Reaktion Carboxylgruppen zu bilden. Diesen Bedingungen, sowie auch den sonst bisher von uns studirten Reaktionen entspricht die in der folgenden Gleichung gebrauchte rationelle Formel für Chelidonsäure:

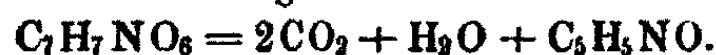


Mit Zink und Essigsäure behandelt, liefert die Chelidonsäure eine krystallinische Säure, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_5$, als Reduktionsprodukt, die bei circa 140° schmilzt und gut krystallisierende Salze giebt. Die Reduktion ist von einer, übrigens nur geringfügigen, Kohlensäureentwicklung begleitet.

Ein interessantes Derivat der Chelidonsäure ist die von Lietzenmayer beschriebene, durch Einwirkung von Ammoniak auf Chelidonsäure entstehende Verbindung $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_6$. Nach unseren Versuchen halten wir es für wahrscheinlich, dass darin der Stickstoff weder als Amido- noch als Imidogruppe, sondern vielmehr mit allen drei Valenzen an drei verschiedene Kohlenstoffatome gebunden enthalten ist.

Durch Kochen mit Alkalien oder Erhitzen mit Wasser auf 150° wird die Ammonchelidonsäure, wie wir sie vorläufig nennen wollen, nicht oder kaum angegriffen; durch Erhitzen mit Wasser auf 195° wird nicht etwa Ammoniak, wohl aber Kohlensäure abgespalten und ein neutrales, in Wasser sehr leicht lösliches Zersetzungsprodukt erhalten.

Derselbe Körper, der aus Wasser in schönen, wasserhaltigen, leicht verwitternden Krystallen anschiesst, kann auch durch Erhitzen der trockenen Ammonchelidonsäure gewonnen werden, die dabei quantitativ im Sinne der Gleichung zerfällt:



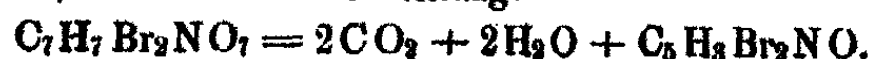
Die so auf zweierlei Wegen erhaltene Verbindung $\text{C}_5\text{H}_5\text{NO}$ ist, obwohl neutral, gleichwohl fähig, sich mit Salzsäure zu verbinden und auch ein Chloroplatinat zu liefern. Wir glauben sie als Oxypyridin betrachten zu dürfen und haben experimentell ihre Beziehung zum Pyridin in der Weise festgestellt, dass wir sie gemengt mit Zinkstaub

der trockenen Destillation unterworfen. Dadurch wird in der That Pyridin erhalten.

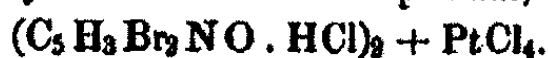
Wie vorauszusehen war, liefert auch die Ammonchelidonsäure selbst direkt Pyridin, wenn sie mit Zinkstaub gemengt der trockenen Destillation unterworfen wird. Darauf gestützt, kann diese Säure als eine Oxypyridindicarbonsäure (vielleicht noch chemisch gebundenes Wasser enthaltend) aufgefasst werden.

Die Reihe von Reaktionen, durch die wir hier zum Pyridin gelangt sind, ist vielleicht geeignet, einen Beitrag zur Kenntniss der Constitution dieses Körpers zu liefern, denn sie giebt der Vermuthung Raum, dass im Oxypyridin und im Pyridin der Stickstoff an drei verschiedene Kohlenstoffatome gebunden ist, während nach der heute geltenden Annahme der Stickstoff im Pyridin mit seinen drei Valenzen nur an zwei Kohlenstoffatome geknüpft ist.

Behandelt man die zweibasische Ammonchelidonsäure mit Brom bei Gegenwart von Wasser, so wird unter reichlicher Bildung von Bromwasserstoff eine dreibasische (doch wohl nur zwei Carboxyle enthaltende) krystallinische Säure, $C_7H_7Br_2NO_7$, gewonnen, die namentlich durch eine Purpurfärbung, die sie mit Eisenchlorid giebt, ausgezeichnet ist. Beim Erhitzen zerfällt sie, ähnlich wie die Ammonchelidonsäure, im Sinne der Gleichung:



Die so gewonnene Verbindung, $C_5H_5Br_2NO$, die wir als Dibromoxyppyridin betrachten, kann auch aus Oxypyridin erhalten werden, indem man in die wässrige Lösung Brom oder Bromwasser einträgt, wobei die Bromfarbe sofort verschwindet und zugleich Bromwasser gebildet wird. Das Dibromoxyppyridin ist ein krystallinischer, in Wasser sehr schwer löslicher, auch in verdünnten Säuren unlöslicher Körper, der in Alkalien sich leicht auflöst und durch Säuren aus der alkalischen Lösung wieder unverändert ausgefällt wird. In concentrirter Salzsäure löst er sich auf und liefert auf Zusatz von Platinchlorid ein schön krystallisirendes Chloroplatinat,



In verdünntem Ammoniak gelöst und mit salpetersaurem Silber versetzt, liefert das Dibromoxyppyridin eine sehr schwer lösliche krystallinische Silberverbindung. Der Versuch, einen Methyläther des Dibromoxyppyridins darzustellen, gelang ohne Schwierigkeit, indem wir es mit der berechneten Menge Kali, Methylalkohol und einem kleinen Ueberschuss von Jodmethyl in einer zugeschmolzenen Röhre durch 5 Stunden im Wasserbad erhitzten. Durch Behandlung mit Wasser und Umkrystallisiren konnte der entstandene Aether in hübschen Krystallen erhalten werden, die bei 192° schmolzen, und bei Behandlung mit Salzsäure und Platinchlorid ein in kreuz- und sternförmig

vereinten rhombischen Blättchen krystallisirendes Chloroplatinat lieferten.

Nach Vorstehendem kann man nicht zweifeln, dass dies Dibromoxyppyridin identisch ist mit dem gleich zusammengesetzten Körper, den Hofmann¹⁾ auf einem ganz anderen Wege, nämlich durch Einwirkung von Brom auf Piperidin erhalten und den er scharfsinnigerweise als Dibromoxyppyridin angesehen hat, obgleich es ihm nicht gelungen war, zwischen ihm und dem Pyridin eine experimentelle Beziehung aufzufinden.

245. Ad. Lieben und L. Haitinger: Notiz über die Umwandlung der Meconsäure in Pyridin.

(Eingegangen am 21. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wir haben der Mittheilung, die wir im Laufe des Monats April der k. Akademie der Wissenschaften zu Wien über Chelidonsäure gemacht haben²⁾ und deren Inhalt mit kleinen Zusätzen in vorstehender Notiz wiedergegeben ist, die Bemerkung beigefügt, dass wir uns vorbehalten Untersuchungen darüber anzustellen, ob zwischen Meconsäure und Pyridin nicht vielleicht ähnliche Beziehungen bestehen, wie wir sie zwischen Chelidonsäure und Pyridin aufgefunden haben.

Dieser Vorbehalt ist durch die inzwischen erschienene schöne Arbeit von Ost³⁾, in der es dem Verfasser gelungen ist einen Zusammenhang zwischen Meconsäure und Picolinsäure (also indirekt auch mit Pyridin) nachzuweisen gegenstandslos geworden und verzichten wir daher auf weitere Verfolgung unseres Vorhabens. Nur einen bereits ausgeführten Versuch wollen wir mittheilen, weil er auch nach der Ost'schen Untersuchung noch Interesse bietet. Während nämlich Ost auf einem ziemlich umständlichen Wege durch Vermittlung mehrerer Zwischenglieder die Meconsäure in ein bekanntes Pyridinderivat übergeführt hat, ist es uns gelungen auf sehr einfache Weise das Pyridin selbst aus Meconsäure darzustellen.

Genau ebenso nämlich, wie wir aus der durch Einwirkung von Ammoniak auf Chelidonsäure bereiteten Ammonchelidonsäure durch Erhitzen mit Zinkstaub Pyridin erhalten haben, — haben wir auch aus der durch Einwirkung von Ammoniak auf Meconsäure dargestellten sogenannten Comenaminsäure durch die gleiche Reaktion Pyridin ge-

¹⁾ Diese Berichte XII, 986.

²⁾ Monatshefte f. Chemie 1883, p. 273 und 339.

³⁾ Journ. f. pr. Chemie 27, p. 257 (April 1883).

wonnen. Das Pyridin wurde in Wasser aufgefangen, dem es seinen charakteristischen Geruch mittheilte. Die wässrige Lösung wurde behufs Reinigung destillirt und das Destillat mit Salzsäure abgedampft, wobei die Flüssigkeit eine purpurrothe Farbe annahm und schöne zerfliessliche Krystalle des Pyridinchlorhydrates hinterliess. Aus diesen wurde durch Destillation mit Kali die Base wieder frei gemacht und durch Abdampfen mit Salzsäure, wobei die schon erwähnte rothe Färbung in etwas geringerem Maasse wieder auftrat, und Zusatz von Platinchlorid in das Chloroplatinat übergeführt. Dasselbe zeigte das Aussehen des Pyridinsalzes und lieferte bei der Analyse folgende Werthe:

I. Fraktion. 0.1922 g des bei 100° getrockneten Salzes gaben beim Glühen 0.0658 g Platin.

II. Fraktion. 0.166 g gaben 0.057 g Platin.

Platin	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	(C ₅ H ₅ NHCl) ₂ PtCl ₄
	34.23	34.34	34.31 pCt.

Der Schmelzpunkt des Chloroplatinates wurde bei 216—218° beobachtet, was für den herausragenden Quecksilberfaden und für das Thermometer corrigirt 223.5—225.5° entspricht. Nun giebt allerdings Königs¹⁾ den Schmelzpunkt des Pyridinchlorplatinates gegen 236° an, doch haben wir an Pyridinpräparaten verschiedenen Ursprungs (z. B. aus Ammonchelidonsäure, ferner an einem von Dr. Weidel aus Knochenöl dargestellten Präparat) genau den obigen Schmelzpunkt gefunden. Wir betrachten es demnach als sicher festgestellt, dass Comenaminsäure bei der Destillation mit Zinkstaub Pyridin liefert.

246. F. Bellstein und E. Wiegand: Ueber Alkylsulfaminsäuren.

(Eingegangen am 20. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Dem Taurin kommt bekanntlich die Formel SO₃H.CH₂.CH₂.NH₂ zu und es war daher zu vermuthen, dass sich dasselbe durch Anlagern von Schwefelsäureanhydrid an Aethylamin bilden lassen würde. Träte hierbei das Schwefelsäureanhydrid mit demjenigen Kohlenstoffatom zusammen, welches die Amidgruppe enthält, so möchte ein isomeres Taurin, CH₃.CH(NH₂).SO₃H, entstehen. Von diesem Gesichtspunkte aus untersuchten wir das Verhalten des Aethylamins

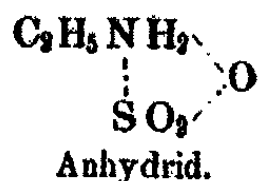
¹⁾ Diese Berichte XIV, p. 1857.

gegen Schwefelsäureanhydrid, erhielten aber weder Taurin, noch Iso-
taurin, sondern eine dritte isomere Verbindung, die Aethylsulfamin-
säure, $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OH}$.

Dieses Resultat bewog uns, auch das Verhalten anderer Basen
gegen Schwefelsäureanhydrid zu untersuchen und dabei fanden wir,
dass sich hierbei die Basen der Fettreihe total verschieden von denen
der aromatischen Reihe, z. B. Anilin, verhalten.

1. Aethylamin und Schwefelsäureanhydrid.

Aethylsulfaminsäure, $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OH}$. Aethylamin
wirkt sehr energisch auf Schwefelsäureanhydrid ein. Wir stellten
unsere Versuche meist so an, dass wir die Dämpfe von Schwefel-
säureanhydrid in einem fortwährend bewegten und abgekühlten Kolben
auffingen und dann die Dämpfe von Aethylamin zutreten liessen. Nach
beendeter Einwirkung blieb der Kolben in einer feuchten Atmosphäre
stehen, dann wurde mit Wasser verdünnt und mit Baryumcarbonat
gekocht. Aus dem Filtrate krystallisirte nach dem Concentriren
äthylsulfaminsaures Baryum. Zuweilen resultirte aber, bei gleicher
Verarbeitung, ein dicker, in Wasser leicht löslicher Syrup, der neutral
reagirte und kein Baryum enthielt. Wahrscheinlich hatten wir es mit
einem Anhydrid zu thun, vielleicht auch mit einem Amid.



Anhydrid.



Amid.

Die Bildung eines Amids erscheint uns darum unwahrscheinlicher,
weil diese Amide, wie Behrend¹⁾ gezeigt hat, meist unzersetzt
flüchtig, wenig löslich in Wasser und ziemlich beständig gegen Alkalien
sind. Unser Rohprodukt löste sich leicht in Wasser. Beim Kochen
mit Barytwasser ging es völlig in äthylsulfaminsaures Baryum über,
freilich unter Entwicklung von etwas Aethylamin.

Die freie Aethylsulfaminsäure, aus dem Bleisalz durch
Schwefelwasserstoff abgeschieden, krystallisirt in Nadeln, welche sich in
Wasser, Alkohol und Aether lösen. Durch Aufkochen mit Wasser
wird sie nicht zersetzt. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure
auf eine wässrige Lösung des Kalksalzes beobachteten wir Gasbildung
und Bildung von Calciumsulfat und Calciumnitrat.

Kalksalz, $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NSO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Glasglänzende, ziemlich
grosse Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (von 90 pCt.).
Löslich in Aether.

¹⁾ Diese Berichte XIV, 722; XV, 1611.

	Berechnet	Gefunden
Ca	13.88	13.90 pCt.
2 H ₂ O	11.11	11.27 »

Barytsalz, $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NSO}_3)_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Silberglänzende, cholesterinähnliche Schuppen. Sehr leicht löslich in Wasser. 1 Theil wasserfreies Salz löst sich bei 18° in 74.2 Theilen Alkohol (von 90 pCt.). Zersetzt sich nicht beim Aufkochen mit Wasser.

	Berechnet	Gefunden
Ba	35.50	35.58 — pCt.
SO ₃	41.56	41.43 — »
$\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	2.28	2.37 2.38 »

Bleisalz, $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NSO}_3)_2$ (bei 120° getrocknet). Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Die alkoholische Lösung wird durch Aether ölig gefällt.

Wie man sieht, wirkt Schwefelsäureanhydrid auf Aethylamin in einer ähnlichen Weise ein wie Sulfurylchlorid. Wie Behrend¹⁾ gezeigt hat, entstehen bei der Einwirkung von $\text{SO}_2 \cdot \text{Cl}_2$ auf Dimethylamin oder Diäthylamin die Amide $\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$, resp. $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Wendet man die salzsauren Salze dieser Basen an, so erhält man die entsprechenden Säurechloride, $\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{Cl}$ u. s. w., aus welchen durch Wasser die alkylirten Sulfaminsäuren gewonnen werden.

2. Diäthylamin und Schwefelsäureanhydrid.

Von der Vermuthung ausgehend, dass durch eine Anhäufung von Alkoholradikalen im Molekül eher eine Anlagerung von Schwefelsäureanhydrid an den Kohlenstoff erreicht werden könnte, haben wir Diäthylamin auf dünne Schichten von Schwefelsäureanhydrid, unter Abkühlen, einwirken lassen. Es erfolgte eine sehr lebhaftere Reaktion; beim Verarbeiten des Produktes mit Wasser und Kochen mit Baryumcarbonat erhielten wir aber kein Baryumsalz, sondern einen braunen Syrup.

Derselbe bestand vermuthlich aus dem Anhydrid $(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{NH} \begin{array}{l} \text{SO}_2 \\ \vdots \\ \text{O} \end{array}$,

oder aus dem Amide $\text{SO}_2[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$. Beim Kochen des Syrups mit Barytwasser entwich Diäthylamin und aus der vorn Baryt durch Kohlensäure befreiten Lösung krystallisirte diäthylsulfaminsaures Baryum, $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{SO}_3]_2 \cdot \text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$.

	Berechnet	Gefunden
Ba	31.06	31.14 pCt.
2 H ₂ O	7.54	7.54 »

¹⁾ Diese Berichte XIV, 722; XV, 1611.

Das Baryumsalz ist in Wasser und Alkohol (von 90 pCt.) leicht löslich, unlöslich in Aether.

Die Säure selbst, sowie ihr Diäthylamid, sind bereits von Behrend dargestellt.

3. Triäthylamin und Schwefelsäureanhydrid.

Auf Triäthylamin wirkt Schwefelsäureanhydrid nicht anders ein, als auf die primäre und sekundäre Base. Auch hier tritt der Schwefel nicht mit dem Kohlenstoff, sondern mit dem Stickstoff in Verbindung. Die Reaktion von Schwefelsäureanhydrid auf Triäthylamin verläuft sehr energisch. Es resultirte eine dicke, zähe Masse, aus welcher sich beim Verdünnen mit Wasser glänzende Krystalle abschieden. Dieselben liessen sich durch Auflösen in Aceton von einer kohligen Beimengung befreien.

Die erhaltene Verbindung ist Anhydro-Triäthylsulfaminsäure, $N(C_2H_5)_3 \cdot SO_3 = (C_2H_5)_3N \begin{matrix} \cdot SO_2 \\ | \\ O \end{matrix}$. Dieselbe bildet glänzende, farblose, tafelförmige Krystalle. Schmp. 91.5°. Sehr leicht löslich in Aceton, Alkohol und in heissem Wasser, schwer löslich in kaltem Wasser und Aether. Reagirt neutral. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Triäthylamin und Schwefelsäure.

	Berechnet	Gefunden
C	39.77	39.34 pCt.
H	8.28	8.40 »
S	44.23	44.23 »

4. Methylamin und Schwefelsäureanhydrid.

Die Reaktion verläuft wie beim Aethylamin. Beim Kochen des Produktes mit Baryt erhält man das krystallisirte Baryumsalz der Methylsulfaminsäure.

Wir haben diese Verbindungen nicht weiter untersucht, weil Behrend sich das Studium der Homologen der Dimethylamin- und Diäthylsulfaminsäure vorbehalten hat. Von einem ganz anderen Gesichtspunkte ausgehend sind wir unerwartet auf dieselbe Körperklasse gestossen.

Das Verhalten der Basen der Fettreihe gegen Schwefelsäureanhydrid weicht, wie man sieht, total ab von jenem des Anilins und seiner Homologen. Während diese Basen ausnehmend leicht mit Schwefelsäureanhydrid in Verbindung treten (beim Anilin gelingt die Reaktion schon mit gewöhnlicher, englischer Schwefelsäure) und dabei Sulfonsäuren bilden, liefern die Basen der Fettreihe keine analogen Sulfonsäuren, sondern nehmen Schwefelsäureanhydrid auf unter Bildung von

alkylieren Sulfaminsäuren. Und zwar ist es hierbei gleichgültig, ob man es mit einer primären, sekundären oder tertiären Base zu thun hat. Immer erfolgt die Anlagerung des Schwefelsäureanhydrids an den Stickstoff und nie an den Kohlenstoff der Base. Damit lernen wir ein neues und sehr scharfes Unterscheidungsmittel kennen zwischen den Basen der Fettreihe und jenen der aromatischen Reihe.

St. Petersburg, technologisches Institut.

247. P. Melikoff: Ueber die Derivate der isomeren Crotonsäuren.

(Eingegangen am 22. Mai.)

In einer im XV. Band dieser Berichte¹⁾ erschienenen vorläufigen Mittheilung beabsichtigte ich noch ein Beispiel der Eigenschaften hervorzuheben, die Aethylenoxydgruppe enthaltenden Verbindungen zu charakterisiren — ich meine die Additionsfähigkeit. In der vorliegenden Notiz möchte ich dem von mir früher Mitgetheilten noch einige neue Thatsachen hinzufügen.

Wie ich schon früher gezeigt habe, bildet die Isocrotonsäure nach der Addition der unterchlorigen Säure mit kohlensaurem Zink gesättigt zweierlei Salze der Chloroxybuttersäure — ein krystallinisches und ein gummöses. Das krystallinische Salz der Chloroxybuttersäure stellt rhombische Tafeln dar, welche in kaltem Wasser schwerer, in warmem dagegen leichter löslich sind.

Die Analyse gab:

	Gefunden	Berechnet f. $(C_4H_6ClO_2)_2Zn + 2H_2O$
H ₂ O	9.31	9.57 pCt.
C	25.45	25.53 »
H	4.46	4.25 »
Cl	18.62	18.88 »
Zn	17.29	17.28 »

Die freie aus diesem Zinksalze erhaltene Säure krystallisirt in langen, nadelförmigen Prismen und ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 82° C.

Die Analyse gab:

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_7ClO_2$
C	34.39	34.66 pCt.
H	5.00	5.05 »

¹⁾ Diese Berichte XV, 2586.

Das Calciumsalz, $(C_4H_5ClO_3)_2Ca + 4H_2O$, besteht aus mikroskopischen, zu kleinen Körnchen gruppirten Krystallen. Es ist in kaltem Wasser leicht löslich, verwittert langsam an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur, im Vacuum über Schwefelsäure verliert es sein Krystallisationswasser und ebenso bei $75^\circ C$.

Die Analyse gab:

	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	18.07	18.61 pCt.
Ca	10.40	10.03 »

Bei der Einwirkung der alkoholischen Kalilösung auf Chloroxybuttersäure spaltet sich Chlorkalium ab und es entsteht Butylglycidsäure. Diese letzte Säure stellt ihrer Untersuchung grosse Schwierigkeit entgegen, da sie sehr unbeständig ist und keine charakteristischen Salze bildet.

Die Additionsprodukte der Salzsäure zur Butylglycidsäure stellen dagegen sehr beständige Verbindungen dar. Die bei dieser Reaktion entstehende Chloroxybuttersäure krystallisirt in Prismen, deren Schmelzpunkt bei $82-83^\circ C$. liegt¹⁾.

Nach Eigenschaften der freien Säure und ihrer Salze erweist sie sich als mit der oben beschriebenen Chloroxybuttersäure identisch.

In Bezug auf die Derivate der Isocrotonsäure werde ich mich einstweilen mit diesen kurzen Bemerkungen begnügen und gehe nunmehr zur Beschreibung der α -Crotonsäurederivate über.

Die Additionsprodukte der unterchlorigen Säure zur α -Crotonsäure bildeten schon den Gegenstand der Untersuchungen von Erlenmeyer und C. Müller²⁾. Da ich bei meinen Studien zu Resultaten gelangt bin, welche von denen der eben genannten Forscher etwas abweichen, so halte ich es für zweckmässig, von den von mir beobachteten Reaktionen einen kurzen Bericht zu erstatten.

Die α -Crotonsäure löste ich in kaltem Wasser auf und setzte dann eine kalte, wässrige Lösung der unterchlorigen Säure zu. Die Reaktion ist von ziemlicher Wärmeentwicklung begleitet und ist es daher nöthig, die Mischung zu kühlen, um die Oxydation zu vermeiden. Das Ende der Reaktion ist dadurch zu erkennen, dass schon ein kleiner Ueberschuss der unterchlorigen Säure die Lösung gelb färbt. Aus der eingedampften wässrigen Lösung wurde die entstandene Chloroxybuttersäure mit Aether ausgezogen und in Zinksalz übergeführt. Dieses Salz bekam ich durch Verdunsten seiner Lösung bei gewöhnlicher Temperatur in Form der tafelförmig gruppirten Krystalle.

¹⁾ Bei dieser Gelegenheit muss ich bemerken, dass in meiner früheren Mittheilung durch ein Versehen der Schmelzpunkt dieser Säure bei $98-99^\circ C$. angegeben wurde.

²⁾ Diese Berichte XV, 49.

Dieses Salz, $(C_4H_6ClO_3)_2Zn$, löst sich ausserordentlich leicht in kaltem Wasser. Die Analyse über Schwefelsäure getrockneten Salzes ergab:

	Gefunden	Berechnet
Zn	19.15	19.11 pCt.

Das Calciumsalz, $(C_4H_6ClO_3)_2Ca$, bildet ein amorphes, weisses, in Wasser leicht lösliches Pulver.

	Gefunden	Berechnet
Ca	12.65	12.69 pCt.

Die freie Säure krystallisirt in sternförmig gruppirten Nadeln, ist in Wasser leicht löslich, beim Stehen an der Luft zerfliesst sie. Schmelzpunkt liegt bei 62—63° C. Die Zerfliesslichkeit der Säure erklärt vielleicht den Unterschied meiner Angabe über den Schmelzpunkt von denen der Hrrn. Erlenmeyer und Müller.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_7ClO_3$
C	34.31	34.66 pCt.
H	4.96	5.05 »
Cl	25.44	25.63 »

Bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilösung auf diese Chloroxybuttersäure spaltet sich Chlorkalium ab und es entsteht ein mit Butylglycidsäure isomerer Körper, den ich vorläufig Propylenoxycarbonsäure nenne. Die Reaktion geht unter folgenden Umständen vor sich. Zu der alkoholischen Lösung der Chloroxybuttersäure wird die alkoholische Kalilösung bis zur alkalischen Reaktion zugefügt. Der Ueberschuss an Aetzkali wird mit Kohlensäure gesättigt, filtrirt und aus dem Filtrate durch Aether das Kaliumsalz der Propylenoxycarbonsäure als krystallinische Masse gefällt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol bekommt man dieses Salz in durchsichtigen Körnern. Das trockene Salz stellt ein weisses, perlmutterglänzendes Pulver dar, ist sehr hygroskopisch, beim Erhitzen auf dem freien Feuer verpufft sie, einen brenzlichen Geruch verbreitend. Bei 75° C. verliert das Salz $\frac{1}{2}$ Molekül Wasser.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	6.51	6.71 pCt.
C	32.49	32.21 »
H	3.93	4.02 »
K	26.36	26.17 »

Die Analyse führte zu der Formel $C_4H_5KO_3 + \frac{1}{2}H_2O$.

Das Silbersalz, $C_4H_5AgO_3$, ist durch doppelte Zersetzung des Kalisalzes mit Silbernitrat erhalten. Es bildet ein weisses, krystallinisches Pulver, ist schwer löslich in kaltem, leichter in kochendem Wasser,

wobei metallisches Silber abgeschieden wird. Aus der kochenden wässrigen Lösung setzt sich das Salz beim Erkalten in Form von schiefen Prismen mit zugespitzten Endflächen ab.

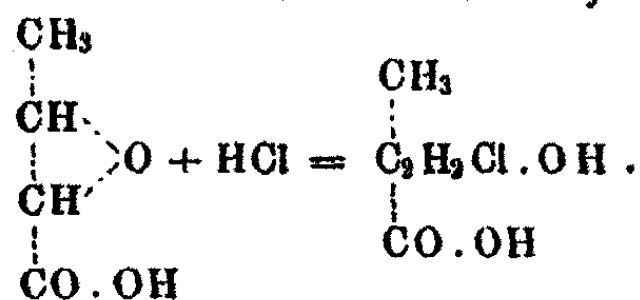
	Gefunden	Berechnet
Ag	51.46	51.38 pCt.

Die freie Propylenoxycarbonsäure, $\text{CH}_3\text{---CH---CH---COOH}$, lässt sich aus dem Kalisalz durch Zersetzen mit Schwefelsäure und Ausziehen mit Aether bekommen. Die Säure stellt deutliche rhombische Prismen dar, die in Wasser, Alkohol, Aether leicht löslich sind und bei 84°C . schmelzen. Sie besitzt den Geruch der fetten Säuren; ihre Dämpfe sind erstickend und greifen die Schleimhaut an.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$
C	46.98	47.05 pCt.
H	6.12	5.88 »

Bei 0° gesättigte Chlorwasserstoffsäure addirt sich energisch zur Propylenoxycarbonsäure und bildet dabei Chloroxybuttersäure,



Diese Chloroxybuttersäure krystallisirt in grossen Prismen oder in dünnen, durchsichtigen, anhydridähnlichen Tafeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 85°C . Die freie Säure bildet mit alkoholischer Kalilösung wieder die Propylenoxycarbonsäure, indem sich Chlorkalium abspaltet.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
Cl	26.88	26.63 pCt.

Das Zinksalz scheidet sich aus der heissen, wässrigen Lösung in durchsichtigen, rhombischen Prismen ab. Bei 100°C . verliert es 2 Mol. Krystallisationswasser.

	Gefunden	Berechnet
H_2O	9.35	9.57 pCt.
Zn	17.36	17.28 »

Gegenwärtig bin ich mit der Untersuchung der Additionsprodukte der Ammoniak- und Wasserelemente zur Propylenoxycarbonsäure beschäftigt.

Odessa.

248. Ad. Claus und K. Elbs.

[Mitgeteilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 22. Mai.)

Wie wir früher angedeutet haben, sind wir schon lange darauf aus, einfache Additionsprodukte des Amarins, respektive die daraus zu erhaltenden einfachen Substitutionsderivate darzustellen. Auf direktem Wege dürfte das unseren heutigen Erfahrungen nach kaum so zu erreichen sein, dass die gewünschten Verbindungen in zur Untersuchung genügender Menge in reinem Zustand isoliert werden können. Dagegen ist es uns gelungen, auf einem kleinen Umwege Monobenzylamarin darzustellen und eine Methode zu finden, mittels deren sich leicht solche einfach alkylirten Amarine erhalten lassen.

Nach der von uns zur Erklärung der verschiedenen Reaktionen gebrauchten Amarinformel muss erwartet werden, dass sich von dem Amarin ein Silbersalz mit einem Atom Silber ableitet, indem das Wasserstoffatom der Imidgruppe sich gegen Silber austauscht. Diese Voraussicht hat der Versuch sofort bestätigt und zwar erhält man die Silberverbindung leicht rein in Form von kleinen, glänzenden, fast farblosen Krystallkörnchen, wenn man Amarin in einer reichlichen Menge Alkohol löst, dann die berechnete molekulare Menge Silberalpeter — ebenfalls in der genügenden Menge Wasser gelöst, so dass beim Vermischen der Lösungen keine Ausscheidung entsteht, — hinzufügt und neue etwas concentrirte wässerige Ammoniaklösung aufschichtet: Nach 1—2 Tage langem Stehen hat sich dann das Amarin Silber in der oben beschriebenen Form ausgeschieden. Auch wenn man 2 Moleküle Silberalpeter oder einen noch grösseren Ueberschuss auf 1 Molekül Amarin zur Anwendung bringt, entsteht immer nur diese nämliche Silberverbindung: Ein Beweis, dass nur ein durch Silber ersetzbares Wasserstoffatom, also auch nur eine Imidgruppe im Amarinmolekül vorhanden ist. Die Silberverbindung ist in Wasser, Alkohol und Aether so gut wie unlöslich, und wird auch von concentrirtem Ammoniak nur spurenweis aufgenommen. Sie enthält kein Krystallwasser und zersetzt sich beim langsamen Erhitzen im offenen Tiegel an der Luft unter Abscheidung von rein weissem Silber, während reines Lophin in quantitativer Menge sublimirt erhalten wird. Bei den Analysen lieferten auf diese Weise:

I. 0.2470 g Substanz 0.0647 g Ag = 26.2 pCt. Ag.

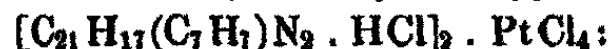
II. 0.1438 g > 0.0384 g Ag = 26.6 > Ag.,

während die Formel $C_{21}H_{17}N_2Ag$ 26.6 pCt. Ag verlangt.

Analyse II ist mit einem Präparat ausgeführt, welches unter Anwendung eines grossen Ueberschusses von salpetersaurem Silber dargestellt war.

Das Amarinsilber setzt sich mit Halogenalkylen leicht unter Abscheidung des entsprechenden Halogensilbers um: Zur Darstellung des Monobenzylamarins haben wir die Silberverbindung mit genau einem Molekül Benzylbromid in verschlossenem Gefäß einige Zeit auf 100° C. erhitzt; die Reaktionsmasse, in der man das gebildete Bromsilber direkt erkennen konnte, wurde einfach mit Aether ausgezogen, und diese Lösung hinterliess beim Eindunsten die neue Base in Form eines farblosen durchsichtigen Harzes, das wir bis jetzt nicht in krystallisirte Form überführen konnten. Dieselbe löst sich in verdünnten Säuren (auch Essigsäure), und aus der salzsauren Lösung fällt durch Platinchlorid ein schön goldgelbes, krystallinisches Doppelsalz, von dem sich aus der Mutterlauge beim Stehen noch mehr in deutlichen Krystallen absetzt. — Dieses Platindoppelsalz enthält Krystallwasser, dessen Menge noch nicht sicher bestimmt ist: es verliert dasselbe vollständig bei 120° C.: bei weiterem Erhitzen beginnt es bei etwa 165—167° C. zusammenzusintern, bläht sich bei 205° C. auf, ist bei 236° C. noch gelb und dickflüssig und verwandelt sich erst bei 240° C. in eine schwarze Masse.

Eine vorläufige Platinbestimmung liess 16.6 pCt Platin finden, während die Formel des Benzylamarinplatindoppelsalzes:



16.56 pCt. Platin verlangt.

Das Monobenzylamarin unterscheidet sich von den zweifach substituirtten Derivaten des Amarins, speciell dem Dibenzylamarin, wesentlich dadurch, dass sein chromsaures Salz (schön orange-gelbe Krystalle) beim Kochen in Eisessiglösung fast so leicht wie das Amarin selbst oxydirt wird: Eine Erscheinung, die mit der früher von uns gegebenen Erklärung für die Nichtoxydirbarkeit des Dibenzylamarins u. s. w. aufs Genaueste stimmt.

Ob bei dieser Oxydation ein Monobenzyllophin entsteht, wie sich wohl erwarten lässt, muss noch weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben; wir beabsichtigen auch noch andere, einfach alkylirte Amarine auf dem beschriebenen Wege darzustellen und namentlich die weiteren Additionsprodukte derselben auf ihre Identität mit den direkt entstehenden Alkylamarinalkylhalogenverbindungen zu untersuchen. —

Eine willkommene Erweiterung haben unsere früher mitgetheilten Untersuchungen durch die neuere Arbeit des Hrn. Bahrmann (Journ. pr. Chem. 27, 295) über das Additionsprodukt von Acetylchlorid respektive Benzoylchlorid mit Amarin erhalten. Hr. Bahrmann stimmt mit unseren Auffassungen und Erklärungen im Wesentlichen überein, nur meint er, in ätherischer Lösung ein direktes ein-

faches Additionsprodukt von einem Molekül Acetylchlorid u. s. w. mit einem Molekül Amarin erhalten zu haben, welches sich erst beim Behandeln mit Alkohol so zerlege, dass 2 Moleküle dieser Verbindung in ein Molekül salzsaures Amarin und ein Molekül Acetylamarinacetylchlorid zerfallen. Als Beweis für diese Ansicht führt Hr. Bahrmann nur die Analyse des aus Aether direkt erhaltenen Produktes an; allein die Zusammensetzung des Amarinacetylchlorids ist doch offenbar genau die nämliche, wie die eines gleichmolekularen Gemisches von salzsaurem Amarin und Acetylamarinacetylchlorid: Es will uns daher nicht ganz unwahrscheinlich erscheinen, dass auch wirklich schon ein solches Gemisch in dem ursprünglichen Präparat des Hrn. Bahrmann vorgelegen hat, und dass diese beiden Verbindungen, die in Aether beide unlöslich, aus der ätherischen Lösung zusammen sich ausscheiden mussten, beim Behandeln mit Alkohol einfach getrennt werden.

Uebrigens sei erwähnt, dass wir die Einwirkung von Säurechloriden auf die substituirten Amarine zu studiren schon vor längerer Zeit unternommen haben.

Freiburg i. B., Mai 1883.

249. K. Elbs: Einige Synthesen mit Chlorpikrin mittelst Chloraluminium.

[Aus dem Freiburger Universitätslaboratorium mitgetheilt von Ad. Claus.]
(Eingegangen am 22. Mai.)

1. Chlorpikrin mit Chloraluminium und Benzol.

Mischt man Chlorpikrin mit Benzol im Verhältniss von 4—5 Molekülen C_6H_6 auf 1 Molekül CCl_3NO_2 und setzt dem Gemenge Chloraluminium zu, so tritt Braunfärbung ein und es beginnt unter spontaner Erwärmung eine energische Chlorwasserstoffentwicklung. Ist im Verlauf mehrerer Stunden etwa so viel Chloraluminium zugesetzt, als das Gewicht des angewandten Chlorpikrins beträgt, so erwärmt man noch $\frac{1}{2}$ Tag gelinde auf dem Wasserbade, giesst dann Wasser zu der Harzmasse und destillirt mit Wasserdampf. Der schwarzbraune Rückstand wird in möglichst wenig Aether gelöst, mit Alkohol bis zur beginnenden Trübung versetzt und diese Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen; zuerst scheidet sich Triphenylcarbinol als krystallinisches Pulver aus, dann Triphenylmethan in grossen, braunrothen Krystallen; in der Mutterlauge bleibt eine sehr geringe Menge Diphenylmethan. Das zu erwartende Triphenylnitromethan, $(C_6H_5)_3CNO_2$, entsteht bei der Reaktion nicht. Durch seinen Schmelzpunkt, $92^\circ C.$,

seine Doppelverbindung mit Benzol und durch Oxydation zu Triphenylcarbinol wurde das Triphenylmethan unzweifelhaft als solches erkannt; die Entstehung von Triphenylcarbinol, worauf schon der Schmelzpunkt 161°C . hinwies, wurde noch durch eine Analyse bestätigt:

Berechnet für $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{COH}$		Gefunden
C	87.7	87.8 pCt.
H	6.1	6.6 »

Die Ausbeute ist eine gute; bei Anwendung von 50 g Chlorpikrin, 150 g Benzol, 55 g Chloraluminium wurden z. B. 40 g Triphenylmethan und 9 g Triphenylcarbinol erhalten, während etwa 60 g Benzol durch Destillation wiedergewonnen wurden.

Wenn man auf je 1 Molekül Chlorpikrin nur je 3 Moleküle Benzol verwendet, so entsteht Triphenylmethan und Triphenylcarbinol zu ungefähr gleichen Theilen. — Die abgespaltene Nitrogruppe findet sich in Form von salpetriger Säure im wässrigen Auszuge des Reaktionsproduktes; nur ein sehr geringer Bruchtheil entweicht mit den Salzsäuredämpfen als Stickoxyd durch den Kühler.

2. Chlorpikrin mit Chloraluminium und Phenol.

Auf ein Gemisch von Phenol und Chlorpikrin im Verhältniss von 3 Molekülen $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ und 1 Molekül CCl_3NO_2 wirkt Chloraluminium ziemlich träge ein und man muss mindestens 1—2 Tage auf dem Wasserbade erwärmen, um die Reaktion zu Ende zu führen. Als Hauptprodukt erhält man Aurin, welches man am zweckmässigsten durch Auskochen mit verdünnter Salzsäure, Auflösen in wässrigem Ammoniak, Ausfällen mit Salzsäure und schliesslich durch Umkrystallisieren aus heissem Alkohol reinigt. Eine geringe Menge Thonerde wird hartnäckig zurückgehalten und lässt sich nur sehr schwer ganz entfernen. Die Analyse ergab:

Berechnet für $(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}$		Gefunden
C	78.6	78.2 pCt.
H	4.8	4.8 »

3. Chlorpikrin und Chloraluminium mit Naphtalin.

Die Reaktion verläuft ganz analog wie bei Anwendung von Benzol, nur dass hier als Hauptprodukt das Trinaphtylcarbinol entsteht, während im andern Falle das Triphenylcarbinol gewöhnlich nur in untergeordneter Menge auftritt. Durch die bei dem Prozesse stattfindende Wärmeentwicklung schmilzt das Gemenge in kurzer Zeit zu einer dunkelblaugrünen Flüssigkeit zusammen, welche nach und nach schwarz und zähe wird; gegen Ende muss die Masse auf dem Wasserbade etwa 1 Tag lang gelinde erwärmt werden. Das meiste überschüssige Naphtalin wird durch Destillation mit Wasserdampf entfernt; dem

harten, spröden Harzkuchen wird der Rest des Naphtalins sammt einem beträchtlichen Theile des beigemengten Farbstoffes dadurch entzogen, dass man ihn pulvert und mit Alkohol auszieht. Den Rückstand löst man in warmem Chloroform und filtrirt diese Lösung in Alkohol, wodurch man das Trinaphtylcarbinol als graugelben Niederschlag erhält. Derselbe ist leicht löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Toluol, Nitrobenzol, schwer löslich in Aether und Aceton, fast unlöslich in Alkohol und Petroläther. Aus seiner Lösung in Aceton scheidet sich das Trinaphtylcarbinol beim freiwilligen Verdunsten als bräunlichgelbes, krystallinisches Pulver ab. Bei etwa 180° C. backt das Pulver zusammen, bei 278° C. ist es völlig geschmolzen. Die Analysenresultate sind:

Berechnet		Gefunden	
für $(C_{10}H_7)_3COH$		I.	II.
C	90.7	91.3	90.2 pCt.
H	5.3	5.5	5.2 »

Ein Trinaphtylmethan, $(C_{10}H_7)_3CH$, würde erfordern:

C	94.4 pCt.
H	5.6 »

Das Trinaphtylcarbinol erweist sich sehr wenig reaktionsfähig und ist es darum vorerst noch nicht gelungen, den Körper selbst oder eines seiner Derivate im Zustande vollkommener Reinheit darzustellen.

4. Chlorpikrin und Chloraluminium mit Phenanthren.

Darstellung, Reinigung und Eigenschaften des Reaktionsproduktes stimmen mit dem entsprechenden Naphtalinderivat überein; die nähere Untersuchung ist im Gange.

Ein Theil des mittelst der Chloraluminiumreaktion erhaltenen Triphenylmethans wurde nach der Methode von Schwarz¹⁾ bromirt. Die Lösung des rohen Bromides in Benzol absorbirt hineingeleitetes Ammoniakgas unter Bildung von Bromammonium; das Filtrat wird etwas erwärmt, um absorbiertes Ammoniak zu entfernen und dann ein rascher Strom Chlorwasserstoffgas durchgeleitet, wodurch es zu einem gelblichen Brei geseht; die Masse wird filtrirt, mit Aether gewaschen, welcher die anhängende Schmiere wegnimmt, und in kochendem Wasser gelöst. Beim Erkalten krystallisirt das salzsaure Salz einer Base in farblosen Nadeln heraus; dieselben haben den Schmelzpunkt 244° C. und sind in Alkohol sehr leicht löslich. Das Salz wird aus seiner wässerigen Lösung durch concentrirte Salzsäure ziemlich vollständig als weisses, krystallinisches Pulver ausgefällt.

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1520.

Wässriges Ammoniak scheidet aus der Lösung des salzsauren Salzes die Base in weissen Flocken ab, welche in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Aus diesen Lösungsmitteln krystallisirt das Amin in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkte 105° C.

Versetzt man die Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchlorid, so erhält man einen gelben Niederschlag, welcher in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich ist. Aus der Lösung in kochendem Wasser krystallisirt das Platindoppelsalz in grossen, flachen Nadeln von orange-gelber Farbe. Dieselben sintern bei 120° C. unter Wasserabgabe zusammen, werden bei 200° C. dunkelbraun, sind aber selbst bei 340° C. noch ungeschmolzen, anscheinend ohne starke Zersetzung zu erleiden. Die Krystalle sind äusserst hygroskopisch, sowohl wenn sie bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure getrocknet worden sind, als auch nach Vertreibung des Krystallwassers durch Erhitzen auf 130—140° C. Die Platinbestimmung des durch Erhitzen auf 140° C. getrockneten Doppelsalzes lieferte:

I.	II.	III.
19.8	19.7	19.8 pCt. Pt.

Die Formel $[(C_6H_5)_3CNH_2HCl]_2PtCl_4$ würde verlangen:

Pt	21.1 pCt.
C	49.1 »
H	3.9 »

Die Verbrennung ergab:

C	45.3 pCt.
H	4.9 »

Also wurde der Platin- und der Kohlenstoffgehalt zu niedrig, der Wasserstoffgehalt zu hoch gefunden für das Platindoppelsalz des Triphenylmethylamins; jedoch stehen Platin und Kohlenstoff im Verhältniss von 1 Atom Platin auf 38 Atome Kohlenstoff, wie dies bei einem Triphenylmethanderivat der Fall sein muss. Die fortgesetzte Untersuchung wird über diese Verbindung Aufklärung geben.

Freiburg i. B., Mai 1883.

250. Ad. Claus und Fr. Tosse: Ueber einige Additionsprodukte des Chinolins mit Halogenalkylen, und die aus denselben entstehenden Basen.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 22. Mai.)

Chinolinäthylbromid, $C_9H_7N \cdot C_2H_5Br + H_2O$. Die Vereinigung der beiden Componenten erfolgt sehr leicht schon in der Kälte; die Verbindung krystallisirt aus Wasser und aus Alkohol in grossen, rhombischen Tafeln, die bei 80° C. schmelzen und bei 100° C.

ibr Wasser abgeben. — Die entwässerte Verbindung löst sich sehr leicht in Chloroform, nicht in Aether¹⁾.

Chinolinäthylchlorid, $C_9H_7N \cdot C_2H_5Cl + H_2O$, aus der vorigen Verbindung durch Umsetzung mit Chlorsilber dargestellt, bildet ebenfalls schöne, grosse rhombische Tafeln, deren Schmelzpunkt bei $92.5^\circ C$. liegt. — Die Krystalle verwittern über Schwefelsäure, ziehen aber nach dem Trocknen mit Begierde wieder Feuchtigkeit an.

Gefunden 8.64 pCt. — Berechnet 8.53 pCt. Krystallwasser.

Das Platindoppelsalz fällt aus der schwach salzsauren Lösung auf Zusatz von Platinchlorid als schön hellgelb gefärbter Niederschlag; derselbe ist in Wasser kaum löslich, ist wasserfrei und schmilzt bei $226^\circ C$. zu einer dunkelgelben Flüssigkeit. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $(C_9H_7N \cdot C_2H_5Cl)_2 \cdot PtCl_4$.

Gefunden 26.81 pCt., berechnet 26.85 pCt. Pt.

Chinolinäthylnitrat, $C_9H_7N \cdot C_2H_5 \cdot O \cdot NO_2$, wird leicht erhalten, wenn man gleiche Moleküle von Chinolinäthylbromid und Silbersalpeter innig zusammenreibt, und dann mit heissem Wasser ansieht: das Nitrat krystallisiert in grossen, wasserhellen, rhombischen Krystallen, die wasserfrei sind, aber mit Begierde Feuchtigkeit anziehen und zerfliessen, sie schmelzen bei $89^\circ C$. (uncorr.). Die Analyse liess finden:

		Berechnet
C	59.79	60.00 pCt.
H	5.67	5.45 »

Chinolinamylbromid, $C_9H_7N \cdot C_5H_{11}Br + H_2O$. Die Addition des Amylbromids zu Chinolin erfolgt viel schwerer, als die des Aethylbromids. Am besten erhitzt man das Gemisch unter Zusatz von etwas absolutem Alkohol im geschlossenen Gefäss auf mässige Temperatur. Erhitzt man zu hoch, zu lange, so entsteht ein rother Farbstoff in störender Menge, den man der wässrigen Lösung durch wiederholtes Ausschütteln mit Chloroform und durch Kochen mit Thierkohle entziehen muss. Aus der Lösung in Alkohol krystallisiert das Bromid in schönen, meist etwas gelblichen Nadeln, die 1 Molekül Wasser enthalten und bei $87^\circ C$. schmelzen, während sie erst bei $67^\circ C$. wieder erstarren. Der Schmelzpunkt des entwässerten Salzes liegt bei $140^\circ C$.

Gefunden wurden 6.18 pCt. H_2O ; 1 Molekül H_2O entspricht 6.04 pCt.

Das Platindoppelsalz des entsprechenden Chlorids haben wir aus der, aus dem Bromid mit Kali abgeschiedenen, Base einerseits,

¹⁾ Die gleichen Löslichkeitsbeziehungen zeigen alle, bis jetzt von uns dargestellten, analogen Chinolinderivate.

aus dem, durch Umsetzung des Bromids mit Chlorsilber erhaltenen, Chlorid andererseits dargestellt: beide Präparate erwiesen sich — wie das für die entsprechenden Benzylverbindungen schon früher nachgewiesen ist — als identisch. Das Platindoppelsalz ist ein röthlichgelber, krystallinischer Niederschlag, der kein Wasser enthält und bei 220° C. zu einer dunkelgelben Flüssigkeit schmilzt. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel:



	Gefunden		Berechnet
Pt	23.87	23.94	24.08 pCt.

Das Chinolinbenzylchlorid erhält man, wie früher beschrieben, aus Wasser in grossen, tafelförmigen Krystallen, die 3 Moleküle Krystallwasser enthalten, als solche bei 65° C. schmelzen und an der Luft verwittern. Bei diesem Verwittern verlieren sie gerade 1 Molekül Krystallwasser, und diese verwitterten, aber nicht etwa zerfallenen, Krystallmassen, die also noch 2 Moleküle Wasser enthalten, besitzen den constanten Schmelzpunkt 129—130° C. Genau in letzterer Beziehung übereinstimmend krystallisirten uns aus alkoholischer Lösung dicke, rhombische, zu drusenförmigen Massen vereinigte, Krystalle, die den Schmelzpunkt 130° C. und 12.41 resp. 12.38 pCt. Wasser ergaben. Die Formel $\text{C}_9\text{H}_7\text{N} \cdot \text{C}_7\text{H}_7\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$ verlangt 12.32 pCt. Wasser. Uebrigens scheint die Verbindung je nach der Temperatur auch aus wässriger Lösung in der letzten Form mit 2 Molekülen Wasser zu krystallisiren. Das entwässerte Salz schmilzt bei 170° C. zu einer dunkelrothen Flüssigkeit.

Wie schon verschiedentlich hervorgehoben, werden aus diesen Additionsprodukten des Chinolins durch Alkalien, wie durch Silberoxyd dieselben starken Basen abgeschieden, welche in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol u. s. w. gleich leicht löslich, einerseits die Eigenschaften von quaternären Ammoniumoxydbasen, andererseits die von tertiären Basen gewissermaassen in sich vereinigen. Ausgezeichnet sind diese Alkylchinolinbasen durch ihre grosse Unbeständigkeit, insofern sie sich sowohl in ihrer wässrigen, wie ätherischen Lösung mit Begierde an der Luft zu rothen Harzen, schliesslich zu unbasischen Körpern oxydiren: nur die frisch bereiteten Lösungen liefern, wenn sie sofort mit Säuren neutralisirt werden, wieder die ursprünglichen Salze. Die frisch bereiteten wässrigen Lösungen reagiren stark alkalisch, so dass selbst bei Verdünnungen von 1:150 rothes Lakmuspapier noch stark gebläut wird, und sie fällen, mit Ausnahme der Alkaliverbindungen, sämtliche Metallsalze, ja sie treiben Ammoniak schon in der Kälte aus seinen Salzen aus. — Eine ganz eigenthümliche Erscheinung ist, dass Kali und Natron

die Alkylchinolinbasen aus ihren wässrigen Lösungen in Form von gelben leichten Oelen ausscheiden, während Salze das Gleiche nicht bewirken!

Während wir für unsere ersten Analysen die Basen im reinen Zustand auf die Weise zu gewinnen suchten, dass die concentrirten Salzlösungen nach dem Ueberschichten mit Aether durch Kali oder Silberoxyd zersetzt wurden, und dass dann die vorsichtig abgehobenen, ätherischen Lösungen getrocknet, und im Exsiccator, event. in einem trocknen Wasserstoffstrom, eingedunstet wurden, haben wir später für die Gewinnung des Analysenmaterials das Abscheiden der ölartigen Basen mit Kali benutzt, und die so erhaltenen Oele mittelst fester Kalistücke, natürlich möglichst unter Abhaltung der Luft, zu entwässern gesucht. Allein ein wirklich wasserfreies Material haben wir unter keinen Umständen erhalten können, vielmehr geht aus Allem hervor, dass die Oele das Wasser ungemein energisch gelöst halten, dass ihnen dasselbe wohl nach und nach durch Kali entzogen wird, dass aber unter den gegebenen Umständen an ein vollständiges Entwässern durch die hinein gestellten Kalistückchen nicht zu denken ist. Dass sich die Sache in der That so verhält, dürften wohl die folgenden Analysenreihen zur Genüge beweisen, in welchen jedesmal für die folgende Analyse ein, um mehrere Tage länger mit Kali in Berührung gebliebenes, Präparat zur Verwendung kam:

Amylchinolin. I. Reihe.

1)	C	73.21 pCt.
	H	8.75 »
2)	C	75.6 »
	H	9.25 »
3)	C	75.69 »
	H	8.77 »
4)	C	78.04 »
	H	8.78 »
5)	C	79.59 »
	H	8.60 »

II. Reihe.

1)	C	77.3 »
	H	8.9 »
2)	C	78.3 »
	H	9.2 »
3)	C	80.3 »
	H	9.09 »

Die zur Verbrennung 3) verwendete Substanz hatte 4 Tage länger, als die für Verbrennung 2) benutzte mit Kalistücken im Exsiccator gestanden.

Für die Amylchinolinbase von der Formel $C_9H_8N \cdot C_5H_{11}$ berechnet sich:

C 84.42 pCt.
H 8.54 »

Für das Ammoniumoxydhydrat, $C_9H_7N \cdot C_5H_{11}OH$, dagegen:

C 77.41 pCt.
H 8.75 »

Wie man sieht, ist der Kohlenstoffgehalt der ersteren Formel allerdings in keiner Analyse erreicht, dagegen ist der der Ammoniumbase verschiedentlich überschritten, und die Annahme eines solchen Ammoniumhydroxydes liesse sich diesen analytischen Daten gegenüber nur noch so halten, dass man auch annähme, demselben sei durch das Kalihydrat ein Theil seines Hydratwassers entzogen.

Benzylchinolin:

1) C 80.10 pCt.
H 7.03 »
2) C 80.70 »
H 6.44 »
3) C 80.98 »
H 6.69 »
4) C 81.45 »
H 6.22 »

Auch hier hatte die zur Verbrennung 4) dienende Substanz zwei weitere Tage mit Kali nach der Verbrennung 3) gestanden.

Die Formel $C_9H_8N \cdot C_7H_7$ verl. die Formel $C_9H_7N \cdot C_7H_7OH$ verl.
C 87.27 pCt. C 81.01 pCt.
H 5.9 » H 6.36 »

Aethylchinolin:

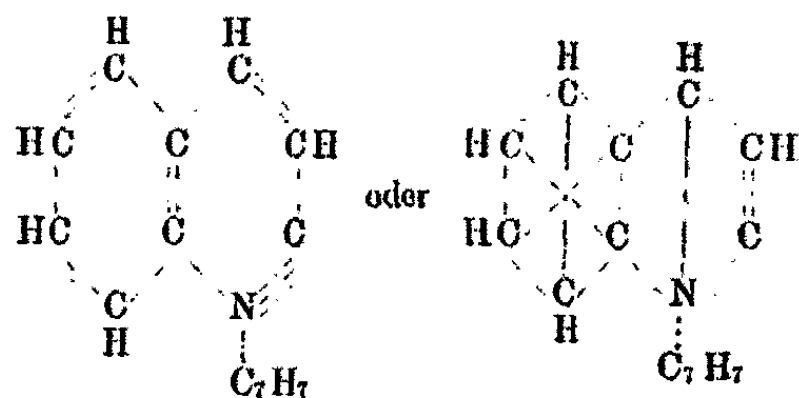
1) C 77.02 pCt.
H 7.29 »
2) C 77.2 »
H 7.49 »

Die für diese Verbrennungen zur Verwendung gebrachte Substanz hatte vor der Verbrennung 1) schon 6 Tage lang mit festen Stücken Kali zusammengestanden.

Die Formel $C_9H_9N \cdot C_2H_5$ verl.	die Formel $C_9H_7N \cdot C_2H_5OH$ verl.
C 84.07 pCt.	C 75.4 pCt.
H 7.00 »	H 7.4 »

Von ganz besonderem Interesse und von grosser Bedeutung für die Interpretation der Struktur dieser Alkylchinolinbasen ist das Verhalten ihrer kohlensauren Salze. So sehr nämlich die grosse Neigung dieser Basen, unter bestimmten Umständen — nämlich in wässriger Lösung, überhaupt bei Gegenwart von Wasser — Kohlensäure aufzunehmen, auf den ersten Blick als ein Argument für ihre Auffassung als quaternäre Ammoniumhydroxyde angesprochen werden könnte, so wenig zeigt sich dies bei genauerer Prüfung der Verhältnisse haltbar. Denn wie uns unsere Versuche auf das Deutlichste gelehrt haben, können sich diese kohlensauren Salze nur bei Gegenwart von Wasser bilden, und verlieren auch ihre Kohlensäure sofort, sobald ihnen das Wasser entzogen wird. Wir haben solche kohlensauren Salze auf die verschiedenste Weise, in ätherischer (nicht ganz trockener), in alkoholischer u. s. w. und in wässriger Lösung dargestellt, und eine mit Kohlensäure gesättigte wässrige Lösung dieser Basen kann man beispielsweise lange kochen und weit einkochen, ohne dass nachweisbare Mengen der gebundenen Kohlensäure entweichen. Aber sobald man etwas einer solchen Lösung über Schwefelsäure auch bei niedriger Temperatur eintrocknen lässt, dann enthält der trockne Rückstand auch keine Spur Kohlensäure mehr; und das ist auch der Fall, wenn das Eindunsten in einer Kohlensäureatmosphäre geschieht. Ja als wir aus einer wasserhaltigen, ätherischen Lösung von Amylchinolin mittelst Durchleiten von einem Kohlensäurestrom das kohlensaure Salz dieser Base ausgefällt hatten, und diesen, auf Zusatz von Säuren ungemein lebhaft Kohlensäure entwickelnden, Niederschlag in einer Kohlensäureatmosphäre trockneten, da ergab sich der trockene Rückstand auch vollkommen frei von Kohlensäure.

Ist diese eigenthümliche, nur beim Trocknen hervortretende Unbeständigkeit eines sich andererseits mit grosser Vorliebe bildenden kohlensauren Salzes der uns für gewöhnlich geläufigen Auffassung der organischen, Stickstoff haltenden Basen gegenüber schwer zu erklären, so stimmt dieselbe in überraschend einfacher Weise mit der Anschauung überein, die ich vor einiger Zeit (diese Berichte XV. 478) als diejenige bezeichnet habe, welche nach dem gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse alle Reaktionen dieser Alkylchinolinbasen am umfassendsten zu erklären vermag; und es wird keiner besonderen Ausführung mehr bedürfen, um zu zeigen, dass von einer Base der folgenden Formel:



in welcher das Stickstoffatom fünfwerthig funktioniert und in welcher die Salzbildung unter Lösung einer Stickstoff-Kohlenstoffbindung durch Addition eines Säurehydrates erfolgt, ein kohlensaures Salz nur dann gebildet werden kann, wenn gleichzeitig Wasser mit in Reaktion tritt.

Freiburg i. B., Mai 1883.

251. **Ad. Claus und Fr. Glyckherr: Ueber die Oxydation von Chinolinbenzylchlorid durch übermangansaures Kali.**

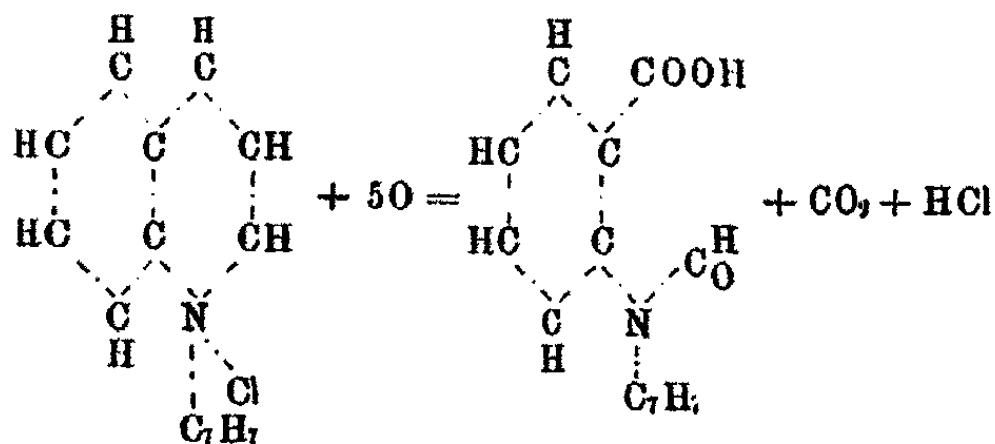
[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 22. Mai.)

Nach der Analogie mit der Oxydation des Chinolins durch übermangansaures Kali war zu erwarten, dass bei der gleichen Reaktion aus den alkylirten Chinolinbasen entweder die gleichen Pyridinderivate, oder alkylirte oder vielleicht auch in Folge der Wegoxydation der Alkylreste hydroxylirte Pyridincarbonsäuren gebildet würden. Wir haben zunächst Versuche in dieser Richtung mit dem benzylirten Chinolin ausgeführt, und zwar konnten wir für diesen Zweck direkt das Additionsprodukt von Benzylchlorid und Chinolin zur Anwendung bringen, da ja frühere Versuche gelehrt haben, dass diese Verbindung mit dem salzsauren Salz des Benzylechinolins identisch ist, und ja während des Verlaufs der Oxydation in alkalischer Lösung das Salz immer unter Abscheidung der freien Base zerlegt wird. Für unsere ersten Versuche hatten wir den Oxydationsvorgang so berechnet, dass einerseits die zur Bildung von Pyridindicarbonsäure und Benzoësäure nöthige Menge übermangansaures Kali, andererseits die zur Bildung einer Benzylpyridindicarbonsäure genügende Menge übermangansaures Kali zur Einwirkung gebracht wurde; das sind im ersten Falle 11 resp. 12, im zweiten Falle 9 Atome Sauerstoff. Zur Ausführung der Oxydation wurde das Chinolinbenzylchlorid in einer reichlichen Menge Wasser (2 Liter auf 10 g) gelöst, und in diese nach dem Anwärmen auf dem Wasserbade nach und nach die ziemlich concentrirte wässerige Lösung der betreffenden

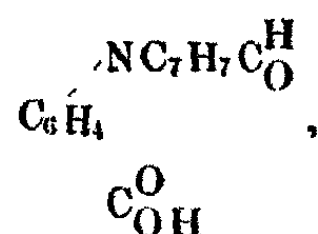
Quantität übermangansaures Kali zugesetzt. — Dabei entwickelt sich, das gilt auch für die später zu erwähnenden Versuche, sofort ein intensiver Geruch, der auf's Täuschendste an Geranium erinnert, aber, so deutlich er auch längere Zeit hervortritt, doch nur von Spuren eines Produktes herrührt, dessen Isolirung unmöglich ist. Nach beendeter Zugabe des übermangansauren Kalis wird die ziemlich stark alkalische Flüssigkeit vom ausgeschiedenen Braunstein abfiltrirt, etwa auf $\frac{1}{6}$ ihres Volumens eingedampft und mit Salzsäure gefällt. Dadurch scheidet sich aus heisser Lösung eine zusammengeschmolzene Säuremasse ab, während, wenn man die eingedampfte Flüssigkeit erst nach dem Erkalten mit Säure übersättigt, ein körnig krystallinischer Niederschlag entsteht. Offenbar repräsentiren diese Ausscheidungen Gemenge von verschiedenen Säuren: Und neben Benzoësäure, welche auch beim Oxydiren mit nur 9 Atomen Sauerstoff immer in nicht unbeträchtlicher Menge entstand und durch ihre Leichtflüchtigkeit mit Wasserdämpfen wie auch durch Sublimation einfach isolirt werden konnte, gelang es uns nach vielen Bemühungen, noch zwei Säuren, die eine vom Schmelzpunkt 176° C., die andere vom Schmelzpunkt 196° C., rein darzustellen; freilich war die Ausbeute an diesen Säuren eine auffallend geringe, und daneben unzweifelhaft noch eine ganze Anzahl anderer, zum Theil verharzter Produkte gebildet. Nachdem die eine der oben erwähnten Säuren als Benzylamidobenzoësäure, die andere als deren formylirtes Derivat erkannt worden war, da begannen wir erst klaren Einblick in die Reaktion zu erhalten und zu erkennen, dass wir bis dahin immer viel zu bedeutende Sauerstoffmengen angewandt hatten.

Wendet man, wie die Entstehung der Formylbenzylamidobenzoësäure verlangt, zur Oxydation von einem Molekül Chinolinbenzylchlorid die nur 5 Atome Sauerstoff repräsentirende Menge übermangansaures Kali an, so geht bei Einhaltung der gehörigen Verdünnung der Prozess im Ganzen ziemlich glatt vor sich, wenn auch wohl die Bildung geringer Spuren von Benzoësäure nicht zu vermeiden sein mag. Dass aber die Reaktion der Hauptsache nach im Sinne der folgenden Gleichung:



verläuft, kann keinem Zweifel unterliegen; und wie mit der Entstehung der Benzylamidobenzoëssäure wohl die Thatsache als direkt erwiesen zu betrachten ist, dass in dem Benzylchinolin der Benzylrest an Stickstoff gebunden ist, so lehrt dieser Vorgang andererseits, dass die Alkylchinolinbasen, unzweifelhaft in Folge der Anlagerung der Alkylreste an den Stickstoff, oder wie wir es uns erklären, weil in ihnen das Stickstoffatom fünfwerthig ist, der Oxydation in ganz anderem Sinne anheimfallen, als das Chinolin mit seinem dreiwertigen Stickstoffatom.

Die Formylbenzylamidobenzoëssäure,



ist in kaltem Wasser kaum, und auch in heissem Wasser sehr schwer löslich.

Aus der heissen wässerigen Lösung scheidet sie sich in feinen farblosen Krystallnadeln aus. Von kockendem Alkohol wird sie in reichlicher Menge aufgenommen, indem die Lösung eine schöne blaue Fluorescenz annimmt; und scheidet sich beim Erkalten in grossen, farblosen, tafelförmigen Krystallen aus, die den constanten Schmelzpunkt 196°C . (uncorr.) zeigen.

Die Analysen ergaben: $\text{C} = 70.22$ und 70.47 pCt., $\text{H} = 5.5$ und 5.7 pCt., während die Formel verlangt 70.5 pCt. C und 5.1 pCt. H . Durch Behandeln mit alkoholischer Kalilauge wird die formylirte Säure leicht verseift zu:

Benzylamidobenzoëssäure: Diese krystallisirt aus heissem Alkohol, je nach den Concentrationsverhältnissen in feinen büschelförmig gruppirten langen Nadeln, oder in dicken Prismen, und schmilzt bei 176°C . (uncorr.). Die Analysen ergaben $\text{C} = 73.56$ pCt. und 73.99 pCt., $\text{H} = 5.95$ pCt. und 5.75 pCt., $\text{N} = 6.41$ pCt., während die Formel: $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NHC}_7\text{H}_7 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ verlangt:

$$\text{C} = 74.01 \text{ pCt.}, \text{H} = 5.72 \text{ pCt.}, \text{N} = 6.17 \text{ pCt.}$$

Mit der eingehenden Untersuchung der Salze sind wir gegenwärtig noch beschäftigt, nur sei erwähnt, dass das salzsaure Salz aus concentrirter Salzsäure in grossen tafelförmigen Krystallen ausgiesst, welche bei $104 - 106^\circ \text{C}$. (uncorr.) schmelzen. Diese salzsaure Verbindung liefert mit Platinchlorid ein gelbes Doppelsalz, das aus Alkohol in schönen orangegelben Täfelchen krystallisirt, die bei 158°C . (un-

corr.) schmelzen, und bei den Analysen 22.49 pCt. Pt und 22.78 pCt. Pt finden liessen, während die Formel:



22.72 pCt. Pt erfordert.

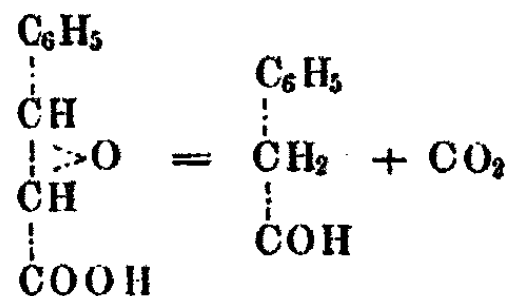
Gleichzeitig mit der vorstehenden Untersuchung hatte der eine von uns in Gemeinschaft mit Hrn. Zieger die Oxydation des Chinolinäthylbromids ausgeführt, und auch dabei denselben Verlauf der Reaction constatirt. Leider wurde Hr. Zieger der vollständigen Beendigung seiner Arbeit durch einen schnellen Tod entrissen. Die von demselben zur Definirung der von ihm entdeckten Formyläthylamidobenzoësäure und Aethylamidobenzoësäure ausgeführten Analysen und Bestimmungen sollen in der nächsten Zeit zur ausführlichen Veröffentlichung gebracht werden.

Freiburg i. B., im Mai 1883.

252. A. Lipp: Ueber Phenylglycerinsäure.

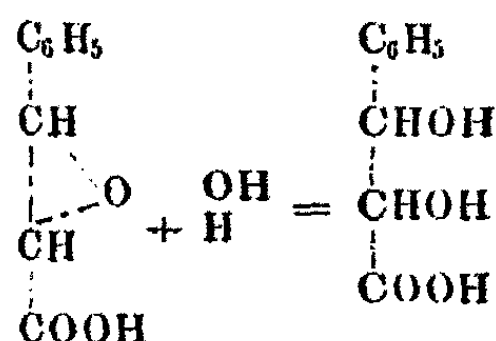
(Eingegangen am 23. Mai.)

Zur Darstellung des Phenyläthylaldehyds aus Phenylchlormilchsäure fanden Erlenmeyer und ich es am zweckmässigsten, wenn 1 Molekulargewicht Phenylchlormilchsäure mit 2 Molekulargewicht Natriumhydroxyd in wässriger Lösung schwach erwärmt und hierauf gleich mit der entsprechenden Menge angesäuert wird. Die gebildete Phenoxacrylsäure zersetzt sich dann zum Theil im Sinne folgender Gleichung:



Durch Destillation mit Wasserdampf wird der entstandene Aldehyd von den übrigen Produkten entfernt. Auf diese Weise erhielten wir etwa 55^o des theoretisch zu erwartenden Aldehyds. Nicht grösser ist die Ausbeute, wenn man reines phenoxacrylsaures Natrium in Wasser löst und nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure mit Wasserdampf destillirt. Es muss daher die Phenoxacrylsäure hierbei noch nach einer anderen Richtung hin zersetzt werden.

Der Gedanke, dass sie durch Aufnahme der Wasserbestandtheile in Phenylglycerinsäure übergehe, lag um so näher, als Erlenmeyer und Kinkelin¹⁾ bei der analogen Oxypropionsäure (Glycidsäure) unter gleichen Verhältnissen nur wenig Aethylaldehyd der Hauptsache nach aber Glycerinsäure erhielten.



In der That gelingt es leicht, aus den Destillationsrückständen eine Säure zu isoliren, welche die Zusammensetzung und Eigenschaften der Phenylglycerinsäure besitzt.

Wird nach dem Abtreiben des Phenyläthylaldehyds der Retorteninhalt auf dem Wasserbade möglichst weit eingeeengt, so erhält man daraus durch Ausziehen mit Aether und Abdestilliren desselben einen stark sauren, etwas bräunlich gefärbten Syrup, der sich in Wasser grösstentheils unter Zurücklassung eines braunen Oels auflöst. Wird diese fast farblose Lösung bis zur Syrupconsistenz auf dem Wasserbade eingeeengt, so erstarrt sie nach längerem Stehen über Schwefelsäure vollständig zu einer krystallinischen Masse von unreiner Phenylglycerinsäure.

Zur weiteren Reinigung wird die über Schwefelsäure vollständig getrocknete Masse mit wasser- und alkoholfreiem Aether behandelt, welcher zunächst die Verunreinigungen auflöst und die Phenylglycerinsäure, welche ziemlich schwer in absolutem Aether löslich ist, als weisses Pulver zurücklässt. Durch Umkrystallisiren aus warmem Aether wird sie dann in durchsichtigen, glänzenden Blättchen erhalten, welche nach freundlicher Mittheilung des Hrn. Prof. K. Haushofer dem monoklinen System angehören. Die Analyse ergab folgende Resultate:

	Gefunden		Berechnet f. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{COOH}$
	I.	II.	
C	58.96	59.39	59.34 pCt.
H	5.63	5.60	5.49 »

Die Phenylglycerinsäure löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol, ziemlich schwer in absolutem Aether. Einer ätherischen Lösung kann sie durch wiederholtes Ausschütteln mit Wasser fast vollständig entzogen werden. In Benzol und Chloroform ist sie in

¹⁾ Diese Berichte XIII, 457.

der Kälte fast unlöslich, löst sich dagegen in etwas grösserer Menge beim Kochen darin auf. Am besten krystallisirt sie aus der ätherischen Lösung. Sie schmilzt bei 143–144°, wobei schwache Zersetzung stattfindet. Durch wiederholtes Umkrystallisiren wird dieser Schmelzpunkt nicht verändert; wird sie höher erhitzt, so tritt bei etwa 160° eine ziemlich glatte Zersetzung in Phenyläthylaldehyd, Kohlendioxyd und Wasser ein.

Eine concentrirte wässrige Lösung der Phenylglycerinsäure, mit Ammoniak neutralisirt, giebt mit salpetersaurem Silber versetzt einen flockigen, weissen Niederschlag, der nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen reines phenylglycerinsaures Silber von der Zusammensetzung $C_6H_5CHOH \cdot CHOH \cdot COOAg$ darstellt. Beim Erhitzen desselben tritt der stechende Geruch des Phenyläthylaldehyds auf.

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_9O_4Ag$
Ag	37.00	37.37 pCt.

Glaser¹⁾, welcher zuerst über eine Phenyl-dihydroxypropionsäure berichtet, beschreibt dieselbe als ein mit den Wasserdämpfen flüchtiges Oel; demnach hatte er jedenfalls keine Phenylglycerinsäure unter den Händen.

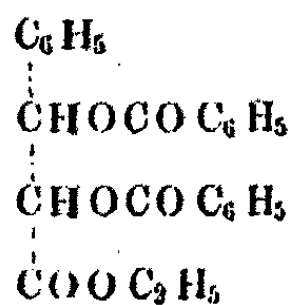
Später stellten dann Anschütz und Kinnicutt²⁾ Phenylglycerinsäure dar, indem sie Bibromzimmtsäureäthylester durch Erhitzen mit Silberbenzoat in die entsprechende Benzoylverbindung und diese durch Zersetzung mit Kaliumhydroxyd in die Säure überführten. Letztere stimmt bis auf den Schmelzpunkt in allen Eigenschaften mit der oben beschriebenen Phenylglycerinsäure überein. Den Schmelzpunkt geben sie bei 117° an. Ich glaube indessen, dass diese Differenz nur von einer kleinen Verunreinigung herrührt, denn es ist ziemlich schwer die Phenylglycerinsäure in ganz reinem Zustande zu erhalten, wenn man nicht mit grösseren Mengen arbeitet. Die volle Identität beider Säuren ist aber sicher gestellt durch das ganz gleiche Verhalten der Dibenzoylphenylglycerinsäureäthylester.

Wird der Aethylester der Phenylglycerinsäure, den man leicht durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Säure erhalten kann, mit etwas mehr als der berechneten Menge Benzoylchlorid im Oelbad auf 150° erhitzt, bis keine Salzsäure mehr entweicht, so erstarrt das Reaktionsprodukt beim Erkalten krystallinisch und kann mit Alkohol, worin der Dibenzoylphenylglycerinsäureäthylester schwer löslich ist, gewaschen werden. Durch Umkrystallisiren aus Toluol wird er in gut ausgebildeten Krystallen erhalten. Die

¹⁾ Zeitschr. f. Chemie 1867, 63.

²⁾ Diese Berichte XII, 537.

Analyse derselben ergab Zahlen, die gut für Dibenzoylphenylglycerinsäureäthylester

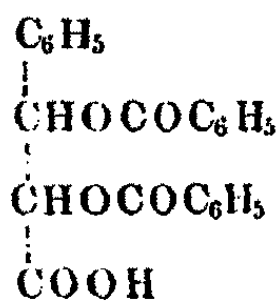


stimmen.

	Gefunden	Berechnet
C	71.35	71.76 pCt.
H	5.54	5.26 »

Er löst sich ziemlich schwer in kaltem Alkohol, viel leichter in heissem; in Aether ist er leicht löslich, ebenso löst er sich un schwer in Toluol; von Wasser wird er dagegen nicht aufgenommen. Bei 109° schmilzt er glatt zu einer farblosen Flüssigkeit. Wie in diesen Eigenschaften, so stimmt er auch in seiner Krystallform nach den Untersuchungen des Hrn. Prof. K. Haushofer vollständig mit dem von Anschütz und Kinnicutt dargestellten Ester überein. Es ist demnach die als Nebenprodukt bei der Darstellung des Phenyläthylaldehyds erhaltene Säure identisch mit der von letzteren dargestellten Phenylglycerinsäure und kann in der von mir beschriebenen Weise leicht in grösserer Menge erhalten werden.

Als ich behufs Darstellung des Dibenzoylphenylglycerinsäureesters genau so verfuhr, wie es Anschütz und Kinnicutt angeben, nämlich 2 g Säure mit 5 g Benzoylchlorid im Oelbade auf 150° erhitzte, so lange sich noch Chlorwasserstoff entwickelte, hierauf mit dem gleichen Volumen absoluten Alkohols verdünnte und trockene Salzsäure einleitete, erhielt ich beim Erkalten eine krystallinische Ausscheidung, die nicht den erwarteten Ester, sondern die freie Dibenzoylglycerinsäure darstellte. Durch Waschen mit wenig Alkohol und Umkrystallisiren aus Benzol wird sie rein erhalten. Die Analyse gab für die Formel



stimmende Zahlen.

	Gefunden	Berechnet
C	70.90	70.79 pCt.
H	4.81	4.61 »

In kaltem Wasser ist sie unlöslich, äusserst schwer löslich in kochendem, Alkohol löst sie nicht besonders leicht auf, die Lösung reagirt stark sauer; Benzol löst sie in der Kälte sehr schwer, leichter hingegen beim Kochen, beim Erkalten scheidet sie sich aus dieser Lösung in weissen Nadelchen aus.

Alkalien und deren Carbonate lösen die Dibenzoylphenylglycerinsäure leicht auf; durch Säuren wird sie aus dieser Lösung wieder unverändert abgeschieden. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 187°, wobei sie sich unter Gasentwicklung zersetzt. Die Ueberführung der Dibenzoylphenylglycerinsäure in den Aethylester durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung ist mir nicht gelungen.

Noch möge bemerkt werden, dass die Phenylglycerinsäure bei der Einwirkung rauchenden Bromwasserstoffs schon bei gewöhnlicher Temperatur in eine Phenylbrommilchsäure übergeht, welche mit der zuerst von Erlenmeyer¹⁾ sowie von Schmitt²⁾ als Zersetzungsprodukt der Bibrompropionsäure beobachteten, von Glaser³⁾ hernach genauer untersuchten isomer, also Phenyl- β -brom- α -hydroxypropionsäure ist. Ueber diese wird Hr. Leschhorn, der mit der genaueren Untersuchung der Phenylglycerinsäure im hiesigen Laboratorium beschäftigt ist, seinerzeit Näheres mittheilen.

München, den 17. Mai. Laboratorium der techn. Hochschule.

253. J. Plöchl und F. Blümlein: Beitrag zur Constitution des Benzoylcarbinols.

(Eingegangen am 23. Mai.)

Aldehyde wie Ketone haben bekanntlich die Fähigkeit, Blausäure anzulagern und in die sogenannten Cyanhydrine, resp. Hydroxycarbonsäuren überzugehen. Diese allgemeine Reaktion ist namentlich in den letzten Jahren auf die verschiedensten Aldehyde und Ketone der Fettreihe und der aromatischen Reihe mit gutem Erfolge angewendet und auf diese Weise eine grosse Zahl von Hydroxysäuren dargestellt worden.

Eine neue Klasse von Körpern, die sich in ihrem Verhalten eng an die Aldehyde und Ketone anschliessen, ist mit der Darstellung der sogenannten Ketonalkohole bekannt geworden. Wir kennen bis jetzt mit Sicherheit nur zwei Repräsentanten dieser interessanten Verbindungen; es sind dies der Acetonalkohol (Acetol)⁴⁾ von Emmerling

¹⁾ Zeitschr. f. Chem. 1864, 545.

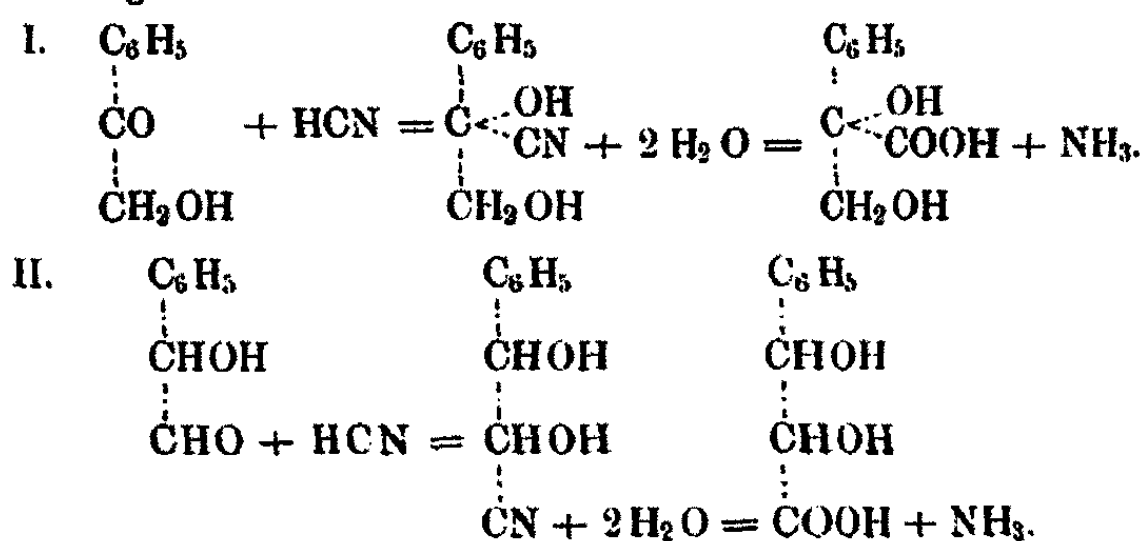
²⁾ Ann. Chem. Pharm. 127, 319.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 147, 83.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 204, 27.

und das Benzoylcarbinol¹⁾ von Hunaeus und Zincke. Die Entdecker dieser wichtigen Körper haben sich nun auch mit der Aufklärung der Constitution derselben befasst, und wenn man heute ziemlich allgemein annimmt, dass sie als »wahre Ketonalkohole« und nicht als Hydroxysäure-Aldehyde zu betrachten seien, so darf nicht übersehen werden, dass ein direkter Beweis hierfür bislang nicht erbracht wurde; es müsste denn sein, dass die Ausführungen von Hunaeus und Zincke²⁾ über die Constitution des Benzoylcarbinols als absolut beweisend angesehen würden. Indessen schien eine Umlagerung des Acetophenonacetins beim Verseifen von vorneherein nicht undenkbar, ähnlich wie Vinyläthyläther und Phenylvinyläthyläther beim Verseifen nicht die entsprechenden Alkohole, sondern Aldehyde liefern, und konnte es daher nur wünschenswerth sein, weitere Beweise für die Constitution des Benzoylcarbinols beizubringen.

Die oben erwähnte Reaktion haben wir nun auch auf die Ketonalkohole und zwar zunächst auf das leicht zu beschaffende Benzoylcarbinol übertragen, um auf diese Weise einen neuen sichereren Anhaltspunkt für die Beurtheilung der Constitution dieses Körpers zu erlangen. Besitzt nämlich das Benzoylcarbinol die Struktur, welche seiner Bezeichnung zu Grunde liegt, so muss durch Anlagerung von Blausäure und Verseifung des Nitrils eine Dihydroxycarbonsäure entstehen, welche mit der von Fittig's Schüler, Kast³⁾, auf anderem Wege erhaltenen Atroglycerinsäure identisch ist. Stellt dagegen das Benzoylcarbinol den Aldehyd der Mandelsäure vor, so musste aus diesem durch Anlagerung von Blausäure und Zersetzung des Cyanhydrins eine Säure resultiren, welche mit der zuerst von Anschütz und Kinnicutt⁴⁾ dargestellten und jüngst von A. Lipp als Nebenprodukt bei der Phenyläthylaldehyddarstellung gewonnenen Phenylglycerinsäure übereinstimmt. Nachstehende Formelgleichungen werden das Gesagte erläutern:



¹⁾ Diese Berichte X, 1487.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 204, 27.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 206, 20.

⁴⁾ Diese Berichte XII, 537.

Das Experiment entschied nun zu Gunsten der ersten Formel.

Das zu diesen Versuchen dienende Benzoylcarbinol war aus Acetophenon durch Bromiren und Acetyliren erhalten worden.

Beim Bromiren des Acetophenons hat sich die jüngst von Mühlau¹⁾ angegebene Methode, sowohl mit Rücksicht auf die gute Ausbeute, als insbesondere der einfachen Operation wegen, als ganz vorzüglich bewährt.

Aus dem Bromacetophenon wurde durch Erhitzen mit alkoholischer Lösung von essigsäurem Kali das Acetin dargestellt, welches schon Graebe²⁾ auf die gleiche Weise aus Chloracetophenon erhalten hatte. Nach dem Umkrystallisiren aus Petroleumäther zeigte es den angegebenen Schmelzpunkt 50° und eine Elementaranalyse bestätigte dessen Reinheit.

Was die Verseifung des Essigäthers mit kohlensauren Alkalien anlangt, haben wir gefunden, dass sie mit kleinen Mengen ausgeführt erheblich bessere Ausbeuten an Carbinol liefert als bei Anwendung grösserer Portionen. Es tritt dann nur wenig Harz und immer etwas Bittermandelöl auf, welches schon Hunnius³⁾ beobachtete, als er statt kohlensaurer kaustische Alkalien einwirken liess. Das beim Erkalten abgeschiedene Carbinol wird am besten aus Ligroin rein erhalten. Es schmilzt im wasserfreien Zustande bei 86—87°. Die Analyse ergab mit der Formel $C_8H_8O_2$ übereinstimmende Zahlen.

Bringt man reines Benzoylcarbinol mit absoluter Blausäure zusammen, so löst es sich mit grosser Leichtigkeit auf; erst nach langem Stehen dieser Lösung bei gewöhnlicher Temperatur, etwas rascher beim Erwärmen auf etwa 40—50° vollzieht sich unter Volumabnahme die Bildung des Cyanhydrins: Bessere Dienste leistet hier wiederum die nascente Blausäure. Die Operation wird dann in derselben Weise ausgeführt, wie es der Eine⁴⁾ von uns bereits früher angegeben.

Das auf die eine oder andere Weise erhaltene Nitril krystallisirt beim Verdunsten der ätherischen Lösung in langen, dicken Nadeln, welche schon bei 40° erweichen und unter beständiger Abgabe von Blausäure bei 55—57° schmelzen. Eine Stickstoffbestimmung gab ein etwas zu niedriges Resultat, was jedenfalls in der leichten Zersetzbarkeit der Verbindung seinen Grund hat.

Das Cyanhydrin des Benzoylcarbinols löst sich leicht in concentrirter Salzsäure, schon nach wenigen Minuten tritt Braunfärbung der Lösung und beim Umschütteln Abscheidung eines flockigen Harzes ein. Nach etwa einstündiger Digestion verdünnet man mit Wasser und

¹⁾ Diese Berichte XV, 2464.

²⁾ Diese Berichte IV, 35.

³⁾ Diese Berichte X, 2010.

⁴⁾ Diese Berichte XIV, 1316.

kocht die Lösung zur Ueberführung des Säureamids in die Säure kurze Zeit, wobei sich das Harz zusammenballt und nach dem Erkalten durch Filtration leicht getrennt werden kann. Die klare, fast farblose Lösung muss nun vor dem Eindampfen auf dem Wasserbade von der überschüssigen Salzsäure durch Neutralisation befreit werden, da starke Mineralsäuren auf die entstandene organische Säure zerstörend einwirken.

Der trockene Eindampfrückstand wird mit Aether extrahirt. Durch Umkrystallisiren des noch unreinen Auszuges aus heissem Wasser erhält man eine in Warzen krystallisirende Säure, welche den Schmelzpunkt 146° zeigt und nach der Elementaranalyse die Formel $C_9H_{10}O_4$ besitzt. Sie stimmt in allen Eigenschaften mit der von Kast dargestellten Atroglycerinsäure überein. Zur genaueren Identificirung wurde auch noch das Calcium- und Baryumsalz dargestellt, welche beide, übereinstimmend mit Kast's Angabe, wasserfrei krystallisiren, während die entsprechenden Salze der Stycerinsäure Krystallwasser enthalten. Zu bemerken ist noch, dass auch die Atroglycerinsäure ebenso wie die Stycerinsäure etwas über den Schmelzpunkt erhitzt unter Kohlensäureabspaltung Phenyläthylaldehyd liefert. Rauchende Bromwasserstoffsäure verwandelt die Stycerinsäure nach Lipp in eine Phenylbrommilchsäure, während die Atroglycerinsäure kein Bromsubstitutionsprodukt liefert, sondern hierbei verharzt wird.

Nach diesem Ergebniss kann es wohl kaum mehr einem Zweifel unterliegen, dass das Benzoylcarbinol die ihm von seinen Entdeckern zugeschriebene Constitution besitzt und auch seinen Namen mit Recht verdient. Diese Thatsache dürfte aber zugleich auch als eine Bestätigung für die jüngst von Emmerling¹⁾ in seiner interessanten Mittheilung über eine neue Bildungsweise des Acetols aus Zucker ausdrücklich hervorgehobene Struktur dieses Körper als Acetonalkohol dienen, da letzteres das völlige Analogon des Benzoylcarbinols in der Fettreihe vorstellt.

München, 21. Mai 1883. Chem. Laborat. d. techn. Hochschule.

254. Br. Pawlewski: Zur Dampfdichte-Bestimmung.

(Eingegangen am 23. Mai.)

Es ist unstreitig, dass die Methoden der Dampfdichtebestimmung durch V. Mayer ungemein vereinfacht wurden. Diese Methode jedoch, sowie auch ihre späteren Veränderungen sind nur Vereinfachungen bis zu einer gewissen Grenze — sie sind einfacher und leichter nur im Ver-

¹⁾ Diese Berichte XVI, 837.

gleiches zu den älteren Methoden von Dumas und Hofmann, sie bieten jedoch das nicht, was man von exacten, genauen und leichten Methoden in der Ausführung verlangt.

Es scheint mir, dass durch eine entsprechende Modification der Dumas'schen Methode dieses Ziel gänzlich erreicht werden kann. Die von mir weiter unten angegebene Modification der Dumas'schen Methode beruht 1) auf Verringerung des Volums der Gefässe von 200—500 ccm auf 20—30 ccm, wobei man nur $\frac{1}{2}$ —1 ccm der Substanz braucht; 2) auf dem Ersatz des Zuschmelzens der Röhren im Dumas'schen Apparate durch ein luftdichtes und schnelles Schliessen desselben; 3) auf dem constanten Gebrauche eines und desselben Apparates, in Folge dessen das Volum desselben bei gewissen Temperaturen constant und bekannt ist, wodurch weiter das Umrechnen der Resultate sich viel einfacher, als nach den Formeln von V. Meyer, oder sogar nach Brown, gestaltet.

Nach Dumas berechnen wir aus dem Gewichte des lufthaltigen Apparates bei t^0 und B_0 das Gewicht m der in demselben befindlichen Luft nach der Formel

$$m = \frac{0.0012932 \cdot V \cdot B_0}{(1 + \alpha t) \cdot 760} \dots \dots (I).$$

Diese Formel kann, bei dem Volum von 20—30 ccm, bei einer nicht stark variirenden Zimmertemperatur (circa 20^0 C.), bei welcher das Wägen geschieht, vereinfacht werden, da man, ohne einen Fehler zu begehen, das Volum V des Apparates für constant annehmen kann, demnach wird auch das Produkt $0.0012932 \cdot V$ constant sein. Bezeichnen wir es der Kürze halber durch K . Ferner haben wir für die Grösse $(1 + \alpha t)$ Tabellen, — es sei die dort gefundene Zahl $= N$. Indem wir die Constante K durch 760 dividiren, erhalten wir eine neue Constante D und die Formel (I) wird demnach in

$$m = \frac{K \cdot B_0}{N \cdot 760} = \frac{D \cdot B_0}{N} \dots \dots (II).$$

umgewandelt.

Es ist selbstverständlich, dass, wenn wir das Gewicht des Gefässes kennen, dieser ganze Theil der Rechnung fortfällt. Sie kann jedoch zur Gewichtscontrolle des Gefässes dienen, besonders dann, wenn die Stöpsel aus Kautschuk sind (s. unten), oder die Glasschliessungen angefettet werden.

Nach dem bei t^0 und B'_0 angestellten Versuche berechnen wir das Gewicht n der im Apparate befindlichen Luft unter denselben Verhältnissen aus der Formel

$$n = \frac{0.0012932 \cdot V \cdot (1 + \alpha t) \cdot B'_0}{(1 + \alpha t) \cdot 760} \dots \dots (III),$$

wo α den Ausdehnungscoefficienten des angewandten Apparates zwischen gewissen Grenzen anzeigt. Wenn man nun Versuche bei verschiedenen,

jedoch constanten Temperaturen ausstellt, z. B. bei 100°, 200° u. s. w., und wenn man dabei denselben Apparat benutzt, so erhält man aus der Formel (III) das Produkt $0.0012932 \cdot V(1 + \alpha t')$ und den ganzen Nenner als constante Grössen. Bezeichnen wir den Nenner durch R und das Produkt $0.0012932 \cdot V(1 + \alpha t')$ durch M ; der Bruch M/R stellt also eine neue Constante $= C$ vor, und die ganze Formel (III) wird demnach die Gestalt

$$n = \frac{M \cdot B'_0}{R} = C \cdot B'_0 \dots \dots (IV).$$

annehmen.

Wir berechnen also leicht das Gewicht des gleichen Luftvolumens, welches der Dampf bei t' und B'_0 einnimmt, durch einfache Multiplikation der Constanten C durch den Barometerstand B' auf B'_0 reducirt. Wenn wir das Gewicht a des Dampfes und das der Luft n bei gleichen Verhältnissen kennen, erhalten wir die Dampfdichte

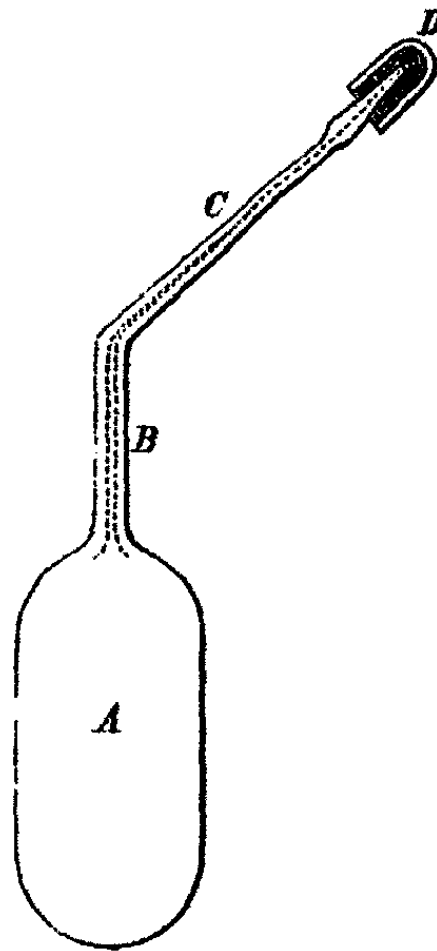
$$D = a : n \dots \dots (V).$$

Auf diese Weise wird die Dumas'sche Formel derart vereinfacht, welche schon nichts zu wünschen übrig lässt.

Was die technische Seite anbelangt, vereinfache ich sie folgendermassen:

Für wenige oder einzelne Versuche verwende ich ein 6—7 cm hohes Gefäss A vom Inhalte 20—30 ccm, welches im inneren Durchmesser 18 mm zählt, der äussere Durchmesser beträgt 23—24 mm. Das Gefäss ist in ein dickwandiges Röhrchen B ausgezogen, welches eine 1 mm breite Oeffnung hat. Dieses Röhrchen ist in einer 2—3 cm grossen Entfernung vom Gefässe in einem schrägen Winkel umgebogen. Die Länge des Röhrchens BC beträgt 10—12 cm, am Ende hat er eine etwas konische Gestalt. Dieses Röhrchen schliesse ich nach dem Versuche mit dem Hütchen D , welches aus einem 10—12 mm langen, 5—7 mm breiten Röhrchen besteht und an einem Ende zugeschmolzen, am anderen glatt zugeschliffen ist. In diesem Röhrchen ist ein dickwandiges Kautschukröhrchen angebracht, welches eine enge Oeffnung besitzt. Indem man dasselbe auf das konische Röhrchen des Apparates auflegt, erhält man einen luftdichten Verschluss. Das Schliessen geschieht schneller und ist sicherer als das Zuschmelzen, wobei der Apparat unversehrt

Fig. 1.



und zu weiteren Versuchen anwendbar bleibt. Den Apparat taucht man in ein Bad sammt dem ganzen Theile des Röhrens B und erwärmt zur nöthigen Temperatur.

Die vermittelt dieses Apparates erhaltenen Resultate sind vortrefflich. Zwar wird durch das Auflegen des Hütchens ein gewisses Volumen Luft in's Gefäss eingeführt, dasselbe ist aber im Verhältniss zum Volum des Gefässes unendlich klein und beeinflusst nicht die Resultate. Das Erwärmen vollbringt man in einem gewöhnlichen Becherglase von mittlerer Grösse; man benöthigt hier keine speciellen Stative, complicirte Bäder und Oefen. Erwärmen kann man in Wasser, Oel, Paraffin u. dergl., den Apparat an einem Drahte befestigt taucht man in ein Bad. Das praktische Verfahren kann demnach kaum einfacher sein.

Der oben beschriebene Apparat ist nur insofern mangelhaft, dass er bei häufigen und zahlreichen Versuchen sich ziemlich schwer reinigen und trocknen lässt. In diesem Falle gebrauche ich den Apparat A

Fig. 2.

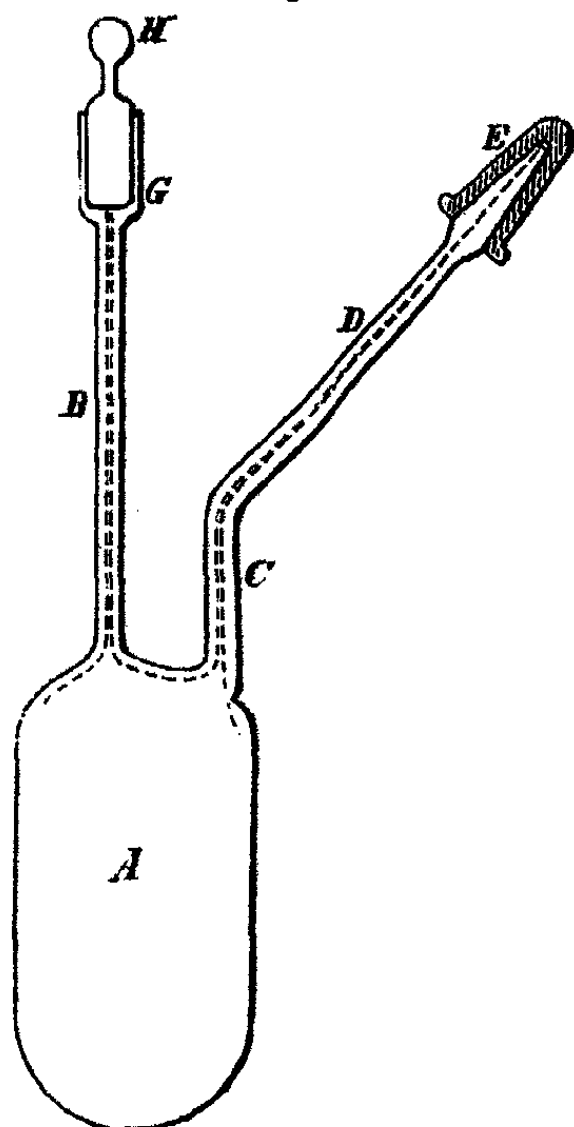


Fig. 2¹⁾, welcher mit zwei Röhren versehen ist. Das eine Röhren B ist oben bei G erweitert, das Röhren CD ist seitwärts so wie im vorigen Apparate angebracht. Das 8 cm lange Röhren B hat einen $1\frac{1}{2}$ —2 mm engen inneren Durchmesser, das Röhren CD endet in der Höhe der Basis der Erweiterung G, sein innerer Durchmesser beträgt 1 mm. Die Höhe der Erweiterung beträgt $1\frac{1}{2}$ cm der grösseren Reibungsfläche und des guten Schliessens halber. Die Basis der Erweiterung muss flach horizontal, nicht konisch sein. Das Röhren D wird entweder mit einem kurzen Hütchen, wie vorher, oder mit einem geschliffenen Glashütchen geschlossen, dennoch aber muss es konisch und gut zugeschliffen sein — die Reibungsfläche, also auch die Höhe des Hütchens muss ungefähr $1\frac{1}{2}$ cm betragen. Das Gefäss A hat $1\frac{1}{2}$ —2 mm im Glase.

¹⁾ Zu beziehen von Fr. Müller in Bonn à 3,50 Mk.

Solche Apparate lassen sich leicht reinigen und trocknen, sie sind daher in der Anwendung sehr handbar und bequem.

Bei nicht allzu hohen Temperaturen ist der Glasverschluss luftdicht. Bei höheren Temperaturen, z. B. über 200°, kann man Kautschukschliessungen oder angefettete Glasstöpsel anwenden, aber dann muss man statt einmal, zweimal den Apparat wägen.

Als Belege der Brauchbarkeit dieser Apparate führe ich nachstehende erhaltene Resultate an:

	Gefunden	Berechnet	Diff.
1. Propylalkohol, C_3H_8O	2.10	2.08	+ 0.02
2. Valerylen, C_5H_8	2.38	2.35	+ 0.03
3. Amylen, C_5H_{10}	2.53	2.42	+ 0.11
4. Methylacetat, $C_3H_6O_2$	2.53	2.56	- 0.03
5. Aethyläther, $C_4H_{10}O$	2.61	2.56	+ 0.05
6. Propylchlorid, C_3H_7Cl	2.75	2.71	+ 0.04
7. Diallyl, C_6H_{10}	2.82	2.84	- 0.02
8. Benzol, C_6H_6	2.71	2.70	+ 0.01
9. Propylformiat, $C_4H_8O_2$	3.05	3.05	± 0.00
10. Aethylacetat, $C_4H_8O_2$	3.04	3.05	- 0.01
11. Hexan, C_6H_{14}	3.12	2.98	+ 0.14
12. Aethylbromid, C_2H_5Br	3.79	3.77	+ 0.02
13. Chloroform, $CHCl_3$	4.19	4.14	+ 0.05
14. Phosphortrichlorid, PCl_3	4.70	4.76	- 0.06
15. Kohlenstofftetrachlorid, CCl_4 (käufl.)	5.14	5.33	+ 0.19
16. Brom, Br_2 (käufl.)	5.46	5.53	- 0.08

Lemberg (Lwón. Galizien), den 20. Mai 1883.

Chem.-techn. Laborat. d. k. k. Hochschule.

255. C. Paternó: Zur Geschichte der Sulfonsäuren des Cymols.

(Eingegangen am 22. Mai.)

Im VII. Hefte dieser Berichte, auf Seite 1016, sagt Herr Ad. Claus, anlässlich einiger Bemerkungen über die Sulfosäure des Cymols, welche sich durch die Schwerlöslichkeit ihres Barytsalzes auszeichnet, und von mir zum ersten Male bereitet worden ist, dass ich und Spica immer ihm gegenüber behauptet hätten, dass diese Säure die zweite Sulfosäure des Paracymols repräsentire. — Dieses ist nun vollkommen unrichtig.

Als ich im Jahre 1874 das Barytsalz, von dem jetzt die Rede ist, beschrieb (*Gazz. chim. ital.* IV, 115), habe ich mich, nach An-

führung der Analyse desselben darauf beschränkt, folgende Worte hinzuzufügen:

»Die Analyse beseitigt den Zweifel, dass man es hier mit einem basischen Salze zu thun gehabt hätte.«

Nach jener Zeit erinnere ich mich nicht, dass ich mich jemals weiter mit diesem Salze beschäftigt und noch weniger, dass ich mich über seine Natur für oder gegen die Ansicht des Hrn. Claus geäussert hätte.

Ich würde wohl die Worte des Hrn. Claus nicht weiter berücksichtigt haben, wenn es das erste Mal wäre, dass Hr. Claus darin seinen Gefallen findet, mich (ich weiss nicht mit welcher Kenntniss des Sachverhaltes) in eine Polemik zu verwickeln, die mir vollkommen fremd ist.

Palermo, den 16. Mai 1883.

256. Theodor Wilm: Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 28. Mai.)

Im Verlaufe einer Arbeit über analytische Bestimmung der Platinmetalle im Platinerz, wobei verschiedene Methoden in Anwendung kamen, bin ich auf einen eigenthümlichen Körper gestossen, dessen Charakter sowohl als chemische Natur mir bis jetzt, trotz zahlreicher Versuche noch nicht gelungen ist endgiltig festzustellen. Weit entfernt davon, schon jetzt die Frage zu entscheiden, ob die Berechtigung vorliege, diesen noch so unvollständig untersuchten Körper für die Verbindung eines neuen Elements anzusehen, erlaube ich mir dennoch schon jetzt eine kurze vorläufige Mittheilung der Umstände, unter welchen ich jenen Körper erhalten habe, sowie über sein Verhalten gegenüber einigen Reagentien zu machen, weil ich mir angesichts der durch die Sommerferien für längere Zeit unterbrochenen Arbeiten nur das Recht der eingehenden Untersuchung der fraglichen Verbindung vorbehalten möchte, ein Studium, welches um so mehr Zeit in Anspruch nehmen dürfte, als manche Eigenthümlichkeiten jenes Körpers, wie aus folgender kurzer Beschreibung zu ersehen, hie und da auf eine Analogie desselben mit den seltensten Elementen, wie Thorium, Titan, Tantal und Niobium deutet, wodurch wiederum eine eventuelle genauere Vergleichung mit jenen so schwer beschaffbaren Präparaten erheischt wird; andererseits aber bei der verhältnissmässig geringen Menge, in denen die unbekante Verbindung im Platinerz vorkommt, zur Gewinnung einer grösseren Portion derselben die Bearbeitung beträchtlicher Quantitäten des theuren und selbst bei uns immer

schwieriger zu habenden Platinerzes (zumal von derselben Fundstätte) nöthig ist.

Von verschiedenen zur möglichst exakten Trennung der Platinmetalle von allen anderen Beimengungen des Erzes angewandten Methoden, über welche ich demnächst zu berichten hoffe, habe ich genauer die Einwirkung von kohlensaurem Baryt auf die Erzlösung untersucht, da es mir besonders darauf ankam, die störenden Verunreinigungen von Eisen, Kupfer, Blei vorweg zu entfernen, welche bekanntlich zum Theil mit in den Niederschlag der Platinmetalle durch Salmiak hineingehen und nach erfolgter Reduktion der Doppelsalze zu Metall sich nicht vollständig durch Ausziehen mit Säuren von den Platinmetallen trennen lassen.

Eine bestimmte abgemessene Menge des vom Osmium-Iridium durch Filtriren getrennte Erzlösung wurde mit einem Ueberschusse von geschlämtem kohlensaurem Baryt in der Kälte gefällt. — Es zeigte sich, dass nur in Bezug auf das Platin allein die Trennung von den unedlen Beimengungen auf diese Weise eine vollständige zu sein scheint, dass aber je nach der Temperatur und Dauer der Einwirkung des Barytsalzes wahrscheinlich verschieden grosse Antheile der übrigen Platinmetalle in den Barytniederschlag eingehen. — Nach quantitativem Auswaschen des Barytniederschlages wurde dieser in Salzsäure gelöst, die Lösung filtrirt und heiss wiederholt mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt. — In dem so entstandenen Niederschlage finden sich ausser allem Kupfer und Spuren von Blei auch alle Platinmetalle, soweit sie durch kohlensaures Baryum mit niedergeschlagen waren, also Palladium, Iridium, Rhodium und Ruthenium im Verein aber mit dem unbekanntem Körper, ein Umstand, der von vornherein gegen eine Analogie desselben mit einem der oben genannten seltenen Elemente spricht, da jene bekanntlich aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff nicht fällbar sind.

Die von der noch Rhodium enthaltenden Flüssigkeit abfiltrirten Schwefelmetalle werden durch Wasserstoff reducirt, zuerst mit Salpetersäure, dann mit Königswasser erschöpft und der unlöslich bleibende schwarzgraue Rückstand nach Wöhler's Methode mit Chlornatrium gemengt im feuchten Chlorstrom aufgeschlossen. — Nach Entfernung der leichtlöslichen Doppelsalze aus der Schmelze bleibt ein hellgraues unlösliches Pulver zurück, welches der weiteren Einwirkung von $\text{NaCl} + \text{Cl}$ widersteht. Schmilzt man das Pulver mit einem Ueberschusse von reinem kohlensaurem Natrium, so bleibt nach dem Auflösen der Schmelze in Wasser oder Salzsäure ein ziemlich schwerer schneeweisser mikroskopisch undeutlich krystallinischer Niederschlag, während vorher demselben beigemengtes Ruthenium und Eisen in Lösung gehen. — Aus diesem weissen höchst beständigen Körper, welcher aller Wahrscheinlichkeit nach ein Oxyd vorstellt, ist es mir

noch nicht gelungen, eine lösliche Verbindung darzustellen, um deren Reaktionen mit solchen anderer bekannter Elemente zu vergleichen. — Die Gewinnung dieses Körpers aus dem Niederschlage durch Schwefelwasserstoff deutet auf ein Element mit metallischen Eigenschaften; welche Verbindungsform aber das eventuell entstandene Sulfid durch die spätere Einwirkung von Chlor und Chlornatrium angenommen, bleibt ungewiss. — Nur Dank der ausserordentlichen Beständigkeit und Indifferenz jenes weissen Pulvers, dessen Menge nicht 0.4 g überstieg, konnte ich zahlreiche Schmelzungen und andere Versuche damit anstellen, ohne sichtbar an Material zu verlieren, insofern ich immer wieder auf die einfachste Weise das ursprüngliche ziemlich schwere weisse Pulver zurückgewann. Weder durch Schmelzen mit einem grossen Ueberschuss von reiner Soda, oder Aetzkali noch mit saurem schwefelsauren Kalium scheint der fragliche Körper eine Umwandlung zu erfahren oder in eine lösliche Verbindung überzugehen; löst man die betreffenden Schmelzen in Wasser oder Salzsäure, so scheidet sich wieder das weisse Pulver unlöslich aus, vermuthlich in unveränderter Form; dieses wird weder von Ammoniak und Alkalien, noch durch Säuren, selbst Königswasser, gelöst oder angegriffen; nur heisse concentrirte Schwefelsäure giebt damit eine klare Lösung, allein der geringste Wasserzusatz genügt schon, um das weisse Pulver unlöslich daraus abzuscheiden; selbst durch Eingiessen der kalten sauren Lösung in viel kaltes Wasser unter Vermeidung von Erwärmung gelingt es nicht eine Lösung darzustellen, da augenblicklich das ursprüngliche unveränderte weisse Pulver, wie es scheint, quantitativ ausfällt. — In trockenem Zustande in Wasserstoffgas erhitzt, ändert sich das Gewicht nicht, nur die weisse Farbe geht nach und nach in eine graue über, ebenso beim blossen Glühen des Pulvers an der Luft. — Der so grau gewordene Körper behält dieselbe Färbung und constantes Gewicht selbst nach dem Glühen in Sauerstoff.

Auch in wässriger Fluorwasserstoffsäure löst sich diese Verbindung nicht; es geht aber eine Umwandlung des vorher beinahe amorphen Pulvers vor sich, indem daraus schöne glänzende durchsichtige mikroskopische Nadeln gebildet werden, welche aber in Wasser unlöslich sind und auch durch Abdampfen der überschüssigen Fluorwasserstoffsäure sich allmählich unter Graufärbung zu zersetzen scheinen. — Ein flüchtiges Fluorid — wie beim Tantal — scheint sich hierbei nicht zu bilden. — Behandelt man die graue undeutlich krystallinische Masse mit concentrirter Schwefelsäure und giesst die kalte Lösung in kaltes Wasser, so scheidet sich das ursprüngliche Pulver unverändert aus, welches aber wahrscheinlich in Folge organischer Beimengungen aus der in Kautschukflaschen aufbewahrten Fluorwasserstoffsäure als schmutzig bräunlichgrauer Niederschlag erscheint; es genügt aber ein blosses Umschmelzen mit Soda oder Kaliumbisulfat und Lösen der

Schmelze in Wasser oder Salzsäure, um das ursprüngliche Pulver in blendend weisser Farbe anscheinend quantitativ zurückzuerhalten.

Auch nach anhaltendem Digeriren dieses Körpers mit fluorwasserstoffsäurem Fluorkalium nebst Fluorwasserstoffsäure vermochte ich keine lösliche Doppelverbindung darzustellen; es schien sich nur ein geringer Theil unter Vergrösserung seines Volums zu einem unlöslichen undeutlich mikroskopisch krystallinischen Pulver umzuwandeln; aus diesem Gemenge liess sich selbst nach langem Erwärmen mit viel Wasser unter Zusatz von Salzsäure Nichts in Lösung bringen. — Durch Behandeln mit Schwefelsäure und Wasser und Umschmelzen mit Soda, wie oben angegeben, konnte ich wiederum die angewandte Substanz zurückgewinnen.

Die Phosphorsalzperle wird durch diesen Körper weder gefärbt noch getrübt, sondern bleibt in der Hitze wie in der Kälte klar und farblos.

St. Petersburg, im Mai 1883. Laboratorium der Kaiserlichen Ingenieur-Akademie.

257. E. Renouf: Ueber einige Derivate des Triphenylmethans.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. d. K. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 28. Mai.)

I. Paraleukanilin und Leukanilin.

Durch die von Otto Fischer (diese Berichte XV, 676) mitgetheilte Darstellungsweise des Paraleukanilins ist diese wichtige Verbindung leicht zugänglich geworden. Von dieser Leukoverbindung sowie auch vom gewöhnlichen Leukanilin (aus technischem Fuchsin) sind jedoch zur Zeit nur wenige Derivate bekannt geworden, so dass mich Hr. O. Fischer veranlasste, das Studium derselben wieder aufzunehmen.

Das Paraleukanilin wurde in derselben Weise dargestellt, wie von Fischer (l. c.) beschrieben ist. Dabei wurde jedoch die Beobachtung gemacht, dass bei der Darstellung desselben aus Paramitrobenzaldehyd mit Anilin neben dem Leukanilin noch eine andere Base in geringer Menge entsteht, welche sich von demselben durch die Leichtlöslichkeit ihres salzsauren Salzes trennen lässt. Fällt man nämlich das Filtrat vom salzsauren Leukanilin aus dem rohen Condensationsprodukt mit Ammoniak, so erhält man kleine Quantitäten einer neuen Base, welche weder mit Salzsäure, noch Schwefel- oder Oxalsäure schwerlösliche Salze bildet.

Die im Wasserstoffstrom getrocknete Base lässt sich aus Benzol in kleinen, undeutlich ausgebildeten Kryställchen gewinnen. Dieselbe ist farblos, färbt sich jedoch an der Luft rasch röthlich. Die Kryställchen enthalten Benzol. Sie unterscheidet sich vom Paraleukanilin auch durch ihr Verhalten zu Oxydationsmitteln; Chloranil z. B. oxydirt dieselbe in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von etwas Essigsäure zu einem Farbstoff von geringer Färbekraft, der in der Nuance etwa zwischen Fuchsin und Violet steht.

Mit Platinchlorid bildet dieses Nebenprodukt ein in Wasser und Alkohol ziemlich schwerlösliches Doppelsalz, welches durch Kochen der Lösungen zersetzt wird.

Leider reichte die erhaltene Menge zur weiteren Untersuchung nicht aus.

Von den Salzen des Paraleukanilins wurden ausser dem früher bereits beschriebenen salzsauren Salz noch das schwefelsaure und oxalsaure sowie das Platinsalz im krystallisirten Zustande gewonnen.

Das schwefelsaure Paraleukanilin scheidet sich auf Zusatz von kalter concentrirter Schwefelsäure zu einer alkoholischen Lösung der Leukobase als krystallinische Masse ab, die sich in überschüssiger Säure wieder auflöst. Das Salz wird durch Umkrystallisiren aus wenig Wasser in schönen, büscheligen Nadelaggregaten erhalten, ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer, in Aether unlöslich. Die heissen Lösungen des Salzes oxydiren sich sehr leicht und scheiden dann rosagefärbte Krystalle ab.

Sowohl das Oxalat wie das Sulfat zersetzen sich in höherer Temperatur, ohne zu schmelzen.

Das Oxalat bildet kleine, kurze Prismen, in Wasser leicht, in Alkohol und Aether schwerlöslich.

Platinsalz. Eine wässrige Lösung des salzsauren Leukanilins giebt mit Platinchlorid einen hellgelben, in Wasser schwer, in Alkohol unlöslichen Niederschlag, der, aus lauwarmem Wasser krystallisirt, rosettenförmig gruppirte, dicke Nadeln bildet. Durch Kochen der wässrigen oder alkoholischen Lösung tritt Zersetzung des Salzes ein.

Benzoylparaleukanilin. Erwärmt man eine Lösung von Paraleukanilin in Benzol mit überschüssigem Chlorbenzoyl, so scheidet sich alsbald neben salzsaurem Paraleukanilin die Benzoylverbindung ab. Man filtrirt ab, wäscht mit Aether, zieht das salzsaure Salz mit Wasser aus und krystallisirt das resultirende Benzoylparaleukanilin aus Alkohol, woraus man sehr schöne, farblose Nadelchen erhält. Die Substanz löst sich ziemlich leicht in heissem Alkohol; sie ist in Wasser, sowie Aether und Benzol fast unlöslich und schmilzt bei 149°. Die Verbindung ist sehr beständig.

Triacetylparaleukanilin. Trockne Paraleukobase wurde mit überschüssigem Essigsäureanhydrid eine Stunde am Rückflusskühler

gekocht. Wasser scheidet dann die Acetylverbindung ab, die aus Essigsäure in schönen, schwach rosagefärbten, dünnen Tafeln krystallisiert und bei 177° schmilzt. Zur Analyse wurde bei 110° getrocknet.

	Gefunden	Ber. f. $C_{19}H_{16}N_2(C_2H_3O)_3$
C	71.8	72.2 pCt.
H	6.2	6.02 »

Triacetylleukanilin. Diamantfuchsin des Handels wurde durch Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure in die Leukobase verwandelt, letztere zur Reinigung in das salzsaure Salz übergeführt, welches durch Umkrystallisieren vollständig rein dargestellt wurde. Aus dem Salz wurde nun Leukanilin gefällt, welches im Wasserstoffstrome getrocknet wurde. Kocht man so erhaltenes Leukanilin mit Essigsäureanhydrid eine Stunde am Rückflusskühler, so fällt nun Wasser die Acetylverbindung als schwach röthlichgefärbtes Harz. Die essigsäure Lösung desselben scheidet nach längerem Stehen prächtige, schwach rosagefärbte, büschelig gruppirte Nadeln vom Schmelzpunkt 168° ab.

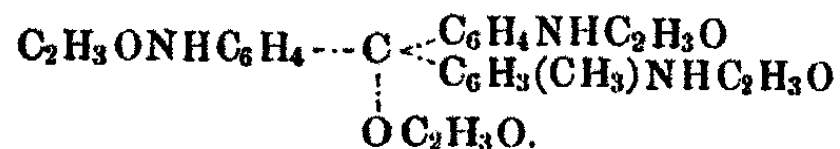
Bei 110° getrocknet gab die Substanz folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. f. $C_{20}H_{19}N_3(C_2H_3O)_3$
C	72.6	72.75 pCt.
H	6.7	6.5 »

Tetracetylrosanilin. 10 g krystallisiertes Rosanilin (aus Diamantfuchsin) wurden mit 50 g Essigsäureanhydrid zwei Stunden am Rückflusskühler gekocht, darauf die Lösung in Wasser gegossen, wobei sich ein rothes Harz abschied. Digerirt man das Harz anhaltend mit kaltem Wasser, so wird dasselbe spröde und lässt sich pulvern. Dadurch gelingt es dann, die anhaftende Essigsäure auszuwaschen. Die Substanz bildet so ein amorphes Pulver von röthlicher Farbe. Es gelang nicht dieselbe im krystallisierten Zustande zu erhalten. Die Analyse der bei 110° anhaltend getrockneten Verbindung ergab:

	Gefunden	Ber. f. $C_{28}H_{29}N_3O_5$
C	68.7	69.0 pCt.
H	7.3	6.0 »

Es dürfte demgemäss hier Tetracetylrosanilin vorliegen, dem folgende Constitution zuzuertheilen ist:



Ueberführung des Triacetylleukanilins in Rosanilin.

Die Acetylleukaniline wurden hauptsächlich in der Absicht dargestellt, um ihr Verhalten zu Oxydationsmitteln kennen zu lernen. Bekanntlich ist es noch immer mit grossen Schwierigkeiten verbunden, das Leukanilin in Rosanilin überzuführen. Der Grund, wesshalb sich dieser Uebergang so schwierig gestaltet, liegt in der leichten Angreif-

barkeit der primären Amidgruppen des Leukanilins, da ja bekanntlich Leukomalachitgrün ohne Schwierigkeit in den Farbstoff übergeführt werden kann. Ebenso ist es bekannt, dass das Trinitrotriphenylmethan sich glatt in Trinitrotriphenylcarbinol umwandeln lässt.¹⁾ Im Triacetylleukanilin besitzt man nun einen Körper von neutralen Eigenschaften, bei welchem die Reaktionsfähigkeit der Stickstoffgruppen durch die Acetylierung paralysirt ist. In der That erinnert nun auch das Verhalten des Triacetylleukanilins bei der Oxydation sehr an dasjenige des Trinitrotriphenylmethans. Löst man die Acetylleukoverbindung in der dreifachen Menge Eisessig und setzt unter Kochen gepulvertes Kaliumdichromat zu, so tritt eine lebhafte Oxydation ein. Nach halbstündigem Kochen stumpft man die meiste Essigsäure mit Kalilauge ab und versetzt mit Wasser. Hierbei scheidet sich ein röthliches Harz ab, welches genau dieselben Eigenschaften zeigt, wie das oben beschriebene Tetracetylrosanilin. Beide Körper sind amorph, schmelzen nach vorherigem Trocknen zwischen 153—155°, zeigen gleiche Löslichkeitsverhältnisse und werden durch Kochen mit concentrirter Salzsäure in Fuchsin übergeführt.

Das durch Oxydation aus dem Triacetylleukanilin entstandene Produkt gab die folgenden Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	68.06	69 pCt.
H	6.4	6 »

Es ist also bei der Oxydation der Triacetylverbindung durch den Eisessig das Carbinolhydroxyl acetyliert worden.

Das aus dieser Verbindung mittelst Salzsäure gewonnene Fuchsin war sehr rein und krystallisirte leicht.

In analoger Weise wurde auch das Triacetylparaleukanilin in Eisessiglösung mit chromsaurem Kali oxydirt. Dasselbe liefert dabei ebenfalls eine röthliche, amorphe Verbindung, die durch Kochen mit Salzsäure krystallisirtes Pararosanilin ergab.

II. Condensation von Orthonitrobenzaldehyd mit Anilin.

Die Einwirkung von Paranitrobenzaldehyd und Metanitrobenzaldehyd auf Anilinsalze bei Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln hat bekanntlich zu isomeren Triamidotriphenylmethanen — dem Paraleukanilin und Pseudoleukanilin — geführt, die sich durch ihr Verhalten bei der Oxydation scharf unterscheiden. Ich habe nun durch Einwirkung von Orthonitrobenzaldehyd auf schwefelsaures Anilin bei Gegenwart von Chlorzink ein drittes Triamidotriphenylmethan dargestellt.

¹⁾ E. und O. Fischer, Ann. Chem. Pharm. 194, 255.

Die Darstellung desselben geschieht in derselben Weise wie die seiner Isomeren. Man erhitzt die Ausgangsmaterialien etwa 10 Stunden auf dem Wasserbade. Man erhält das neue Produkt als ein unter Wasser schmelzendes, sprödes, grünes Harz. Zur Reinigung der Verbindung trocknet man sie sorgfältig, löst darauf in nicht zu viel Benzol, fällt harzige Flocken mittelst etwas Ligroin und lässt nun die Benzol-Ligroinlösung an einem kühlen Ort verdunsten. Man erhält in dieser Weise die Nitroleukobase als gelbrothe Krystallmasse von undeutlichem Habitus.

Die Reduktion des Nitrokörpers geschah wie bei der Paraverbindung mittelst Zinkstaub in salzsaurer Lösung. Zur Reinigung wurde das Reduktionsprodukt in das prächtig krystallisirende Hydrochlorat übergeführt. Dieses Salz ist schwerlöslich in Salzsäure und scheidet sich daraus in farblosen, meist strahlig gruppirten Nadeln ab. In Wasser ist dasselbe leicht, in Alkohol sehr schwer, in Aether unlöslich und ist krystallwasserfrei.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab:

	Gefunden	Ber. f. $C_{19}H_{19}N_3 + 3HCl$
C	55.9	55.8 pCt.
H	5.8	5.3 »
Cl	26.5	26.6 »

Die aus dem Salz abgeschiedene, freie Leukobase krystallisirt aus Alkohol in schwach bräunlich gefärbten Kryställchen, deren Schmelzpunkt bei 165° beobachtet wurde.

	Gefunden	Ber. f. $C_{19}H_{19}N_3$
C	78.2	78.8 pCt.
H	6.7	6.5 »

Das Platindoppelsalz dieses neuen Triamidotriphenylmethans krystallisirt in gelben Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser und in Alkohol, durch Erhitzen der Lösungen sich zersetzend.

Das Oxalat ist in Wasser leicht, in Alkohol schwerer löslich und bildet bei langsamem Verdunsten der wässerigen Lösung sehr kleine, bräunlich gefärbte Nadelaggregate.

Das Sulfat krystallisirt aus verdünntem Alkohol in sehr kleinen, farblosen, quadratischen Tafeln, in Wasser sowie in überschüssiger Schwefelsäure leicht, in Alkohol sehr schwer löslich.

Eigenthümlich und charakteristisch ist das Verhalten dieses Triamidotriphenylmethans bei der Oxydation. Kocht man z. B. eine alkoholische Lösung desselben bei Gegenwart von etwas Essigsäure mit Chloranil, so tritt nur eine sehr schwache, gelblichbraune Farbenreaktion ein. Durch Erhitzen mit Arsensäure auf 150° wird ein brauner Farbstoff gebildet.

Acetylverbindung. Kocht man die Leukobase mit überschüssigem Essigsäureanhydrid, so wird eine Acetylverbindung erhalten, die sich aus verdünnter Essigsäure in schönen Nadeln erhalten lässt, welche sich zu stumpfen, büscheligen Aggregaten zusammensetzen.

Jodmethylate. Das auffallende Verhalten des neuen Triamido-triphenylmethans bei der Oxydation liess es immerhin als zweifelhaft erscheinen, ob bei der Condensation des Orthonitrobenzaldehyds mit Anilin die Methangruppe zu den beiden Amidogruppen der neu eintretenden Benzolreste dieselbe Stellung einnehme, als bei der Condensation des Orthonitrobenzaldehyds mit Dimethylanilin (O. Fischer, diese Berichte XV, 682).

Um über diesen Punkt Gewissheit zu erhalten, schien eine Untersuchung der methylyrten Produkte geeignet, da sich erwarten liess, dass bei gleicher Stellung der Stickstoffgruppen zum Methankohlenstoff, sowohl die beiden Nitroleukobasen, als auch die beiden daraus durch Reduktion entstehenden Leukobasen identische Methylate ergeben müssen.

Zur Methylyrung wurde daher in allen vier Fällen die Einwirkung von überschüssigem Jodmethyl in Methylalkohollösung bei 100° studirt. Wenn es nun auch hierbei leider nicht gelang, krystallisirende Produkte zu bekommen, so spricht doch das Verhalten der Jodmethylate für eine identische Stellung der Stickstoffgruppen zum Methankohlenstoff.

Die aus Orthonitrobenzaldehyd und Dimethylanilin nach obigem Verfahren entstehende Nitroleukobase ergab ein amorphes Jodmethylat, welches sich in Wasser leicht, in Alkohol schwer löst. Das aus Orthonitrobenzaldehyd und Anilin mit Hilfe von Jodmethyl erhaltene Produkt zeigte ein gleiches Verhalten. Beide Jodmethylate zeigen auch bei gelindem Erhitzen ein identisches Verhalten, indem unter Entwicklung von Jodmethyl ein grüner Farbstoff entsteht, der wohl mit Orthonitrobittermandelölgrün identisch ist.

Durch Entjodung mittelst feuchtem Silberoxyd und Versetzen der erhaltenen Produkte in salzsaurer Lösung mit Platinchlorid wurde in beiden Fällen ein hellgelbes, amorphes Platinsalz erhalten, welches sich in Alkohol leicht löst und beim Kochen dieser Lösung eine grüne Farbenreaktion giebt.

Die Jodmethylate der beiden durch Reduktion aus den Nitroleukoverbindungen erhaltenen Basen zeigten ebenfalls ein identisches Verhalten. Sie wurden beide als amorphe, gelblichrothe Massen erhalten, sehr leicht löslich in Alkohol. Die daraus nach Entjodung erhältlichen Platinsalze sind hellgelbe, in Wasser leicht, in Alkohol schwer lösliche Flocken. Bei der Analyse ergaben sie auch übereinstimmenden Plattingehalt:

Pt	Gefunden		Ber. f. $(C_{18}H_{10}N_2Cl)_2 + 3 PtCl_4$ 28.65 pCt.
	I.	II.	
	29.14	29.43	

Zu Analyse I. war das Platinsalz von der Leukobase aus dem Aldehyd mit Anilin, zu II. dasjenige von der Base aus dem Aldehyd mit Dimethylanilin genommen worden.

III. Condensation von Salicylaldehyd mit Anilin.

6 g Salicylaldehyd, 14 g schwefelsaures Anilin und 10 g Chlorzink wurden sorgfältig gemischt, 30—40 Stunden im Oelbade bei 110—120° digerirt. Das Reaktionsprodukt wurde in sehr verdünnter Schwefelsäure gelöst, der überschüssige Aldehyd mit Wasserdampf abgetrieben, darauf die Lösung mit kohlensaurem Natron alkalisch gemacht, abermals Wasserdampf eingeleitet, um das überschüssige Anilin zu entfernen, und nun mit Aether extrahirt. Der Aether hinterlässt nach dem Abdunsten die neue Verbindung als röthlichgelbes Harz. Um daraus die Verbindung krystallisirt zu erhalten, trocknet man das Harz sorgfältig, löst hierauf in Benzol, fällt mit etwas Ligroin gefärbte Verunreinigungsprodukte aus und lässt die klare Benzollösung verdunsten.

Man erhält in dieser Weise das Condensationsprodukt in zu Büscheln vereinigten Nadeln von röthlichgelbem Stich. Die Krystalle enthalten Benzol.

	Gefunden	Ber. f. $C_{19}H_{18}N_2O + C_6H_6$
C	82.5	82.6 pCt.
H	6.3	6.5 "

Die Reaktion findet also nach folgender Gleichung statt:



Die Salze der Base zeichnen sich durch sehr geringe Krystallisationstendenz aus.

Die Acetylverbindung, durch Kochen der Base mit Essigsäureanhydrid im Ueberschuss erhalten, krystallisirt aus verdünnter Essigsäure in röthlich-weissen, kugelig gruppirten Nadeln.

Versuche von diesem Condensationsprodukt des Salicylaldehyds zu einem Triamidotriphenylmethan zu gelangen, welches dann wahrscheinlich mit dem oben beschriebenen, aus Orthonitrobenzaldehyd und Anilin erhaltenen identisch gewesen wäre, schlugen fehl. Weder durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 180°, noch durch Behandlung mit Chlorzinkammoniak wurde eine Umwandlung in diesem Sinne erzielt.

259. C. M. Thompson: Ueber *m*-Azophenylglyoxylsäure.

(Eingegangen am 28. Mai.)

Am Schluss einer früheren Arbeit über die Nitrirung des Phenylglyoxylamids¹⁾, habe ich einen Körper erwähnt, welcher durch Reduktion einer Nitrophenylglyoxylsäure gewonnen worden war. Durch weitere Untersuchung habe ich jetzt gefunden, dass dieser Körper *m*-Azophenylglycerinsäure ist und leicht aus Metanitrophenylglyoxylamid dargestellt werden kann.

Seitdem Baeyer²⁾ die vermeintliche *o*-Azophenylglyoxylsäure unter den dem Indigo verwandten Substanzen gefunden hat, mag diese Substanz einiges Interesse darbieten. Um die Metaazosäure zu bekommen, verseift man das Metanitrophenylglyoxylamid mit verdünnter Kalilauge und reducirt nachher das so gebildete metanitrophenylglyoxylsaure Kalium durch Zufügen von concentrirter Kalilauge und Eisenvitriollösung. Die Reduktion geht bei einer Temperatur von 30—35° mit Leichtigkeit vor sich, bei Ueberschreitung dieser Grenze scheint die Ausbeute weniger ergiebig zu sein. Die Menge des zur Reduktion nöthigen Eisenvitriols lässt sich nicht berechnen, weil ein Theil der Metanitrophenylglyoxylsäure weiter, offenbar zu Metaisatinsäure, reducirt ist. Man fügt deshalb Eisenvitriol portionsweise zu, bis die Farbe des Niederschlags in braunschwarz übergegangen ist, indem man dafür Sorge trägt, dass die Lösung immer stark alkalisch bleibt; nun giebt man einen grossen Ueberschuss von Salzsäure zu und erhitzt zum Kochen.

Ein Theil der *m*-Azophenylglyoxylsäure bleibt ungelöst, ein anderer krystallisirt beim Erkalten aus. Es wird abfiltrirt und, um Spuren von Eisen zu entfernen, in Sodalösung gelöst, filtrirt und wieder mit Salzsäure gefällt. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol kann es leicht gereinigt werden.

Die Ausbeute ist befriedigend. Aus 10 g Metanitrophenylglyoxylamid bekommt man ungefähr 5 g krystallisirte Säure. Es scheint also, dass unter diesen Umständen die eine Hälfte der Metanitrophenylglyoxylsäure zu Azo-, die andere zu Amidosäure reducirt ist.³⁾

Die Azosäure krystallisirt aus verdünntem Alkohol in hellorange-gelben Nadeln, welche lufttrocken zwei Moleküle Krystallwasser enthalten, die sie sehr langsam im Vacuum, rasch bei 100° verlieren.

	Gefunden		Berechnet
H ₂ O	9.40	9.45	9.94 pCt.

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1188.

²⁾ Diese Berichte XV, 55.

³⁾ Vergl. diese Berichte XII, 1946.

Die trockene Säure ist sehr hygroskopisch und nimmt der feuchten Luft ausgesetzt in wenigen Stunden ihr ursprüngliches Gewicht wieder an; sie zeigt dann die etwas hellere Farbe und den Schmelzpunkt der krystallisirten Säure.

Die lufttrockene Säure gab bei der Analyse:

	Gefunden	Berechnet
C	53.17	53.04 pCt.
H	4.13	3.87 »

Die wasserfreie Säure gab bei einer Stickstoffbestimmung 8.59 pCt. (berechnet 8.59 pCt.).

Die lufttrockene Säure ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich. In säurehaltigem Wasser ist sie derart unlöslich, dass eine kaltgesättigte, wässrige Lösung durch H_2SO_4 , HNO_3 oder HCl in zarten Nadeln gefällt wird. In absolutem Alkohol ist sie, selbst in der Kälte, sehr leicht löslich. In absolutem Aether ist sie etwas, in Chloroform und Benzol so gut wie gar nicht löslich.

Sie schmilzt bei $134.5-135^\circ$, wenn nicht zu langsam erhitzt wird.

Die wasserfreie Säure schmilzt nur annähernd bei 151° , trotzdem sie sich selbst bei 170° nur wenig zersetzt.

Mit Benzol und Schwefelsäure zeigt sie dieselbe Farbenreaktion, wie Phenylglyoxylsäure.

Gegen chemische Agentien ist sie sehr widerstandsfähig. Sie löst sich in starker Schwefelsäure, besonders bei gelindem Erwärmen und wird durch Wasser unverändert wieder ausgefällt. Langes oder starkes Erhitzen erträgt diese Lösung aber nicht. Sie löst sich auch in rauchender Salpetersäure und kann damit schwach erwärmt werden; aus dieser Lösung wird sie durch Wasser unverändert ausgefällt. Mit verdünnter Salpetersäure oder selbst verdünntem Königswasser kann sie wenige Minuten lang ohne Veränderung gekocht werden. Alkalien gegenüber muss sie, der Bereitung nach, auch ziemlich beständig sein. Die *o*- und die *m*-Azophenylglyoxylsäure unterscheiden sich also hierdurch wesentlich.

Obwohl die Säure, selbst in ganz verdünnter Lösung, stark gelb gefärbt ist, so färbt sie doch Wolle und Seide nicht.

Dass sie eine sehr starke Säure ist, geht zur Genüge aus folgenden Reaktionen deutlich hervor. Eine kalt gesättigte wässrige Lösung giebt nämlich:

Mit $BaCl_2$ nach einiger Zeit eine gelbe Fällung, die aus mikroskopischen, sternförmig gruppirten Krystallen besteht. $CaCl_2$ gegenüber zeigt sie dasselbe Verhalten.

Mit $AgNO_3$ entsteht sogleich eine gelbe, flockige Fällung, die leicht löslich in Ammoniak ist.

Mit neutralem oder basisch essigsaurem Blei giebt sie sofort eine gelbliche Fällung, die aus mikroskopischen, durchsichtigen Kugeln besteht.

Mit Mercuronitrat giebt sie eine gelbliche, mit Mercurichlorid keine Fällung.

Die Salze zeichnen sich durch ihre gelbe Farbe und ihre Schwerlöslichkeit aus.

Die Natrium- und Ammoniumsalze sind nicht sehr löslich und krystallisiren warzenförmig.

Eine Lösung des Ammoniumsalzes giebt krystallinische Fällungen mit Zink-, Mangan-, Kobalt-, Nickel- und Cadmiumlösungen. Flockige Fällungen giebt sie mit Kupfersulfat, Eisenvitriol, Eisenchlorid und Zinnchlorür. Mit Baryum-, Calcium-, Silber-, Mercur-, und Bleilösungen giebt sie natürlich dieselben Fällungen, wie die freie Säure. Mit Mercurichlorid giebt sie keine Fällung.

Von diesen Salzen sind nur die Silber- und Baryumsalze genauer untersucht worden.

Das Silbersalz wurde durch Fällung einer neutralen Lösung des Ammoniumsalzes bereitet und sorgfältig mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen. Die Waschwasser waren immer gelb, so dass das Salz ein wenig löslich zu sein scheint.

In trockenem Zustand bildet das Silbersalz ein orangegelbes Pulver, welches nur sehr wenig leichtempfindlich ist. Für die Analyse wurde es bei 100° getrocknet. Bei raschem und starkem Erhitzen verpufft es.

	Gefunden		Berechnet
C	35.98	35.41	35.55 pCt.
H	1.66	2.20	1.48 >
Ag	39.63	—	40.00 >

Das Baryumsalz ist sehr charakteristisch und kann, weil es in Wasser und Essigsäure so gut wie unlöslich ist, zur Reinigung sowie zum Nachweise der Säure benutzt werden. Es wird durch Fällen einer neutralen Lösung des Ammoniumsalzes mit Chlorbaryum bereitet. Es bildet einen orangepulverigen oder unendlich krystallinischen Niederschlag, der wasserfrei zu sein scheint. Für die Analyse wurde es bei 160° getrocknet, weil es die letzten Spuren Feuchtigkeit hartnäckig zurückhält.

	Gefunden	Berechnet
Ba	29.33	29.72 pCt.

Zuerst habe ich das Salz aus einer schwach essigsauren Lösung gefällt, bekam aber bei der Analyse immer zu wenig Baryum. Dies mag durch Bildung einer Spur eines sauren Salzes verursacht sein. Ich habe deshalb die Fällung bei Siedehitze in Gegenwart von viel Essigsäure vorgenommen. Das Salz war deutlich krystallinisch und

gab 28.39 pCt. Baryum. Ein saures Salz würde nur 17.41 pCt. enthalten.

Es war deshalb, trotz des grossen Ueberschusses von Essigsäure, fast ausschliesslich neutrales Salz gebildet worden.

Besonders schön bekommt man das Salz in folgender Weise: eine kleine Menge der Säure wird in überschüssigem Ammoniak oder Soda gelöst, ein sehr grosser Ueberschuss von verdünnter Essigsäure zugegeben, zum Kochen erhitzt und mit Chlorbaryum gefällt. Das Salz scheidet sich allmählich ab in schönen, kleinen, orangegelben, sternförmig gruppierten Prismen, die in der Flüssigkeit, etwa wie Jodblei, glänzen. Selbst sehr kleine Mengen der Säure geben diese Reaktion noch deutlich.

Als Claisen und ich vor einiger Zeit Metanitrophenylglyoxylsäure mit Eisenvitriol reducirten¹⁾, fanden wir nur Metaisatinsäure und keine *m*-Azophenylglyoxylsäure. Dieses ist jetzt leicht erklärlich, da wir Baryhydrat und Eisenvitriol angewendet hatten. Alle Azosäure musste als unlösliches Baryumsalz in der Fällung gewesen sein, die wir nicht untersuchten.

Bonn, Chemisches Institut.

259. Kachler und F. V. Spitzer: Ueber Bromdinitromethan.

(Eingegangen am 31. Mai.)

Vor einiger Zeit hat Losanitsch angegeben (diese Berichte 1882, 471; 1883, 51), dass er durch Einwirkung von Salpetersäure auf Tribromanilin, sowie auf Aethylenbromid, Dibromdinitromethan $\text{CBr}_2(\text{NO}_2)_2$ erhalten hat. Dasselbe sei eine leicht bewegliche Flüssigkeit, welche in alkoholischer Lösung mit wässriger Kalilauge behandelt, ein gut krystallisirendes Salz von der Zusammensetzung $\text{CKBr}(\text{NO}_2)_2$ liefert.

Auch wir erhielten beim Destilliren von α -Bibromcampher (Schmelzpunkt 61°C.) mit Salpetersäure ein brom- und stickstoffhaltiges Oel von stechendem Geruch, dessen Analyse ergab, dass es ein Gemenge von Monobromdinitromethan $\text{CHBr}(\text{NO}_2)_2$ und einem bromreicheren Körper sei. Beim Behandeln mit alkoholischer Kalilauge schied sich sofort ein gelbes, krystallinisches Salz aus, welches durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser vom beigemengten Bromkalium getrennt und in schönen Krystallen erhalten werden kann. Dasselbe ist nach der Formel CKBrN_2O_4 zusammengesetzt.

Wenn man die vom abgeschiedenen Kaliumsalz abfiltrirte, alkoholische Lauge destillirt und den übergelassenen Alkohol mit Wasser

¹⁾ Diese Berichte XII, 1946.

stark verdünnt, so scheiden sich nach längerem Stehen farblose, leicht sublimationsfähige Krystalle aus, die den Schmelzpunkt von 93° C. zeigen und sich als Tetrabromkohlenstoff erwiesen haben.

Das von uns erhaltene Kaliumsalz ist offenbar mit dem von Losanitsch beschriebenen identisch. Dieses soll nun nach den weiteren Angaben von Losanitsch beim Behandeln mit Säuren auffallender Weise Dibromdinitromethan liefern. Es ist uns trotz mehrfacher Versuche nie gelungen, diesen Körper aus dem reinen Kaliumsalz darzustellen; wir erhielten stets ein Produkt, das wie die ursprüngliche Substanz bei der Analyse Zahlen ergab, welche zwischen den für Mono- und Dibromdinitromethan berechneten liegen. Wird das so erhaltene Oel gelinde auf dem Wasserbade erhitzt, so sublimiren daraus Krystalle von Tetrabromkohlenstoff. Die aus dem Kaliumsalz $\text{CKBr}(\text{NO}_2)_2$ abgeschiedene Substanz ist demnach, wie zu erwarten war, nicht Dibromdinitromethan $\text{CBr}_2(\text{NO}_2)_2$, sondern wahrscheinlich Monobromdinitromethan $\text{CHBr}(\text{NO}_2)_2$, welches Tetrabromkohlenstoff enthält. Unsere Versuche, das Monobromdinitromethan rein darzustellen, scheiterten an dem Umstande, dass diese Verbindung durch Wärme und Licht leicht eine theilweise Zersetzung, unter Bildung von Tetrabromkohlenstoff, erleidet.

Wir werden auf diesen Gegenstand in einer ausführlicheren Abhandlung, worin wir die Produkte der Einwirkung von Salpetersäure auf die beiden isomeren Bibromcampher beschreiben wollen, noch eingehender zurückkommen.

Wien, Universitätslaboratorium des Prof. A. Lieben,
am 30. Mai 1883.

260. H. Schröder: Ueber die mehrfache Gleichheit der Siedepunkte von Ketonen entsprechenden Estern und Chloranhydriden.

(Eingegangen am 20. Mai; vorlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

§ 1. Es ist mir eine Reihe sehr einfacher und sehr merkwürdiger Siedepuntsbeziehungen aufgefallen, welche meines Wissens bis jetzt nirgends hervorgehoben und noch nicht beachtet worden sind. Ich lege hier zunächst eine dieser Regelmässigkeiten vor, welche sich auf Ketone, Ester und Chloranhydride bezieht. Um in Beziehung auf die Literatur nicht zu weitläufig zu sein, gebe ich ausser dem Namen des Beobachters in der Regel nur den Jahrgang und die Seitenzahl des Jahresberichtes der Chemie (J.-B.) an, in welchem die Beobachtung und die betreffende Literatur mitgetheilt sind. S bezeichnet den Siedepunkt.

§ 2. Die Siedepunkte der entsprechenden Methylketone, Methylester und Chloranhydride sind völlig gleich:

1.	Methylmethyleketon (Aceton)	= CH ₃ .CO.CH ₃ .	S = 56.3° S = 56.5° S = 56.3°	Kopp. ¹⁾ Thorpe ²⁾ Zander ³⁾
	Methylacetat	= CH ₃ .CO.O.CH ₃ .	S = 56.3° S = 57.5°	Kopp. ⁴⁾ Schumann ⁵⁾
2.	Acetylchlorid	= CH ₃ .CO.Cl.	S = 55—56° S = 50.7° S = 53.1°	Kopp. ⁶⁾ Thorpe ²⁾ Brühl ²²⁾
	Aethylmethyleketon Methylpropionat Propionylchlorid	= C ₂ H ₅ .CO.CH ₃ . = C ₂ H ₅ .CO.O.CH ₃ . = C ₂ H ₅ .CO.Cl.	S = 79.5—81° S = 79.9° S gegen 80° S = 79.5°	Popoff ⁷⁾ Schumann ⁵⁾ Béchamp ⁸⁾ Brühl ²²⁾
3.	Propylmethyleketon	= C ₃ H ₇ .CO.CH ₃ .	S = 102—105° S = 99—101°	Schorlemmer ⁹⁾ Grimm ¹⁰⁾
	Methylbutyrat Butyrylchlorid	= C ₃ H ₇ .CO.O.CH ₃ . = C ₃ H ₇ .CO.Cl.	S = 102.3° S = 100—101.5° S = 101.0°	Schumann ⁵⁾ Linnemann ¹¹⁾ Brühl ²²⁾
4.	Isopropylmethyleketon	= C ₃ H ₇ .CO.CH ₃ .	S = 93—94° S = 93—94°	Wingradoff ¹²⁾ Münch ¹³⁾
	Methylisobutyrat Isobutyrylchlorid	= C ₃ H ₇ .CO.O.CH ₃ . = C ₃ H ₇ .CO.Cl.	S = 93° S = 92.3° S = 92° S = 92.5°	Pierre u. Pacht ¹⁴⁾ Schumann ⁵⁾ Richter's Angabe ¹⁵⁾ Brühl ²²⁾
5.	Methylisovalerianat Isovalerylchlorid	= C ₄ H ₉ .CO.O.CH ₃ . = C ₄ H ₉ .CO.Cl.	S = 116.7° S = 115—120° S = 115.4°	Schumann ⁵⁾ Béchamp ⁸⁾ Brühl ²²⁾
	Phenylmethyleketon Benzoesäuremethylether Benzoylchlorid	= C ₆ H ₅ .CO.CH ₃ . = C ₆ H ₅ .CO.O.CH ₃ . = C ₆ H ₅ .CO.Cl.	S = 199—200° S = 199.2° S = 198.7°	Popoff ¹⁶⁾ Kopp. ¹⁷⁾ Kopp. ¹⁸⁾

Der Siedepunkt des Anfangsgliedes der Chloranhydride, des Acetylchlorids, stimmt mit dem des Acetons und Methylacetats nicht genau überein.

¹⁾ J.-B. 1847—1848, 66. — ²⁾ J.-B. 1880, 19. — ³⁾ Ann. Chem. Pharm. 214, 172. — ⁴⁾ J.-B. 1847—1848, 67. — ⁵⁾ Wied. Annal. 12, 41. — ⁶⁾ J.-B. 1855, 37. — ⁷⁾ J.-B. 1867, 399. — ⁸⁾ J.-B. 1856, 429. — ⁹⁾ J.-B. 1871, 365. — ¹⁰⁾ J.-B. 1871, 532. — ¹¹⁾ J.-B. 1872, 338. — ¹²⁾ J.-B. 1877, 532. — ¹³⁾ J.-B. 1874, 531. — ¹⁴⁾ J.-B. 1872, 37. — ¹⁵⁾ v. Richter's Organische Chemie, 3. Aufl., S. 242. — ¹⁶⁾ J.-B. 1871, 525. — ¹⁷⁾ J.-B. 1855, 35. — ¹⁸⁾ J.-B. 1855, 37.

Es haben sonst in den entsprechenden Verbindungen von der zweiten Gruppe ab

CO . CH₃ der Ketone,
CO . O . CH₃ der Methylester
und CO . Cl der Chloranhydride

überall den nämlichen Einfluss auf den Siedepunkt. Es liegt mir bisher keine widersprechende Thatsache vor.

§ 3. Nicht völlig ebenso genau stimmen die Siedepunkte anderer Reihen von Ketonen und entsprechender Ester überein; aber sie liegen sich doch meist, wenigstens in den Anfangsgliedern, sehr nahe. Ich führe als Beispiele an die aromatischen Verbindungen:

1.	Phenyläthylketon	= C ₆ H ₅ . CO . C ₂ H ₅ .	S = 208—211°	Popoff ¹⁹⁾ .
			S = 210°	Barry ¹⁹⁾ .
			S = 211.2°	Linnemann ¹⁴⁾ .
			S = 212.9°	Kopp. ¹⁷⁾ .
In den höheren Gliedern wächst der Siedepunkt des Esters rascher. Ebenso führe ich als Beispiele an die Propylketone und Butyrate:				
2.	Propyläthylketon	= C ₃ H ₇ . CO . C ₂ H ₅ .	S = 122—125°	Popoff ¹⁹⁾ .
	Aethylbutyrat	= C ₃ H ₇ . CO . O . C ₂ H ₅ .	S = 121.1°	Linnemann ¹⁴⁾ .
			S = 119.9°	Schumann ⁵⁾ .
	Propylpropylketon	= C ₃ H ₇ . CO . C ₃ H ₇ .	S = 143—145°	Tawildarow ²⁰⁾ .
	(Butyron)		S = 144°	Chance ¹²⁾ .
			S = 144°	Kurtz. E. Schmidt ²¹⁾ .
			S = 143.4°	Linnemann ¹⁴⁾ .
3.	Propylbutyrat	= C ₃ H ₇ . CO . O . C ₃ H ₇ .	S = 142.7°	Schumann ⁵⁾ .

¹⁹⁾ J.-B. 1874, 535. — ²⁰⁾ J.-B. 1876, 493. — ²¹⁾ J.-B. 1872, 464. — ²²⁾ Ann. (Chem. Pharm. 203.

Bezeichnet man mit R ein Radical, ein Alkyl, so liegen sich daher stets, wenigstens in den Anfangsgliedern, die Siedepunkteinflüsse von $\text{CO} \cdot \text{R}$ des Ketons und $\text{CO} \cdot \text{OR}$ des entsprechenden Esters sehr nahe; völlig gleich scheinen sie jedoch nur in den Methylestern und Methylketonen.

Karlsruhe, den 18. Mai 1883.

261. Karl Zulkowsky: Beitrag zur Prüfung der Fette.

[Fortsetzung.]

(Eingegangen am 29. Ma.)

In dem 8. Hefte dieser Berichte habe ich an einigen Beispielen gezeigt, dass die Hausmann'sche Methode der Titrirung der Fette eine vielseitige Benutzung zulässt.

Berücksichtigt man ausser den von Gröger auf diesem Gebiete angebahnten Verbesserungen auch noch die in neuester Zeit über die Fettuntersuchung von Yssel de Schepper und Geitel¹⁾ gemachten Studien, so lässt sich auf die einfachste Art fast Alles ermitteln, was bei der Werthbestimmung der Fette in Frage kommen kann.

In Nachfolgendem will ich wieder an einigen Beispielen zeigen, zu welcher Anwendung diese Titrimethode fähig ist.

Prüfung eines Gemisches zweier Fettsäuren.

Wenn die technische Stearinsäure aus solchen Fetten dargestellt wurde, dass man nur auf die Anwesenheit von Stearin- und Palmitinsäure schliessen kann, so ergibt sich das Verhältniss Beider aus dem Aequivalent ihrer Mischung. Da hierbei kleine Fehler grössere Gehaltsunterschiede zur Folge haben, so ist es nothwendig, mindestens 5 g des Gemenges in Arbeit zu nehmen, wenn man eine grössere Genauigkeit erzielen will. Zum Zwecke der Prüfung wird das Fettsäuregemisch geschmolzen, filtrirt und 5—10 g in kochendem Alkohol gelöst. Nachdem man Phenolphthalein zugesetzt, titirt man mit alkoholischer Kalilösung bis zum Eintritt der Rothfärbung. Hat man p g eingewogen und k cem Normalkalilösung gebraucht, so ist das Aequivalent des Fettsäuregemisches $A = \frac{1000 p}{k}$, woraus sich die Zusammensetzung durch folgende Rechnung ergibt:

¹⁾ Dingler's polyt. Journal 245, p. 295.

Es sei:

- a_1 das Aequivalent der Fettsäure I;
- n ccm Normalalkali das Maass für dieselbe;
- a_2 das Aequivalent der Fettsäure II, so ist
- $(k - n)$ ccm Normalalkali das Maass für dieselbe.

Aus obiger Formel ist

$$p = \frac{A k}{1000},$$

es ist aber auch

$$p = \frac{a_1 n}{1000} + \frac{a_2 (k - n)}{1000}.$$

Aus diesen beiden Gleichungen folgt

$$a_1 n + a_2 (k - n) = A k;$$

hieraus findet man

$$n = \frac{k(A - a_2)}{a_1 - a_2}.$$

Das Gewicht der Fettsäure I ist somit

$$s_1 = \frac{a_1 k (A - a_2)}{1000 (a_1 - a_2)},$$

und deren procentische Menge beträgt

$$S_1 = \frac{a_1 k (A - a_2)}{10 p (a_1 - a_2)}.$$

Die procentische Menge der Fettsäure II beträgt demnach

$$S_2 = 100 - S_1.$$

Wäre die Fettsäure I Stearinsäure, somit $a_1 = 284$, und Fettsäure II Palmitinsäure, daher $a_2 = 256$, so ist der procentische Gehalt an Stearinsäure

$$S_1 = \frac{284 k (A - 256)}{280 p}.$$

Um über den Grad der Genauigkeit eine Vorstellung zu bekommen, denke man sich den ungünstigsten Fall; es habe A den Maximalwerth 284. Würde man 10 g einwiegen und bei der Titrirung um 1 ccm Normalkalilösung fehlen, so ist in obiger Formel für k 1 und für p 10 zu setzen. Es resultirt hierbei für S_1 der Werth von rund 2.8 pCt., d. h. der Maximalfehler kann in diesem Falle 2.8 pCt. betragen. Denselben Fehler müsste man begehen, wenn man nur 5 g einwiegen, aber bei der Titrirung um 0.5 ccm fehlen würde.

Prüfung eines Rohfettes auf seinen Gehalt an reinem Fett.

Könnte man bei einem Rohfette den Gehalt an Wasser und den verschiedenen fremden Substanzen (Eiweissstoffe, Chlorophyll, Farbstoff, Schmutz u. s. w.) leicht bestimmen, so würde sich der Gehalt an reinem Fett aus der Differenz ergeben.

Um das Aequivalent des Fettsäuregemenges zu bestimmen, wird die bei dieser Probe erhaltene Seifenlösung mit der 4—5fachen Menge heissen Wassers verdünnt, nöthigenfalls filtrirt und so lange gekocht, bis der Alkohol vollständig vertrieben ist. Ferner fügt man verdünnte Schwefelsäure zu und erhitzt, um die Fettsäuren abzuscheiden. Letztere werden durch ein nassgemachtes Filter filtrirt und mit heissem Wasser so lange gewaschen, bis das Waschwasser keine Reaction auf Schwefelsäure zeigt. Erstarren die Fettsäuren, so hebt man diese ab; bleiben sie flüssig, so werden sie mit einer Pipette abgesogen.

Nachdem man diese Fettsäuren unter den Recipienten der Luftpumpe oder noch besser im Vacuum-Trockenapparate bei 100° C. getrocknet, bestimmt man deren Aequivalent.

Zu diesem Behufe werden circa 5 g derselben in einem Kölbchen in circa 50 ccm kochendem Weingeist von mindestens 96 Volumprocent gelöst, Phenolphthaleïn zugesetzt und mit alkoholischer Kalilösung titrirt. Hätte man p g abgewogen und v ccm Normalkali gebraucht, so ist das Aequivalent

$$a = \frac{1000 p}{v}$$

Nach den Erfahrungen von Yssel de Schepper und Geitel schwanken die Aequivalente von Talgfettsäuren zwischen 280—274 und zwar so, dass sich harte Talge mehr an 280 und weiche mehr an 274 nähern. Für Palmöle ist das Aequivalent annähernd 270, so dass man im Allgemeinen keine zu grossen Fehler begeht, wenn man sowohl für Talge, als für Palmöle und Gemische beider ein für alle Mal das Aequivalent 270 annimmt.

In diesem Falle bekommt man aus obiger Formel

$$N = \frac{28.27 k}{p}$$

Enthält ein Rohfett fremde hinzugekommene Säuren, z. B. Schwefelsäure (vom Bleichen herrührend), so müssen diese durch oftmaliges Abwässern entfernt werden, bevor man zu dieser Probe schreitet.

Prüfung eines Rohfettes auf die theoretische Ausbeute an Fettsäuren.

In meiner früheren Abhandlung habe ich hierfür einen Weg angegeben, der aber nur dann zu benutzen ist, wenn das Fett rein und trocken ist. Ist dies nicht der Fall, so findet man die Fettsäure-Ausbeute aus jenen Daten, welche bei der Bestimmung des Gehaltes an reinem Neutralfett erhalten wurden.

Ist a das Aequivalent des Fettsäuregemenges und k ccm das Volum der zur Verseifung des Fettes erforderlichen Normalkalilösung, so ist

$\frac{ak}{1000}$ das Gewicht der Fettsäuren. Hätte man $p.g$ eingewogen, so ist die procentische Ausbeute

$$S = \frac{ak}{10p}$$

Brünn, Laboratorium für chemische Technologie an der k. k. technischen Hochschule.

262. A. Piutti: Ueber Phtalamidbenzoësäure.

(Eingegangen am 30. Mai.)

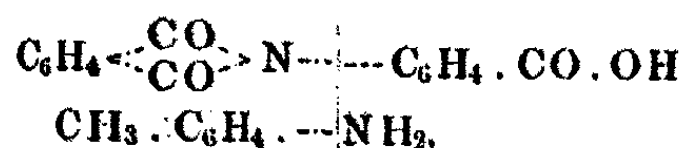
Nachstehende Mittheilung bildet eine Fortsetzung meiner Arbeit über Phtalursäure (Ann. Chem. Pharm. 214, 17) und schliesst sich zunächst an Untersuchungen von Prof. Hugo Schiff über Aldehydverbindungen der Metaamidbenzoësäure und des entsprechenden Amids (Ann. Chem. Pharm. 210, 114 und 218, 185). In diesen letzteren ist nachgewiesen worden, dass die Aldehydderivate des Amidobenzamids bei Einwirkung von Anilin wieder das Amid zurückbilden, indem zugleich der zweiwerthige Aldehydrückstand in das Anilin eintritt. In gleicher Weise (u. a. O. 194) wurde aus Phtalamidobenzamid und Anilin wieder Amid und Phtalanil erhalten.

Im Anschluss hieran habe ich das Verhalten des Anilins zu der bereits von Gabriel (diese Berichte XI, 2262) beschriebenen Phtalamidbenzoësäure eingehender studirt. Es wird hierbei zunächst kein Anilid dieser Säure gebildet und die Reaktion ist ziemlich complexer Natur. In verschiedenen Operationen und unter scheinbar gleichen Verhältnissen verlief die Reaktion in sehr verschiedener Weise und lieferte bald ungefärbte, leicht krystallisirende, hoch schmelzende Körper, bald gefärbte, schlecht krystallisirende, niedrig schmelzende Massen.

In allen Fällen bildeten sich aber grössere Mengen von Phtalanil und immer war in dem Reaktionsprodukt noch Phtalamidbenzoësäure, vorhanden, auch wenn das Anilin in starkem Ueberschusse angewandt wurde.

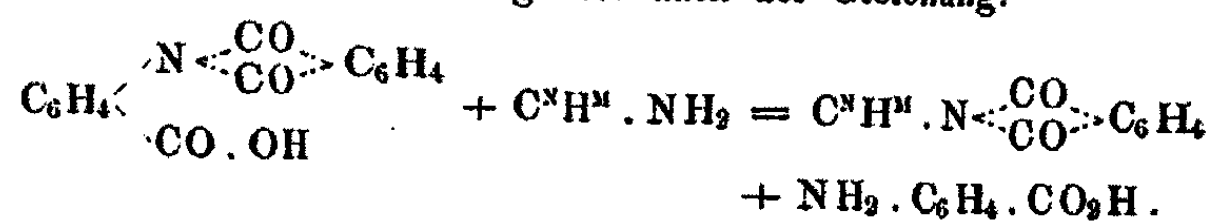
Phtalamidbenzoësäure zerfällt beim Erhitzen für sich in Kohlensäure und in Phtalanil. Es war nun zunächst zu untersuchen, ob die in Anilin gelöste Säure beim Kochen in gleicher Weise zerfalle oder ob das Anilin bei der Bildung des Phtalanils betheiligt sei. Es konnte dies durch die Einwirkung kochenden Paratoluidins entschieden werden. Dient die Base nur als Lösungsmittel, so musste auch in diesem Falle

Phtalanil entstehen. Ist sie aber bei der Umsetzung betheilig, so musste sich Tolylphtalimid bilden.



Dieses letztere ist nun auch in der That der Fall. Das Tolylphtalimid wurde in bei 201—202° schmelzenden Krystallen erhalten und aus diesen durch Destillation mit Kalihydrat wieder Paratoluidin abgeschieden.

Da sich bei Einwirkung dieser Basen auf die Phtalamidbenzoësäure keine Kohlensäure entwickelt, so musste sich, wie bei den Versuchen von Hugo Schiff mit den Derivaten des Amidobenzamids wieder Amidobenzoësäure zurückgebildet haben und es konnte dieselbe in der That in den Waschwassern des Rohprodukts der Reaktion aufgefunden und daraus als Chlorhydrat abgeschieden werden. — Auch bei Einwirkung von Toluidin war schliesslich noch unveränderte Phtalamidbenzoësäure vorhanden. Die Einwirkung von primären Monaminen auf die Säure erfolgt also nach der Gleichung:



In ähnlicher Weise wird bei Einwirkung von Ammoniak Phtalimid gebildet, welches ich als

Argentammoniumphtalimid, $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{N} \text{Ag} \cdot \text{NH}_3$, analysirt habe.

Bei Untersuchungen über die Ursache der scheinbar unvollständigen Umwandlung der Phtalamidbenzoësäure, auch beim Kochen mit stark überschüssiger Base, gelangte ich zur auffallenden Thatsache, dass die Umsetzungsprodukte dieser Säure unter gleichen Verhältnissen wieder aufeinander einwirken und wieder Phtalamidbenzoësäure zurückbilden können, so dass sich ein Gleichgewichtszustand zwischen der Säure und ihren Zersetzungsprodukten herstellt. In solcher Weise habe ich beim Erhitzen von Amidobenzoësäure mit Phtalanil oder Phtalimid unter Abscheidung von Anilin oder Ammoniak wieder reichliche Mengen von Phtalamidbenzoësäure erhalten.

Zur weiteren Aufklärung der hier in einander spielenden Reaktionen musste auch die Einwirkung von Anilin auf Amidobenzoësäure besonders studirt werden. Prof. Schiff übergab mir zu diesem Zwecke das krystallisirte Chlorhydrat einer Base, welche er bereits vor einigen Jahren in dieser Reaktion erhalten hatte. Es wurde aus salzsäure-

haltigem Wasser umkrystallisirt und daraus durch Ammoniak die bei 129° schmelzende, in silberglänzenden Schuppen krystallisirende freie Base abgeschieden. Analyse der Base und des Chlorhydrats ergeben, dass es



war. Dieses Anilid entsteht nur bei längerem Kochen von Amidobenzoësäure mit überschüssigem Anilin; es ist schon von Engler und Volkhausen (diese Berichte VIII, 35) durch Reduktion des Meta-nitrobenzanilids erhalten worden. Ihr Präparat bildete lange schon bei 114° schmelzende Nadeln. Den oben angegebenen Schmelzpunkt von 129° habe ich indessen mit meinen Präparaten wiederholt controlirt.

Das Amidobenzanilid giebt mit Furfurol das prachtvoll röthe Derivat, wie es Hugo Schiff mit aromatischen Amidosäuren und den entsprechenden Amiden erhalten hat. Diese Reaktion hat auch im Laufe dieser Untersuchung öfters dazu gedient, um frei gewordene Amidobenzoësäure oder überhaupt aromatische Verbindungen mit Amidgruppen im Benzolkern nachzuweisen. — Das Amidobenzanilid findet sich in grösserer Menge in den oben erwähnten niedrig schmelzenden und weniger gut krystallisirenden Rohprodukten der Einwirkung von Anilin auf Phtalamidobenzoësäure.

Wird Amidobenzanilid mit Anilin auf etwa 200° erhitzt, so entsteht kein Anilobenzanilid, aber allmählich tritt Anilin aus der Verbindung aus und es bilden sich Anhydride der Amidobenzoësäure. Wird die beim Erkalten erhärtende Masse mit Alkohol ausgekocht, so löst dieser ein Anhydrid, welches dann beim Eindampfen in Warzen krystallisirt, welche gegen 225° schmelzen. Die Analyse entspricht der Formel eines



ähnlich zusammengesetzt wie die entsprechenden



Es kann als das Anhydrid einer früher von Harbordt (Ann. Chem. Pharm. 123, 287) durch Erwärmen von Amidobenzoësäure in Salzsäuregas auf 200° erhaltenen Verbindung betrachtet werden. Dieser letzteren Verbindung kommt wahrscheinlich die Formel zu:

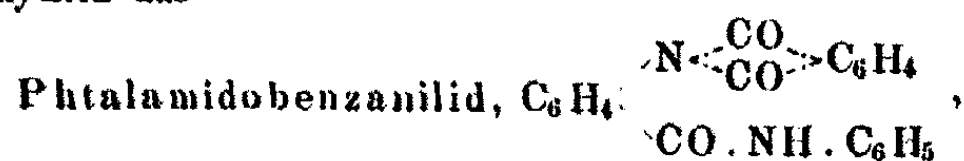


Das Amidobenzoïd ist auch etwas in Benzol, Chloroform und in Aether löslich.

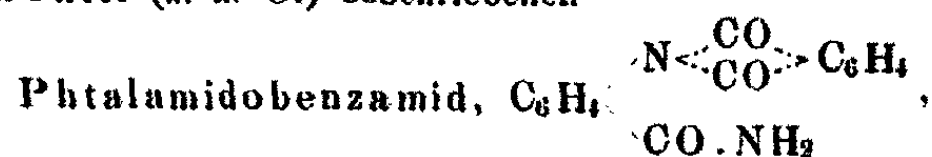
Beim Auskochen der Rohanhydride mit Alkohol bleibt ein weisses amorphes, in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliches Pulver.

welches bei der Analyse dieselben Werthe giebt wie das vorige und ohne Zweifel ein Polyamidobenzoid ist. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure und wird durch Wasser unverändert gefällt. Die beiden Anhydride werden durch Anilin und Ammoniak auch bei hoher Temperatur unter Druck nicht angegriffen, aber beim Erwärmen mit starker Kalilauge geben sie wieder Amidobenzoësäure.

Aus dem Amidobenzanilid kann endlich durch Schmelzen mit Phtalanhydrid das



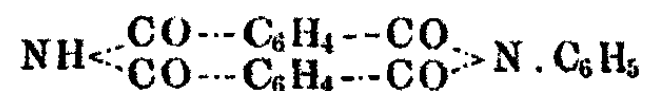
erhalten werden. Die Reaktion vollendet sich zwischen 120 und 130° und giebt theoretische Ausbeute. Die Verbindung ist das dem bereits von H. Schiff (a. a. O.) beschriebenen



analoge Anilid.

Aus Alkohol krystallisirt das Anilid in warzenförmigen Aggregaten kleiner Prismen, welche bei 207—209° schmelzen. Beim Erwärmen zersetzt es sich in complexer Weise und giebt eine grössere Menge von Phtalanil. Wird letzteres mit Amidobenzanilid zusammenschmolzen, so entsteht wieder etwas Phtalamidobenzanilid, aber die Reaktion geht nicht so leicht vor sich wie die entsprechende der Amidobenzoësäure.

Wird Phtalimid mit Anilin erhitzt, so geht ersteres allmählich vollständig in Phtalanil über, während Ammoniak entweicht. Umgekehrt wird Phtalanil auch bei höherer Temperatur durch trockenes Ammoniak nicht angegriffen, ebensowenig durch trockene Destillation mit überschüssigen Salmiak. Diese Versuche hatten zum Theil den Zweck, eine Verbindung



darzustellen, welche übrigens auch direkt durch Zusammenschmelzen von Phtalimid mit Phtalanil nicht erhalten werden konnte.

In Verfolge vorstehender Untersuchungen, welche in der Gazzetta chimica ausführlicher dargelegt werden sollen, habe ich noch das Verhalten von Phtalanhydrid zu anderen Amidosäuren und zu einigen sekundären Monaminen geprüft und besitze bereits Resultate mit Asparagin, Asparaginsäure, Diphenylamin, Coniïn und einigen anderen aromatischen Aminen.

Florenz. Prof. Schiff's Laboratorium.

263. **W. Will und K. Albrecht: Chemische und mikroskopische Untersuchung eines Diabases von Weilburg.**

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DXVIII.]

(Eingegangen am 20. Mai.)

In der nächsten Umgebung von Weilburg in Nassau tritt eine Reihe von Diabasen zu Tage, welche durch Strassenanlagen und den Bau eines Tunnels zugänglich gemacht sind. Sie finden sich theils in feinkörnigen, theils in ganz grobkörnigen Varietäten in concordanter Lagerung mit Schalstein und Cypridinenschiefer, deren mannigfaltige Verhältnisse in besonders schöner Weise an der Strasse von Weilburg nach Löhnberg aufgeschlossen und vor allem durch die Arbeiten von Fr. Sandberger¹⁾ in umfassender Weise klar gestellt worden sind. Vor kurzem hat C. Riemann²⁾ dieselben einer nochmaligen Besprechung unterzogen. Von einer Anzahl dieser Diabase ist die mikroskopische Untersuchung ausgeführt worden³⁾, dagegen sind chemische Analysen, soweit uns bekannt ist, nur von den Gesteinen unterhalb Weilburg (von dem Wassertunnel, vom Odersbacher Weg und von dem etwas entfernten Grävneek) veröffentlicht worden⁴⁾.

Wir wählten zum Gegenstand unserer Untersuchung dasjenige Gestein aus dem schönen Löhnberger Profil oberhalb Weilburg, welches das frischeste Aussehen hatte.

Dasselbe ist ein dichter Diabas, der etwa 5 Minuten nördlich vom Weilburger Bahnhof einen Büchenschuss oberhalb der Lohgerberei ansteht und anscheinend concordant zwischen einem sehr steil, etwa unter einem Winkel von 75° einfallenden, h. 4—5 streichenden Schalstein liegt.

Es ist ein dunkles, graugrünes, sehr zähes Gestein mit selbst unter der Lupe gleichförmig erscheinender Grundmasse. Darin liegen mit blossem Auge erkennbar, rundliche dunkelgrüne Einlagerungen von chloritischer Substanz, die häufig eine concentrisch strahlige Peripherie haben, zahlreiche Kalkspathdrusen, die an vielen Stellen dem Gestein ein mandelsteinartiges Aussehen geben, und vereinzelte, eingesprengte,

¹⁾ Ueber die geognostische Zusammensetzung der Umgegend von Weilburg von F. Sandberger (Jahrbücher des Vereins für Naturkunde in Nassau 1852. 8. Heft, II. Abtheilung, pag. I).

²⁾ Ueber die Grüensteine des Kreises Wetzlar und einige ihrer Contacterscheinungen. Inaug.-Diss. Bonn 1882.

³⁾ Untersuchungen über nassauische Diabase von W. Schauf. Inaug.-Diss. Bonn 1880.

⁴⁾ Senfter, zur Kenntniss des Diabases. Neues Jahrbuch für Mineralogie u. s. w. Stuttgart 1872, pag. 673.

zum Theil schön krystallisirte Schwefelkiese, welche sich meist an der Zone der Kalkspath- oder Chloritdrusen finden.

Unter dem Mikroskop wird die Grundmasse in ein krystallinisches Gemenge der für die eigentlichen Diabase charakteristischen Mineralien aufgelöst. Man beobachtet darin:

1. Triklone Feldspathe in zahlreichen leistenförmigen Krystallen, welche im polarisirten Licht deutliche Zwillingsstreifung zeigen. Häufig sind dieselben mit farblosen oder hellgrünen Körnchen durchsetzt, welche in Streifen aneinander gereiht die Krystalle in der Richtung der Spaltflächen $\infty P \infty$ durchziehen.

Daneben finden sich grössere, farblose, scharf begrenzte Krystalle mit schiefer Auslöschung, unlöslich in kalter Salzsäure, welche allerdings nur selten und schwach eine Zwillingsstreifung erkennen lassen und wahrscheinlich auch als Feldspathausscheidungen zu betrachten sind.

Häufig sind: 2. scharfkantige Körner von Magneteisen oder Titan-eisen, die zuweilen nadelförmig ausgebildet sind. Die Körner sind nur klein, und das von v. Lasaulx als Titanomorphit bezeichnete, von Cathrein als Titanit erkannte Umwandlungsprodukt des Titan-eisens konnte nicht wahrgenommen werden.

3. Findet man bei Anwendung stärkerer Vergrößerung eine sehr grosse Menge von feinen, farblosen Apatitnadeln. Sehr vereinzelt treten dieselben auch in etwas grösseren Krystallen auf, so dass sie dann im Dünnschliff mit der Lupe leicht zu sehen sind. Sie zeigen eine rauhere Oberfläche als die Feldspathe und sind von zahlreichen parallelen Quersprünge durchzogen.

4. Ist das ganze Gestein in reichlicher Menge mit einer grünen chloritischen Masse durchsetzt, welche theils in unregelmässigen Lappen, theils in regelmässig umgrenzten Ausscheidungen auftritt.

Der Rand dieser Ausscheidungen zeigt gewöhnlich radialfaserige Struktur und ist mit Magneteisenkörnern umgeben. Das grüne blättrige Mineral ist im Innern der Krystalle stark verändert in gelbliche faserige oder schuppige Massen, welche deutlich dichroitisch sind und bei strahliger Anordnung zwischen gekreuzten Nicols mitunter ein schwarzes Kreuz zeigen. Dazwischen liegen dann wieder weisse oder farblose Ausscheidungen, welche nicht genauer bestimmt werden konnten.

Möglicherweise sind die grünen chloritischen Massen Umbildungen von Augitsubstanz; Augite selbst konnten in den Dünnschliffen nicht aufgefunden werden.

5. Wie schon mit blossen Auge in dem Gestein Kalkspathmandeln sichtbar sind, so ergibt auch die mikroskopische Prüfung, dass diese Substanz in zahlreichen dünnen Spalten den Diabas durchsetzt. Bei

der Behandlung mit Salzsäure tritt an vielen Stellen eine Entwicklung von Kohlensäure auf.

6. Sind in nicht unbeträchtlicher Menge durchscheinende Körner vorhanden, welche im durchfallenden Licht eine bräunliche, im auffallenden eine weisse Farbe zeigen. Bei sehr starker Vergrößerung werden dieselben in ein Aggregat von grünlich gelben, krystallinischen Körnern aufgelöst. Durch kalte Salzsäure werden sie nicht verändert. Es sind wahrscheinlich kaolinartige Zersetzungsprodukte des Feldspaths.

Accessorisch tritt Schwefelkies auf, und an manchen Stellen finden sich braune Körner von Eisenoxydhydrat durch das Gestein vertheilt.

Aus dem Gesteinspulver kann mit dem Magneten ein schwarzes Pulver von Magneteisen ausgezogen werden, welches bei der Reduktion vor dem Löthrohr in der Phosphorsalzperle eine ganz schwache Titansäurereaktion zeigt.

Zur Analyse wurde eine Probe des Diabases feingepulvert und über Schwefelsäure getrocknet.

Die Kieselsäure wurde in bekannter Weise nach dem Aufschliessen mit kohlen-saurem Natron-Kali bestimmt. Die übrigen Bestandtheile des Diabases wurden zum Theil in der von der Kieselsäure abfiltrirten Lösung, zum Theil in einer besonderen mit Flusssäure aufgeschlossenen Probe ermittelt.

Der Ammoniakniederschlag, welcher Titansäure, Eisenoxyd, Thonerde und Calciumphosphat enthielt, wurde, nachdem sein Gewicht bestimmt worden war, mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen, in kaltem Wasser gelöst, und die Lösung zur Abscheidung der Titansäure unter häufigem Zusatz von schwefliger Säure zum Sieden erhitzt.

Ein abgemessener Theil des Filtrats diente zur Ausfällung der Phosphorsäure mit molybdänsaurem Ammoniak. Dieselbe wurde als Magnesiumpyrophosphat gewogen.

In einem anderen Theil des Filtrats wurde die Phosphorsäure, um den Kalk zu bestimmen, von den Basen Kalk, Eisenoxyd und Thonerde mit Zinn und Salpetersäure getrennt. Den Eisengehalt (Oxydul- neben Oxydverbindung) ergab die Titration einer Lösung, welche durch Digestion des Gesteinspulvers mit Schwefelsäure im geschlossenen Rohr bei 220°, nachdem vorher alle Luft aus dem Rohr durch Kohlensäure verdrängt war, erhalten wurde. Der Kalk wurde als Oxalat, die Magnesia einmal als Magnesiumammoniumphosphat, das andere Mal in der mit Flusssäure aufgeschlossenen Probe, in welcher auch die Alkalien bestimmt wurden, nach der Methode von Schaffgotsch mittelst einer concentrirten Lösung von Ammoniumcarbonat und Ammoniak gefällt.

Zur Bestimmung der Alkalien wurde die Summe der Sulfate und die darin enthaltene Schwefelsäure ermittelt, und daraus der Gehalt an Kalium und Natrium berechnet.

Mit Rücksicht auf die von Sandberger aufgestellte Theorie der Erzgänge schien es von Interesse, auch die Natur der nur in sehr kleiner Menge im Gestein enthaltenen Erze festzustellen. Zu diesem Zwecke wurden 30 g des Gesteins aufgeschlossen. Aus saurer Lösung wurde trotz längerem Einleiten von Schwefelwasserstoff nichts gefällt, dagegen fanden sich Spuren von Mangan und sehr kleine, aber deutlich nachweisbare Mengen von Zink.

Das über Schwefelsäure getrocknete Gesteinspulver im trockenen Luftstrom mit vorgelegtem Chlorcalciumapparat geglüht, ergab den Wassergehalt = 3.38 pCt. Der Glühverlust betrug 4.40 pCt. Beim Erwärmen des feingepulverten Diabases mit Salzsäure von 1.16 spec. Gewicht wurden 28.96 pCt. gelöst.

Die Analyse ergab:

	I.	II.	Mittel
SiO ₂	50.21	50.31	50.26 pCt.
F ₂ O ₃	1.40	1.51	1.46 »
FeO	11.66	11.56	11.61 »
Al ₂ O ₃	13.94	13.11	13.53 »
CaO	5.47	5.42	5.45 »
MgO	3.43	3.74	3.59 »
Na ₂ O	5.34	—	5.34 »
K ₂ O	1.57	—	1.57 »
TiO ₂	0.50	0.47	0.49 »
P ₂ O ₅	1.14	—	1.14 »
CO ₂	1.10	—	1.10 »
Cl	0.40	—	0.40 »
H ₂ O	3.38	—	3.38 »
			99.32 pCt.

In Spuren: Schwefel, Mangan und Zink.

Die gefundene Menge Phosphorsäure (P₂O₅ 1.14 pCt.) auf Apatit (3Ca₃2(P O₄) + Ca Cl₂) berechnet, ergibt Apatit 2.79 pCt.

1.10 pCt. CO₂ entsprechen kohlensaurem Kalk (Kalkpath) 2.50 pCt.

Glühverlust 4.40 pCt., spec. Gewicht 2.796.

Die Analyse unseres Gesteins zeigt in Uebereinstimmung mit der mikroskopischen Untersuchung, dass dasselbe trotz seines noch ganz frischen Aussehens schon eine ziemlich weitgehende Zersetzung erlitten hat.

Darauf deutet vor allem der hohe Wassergehalt und der relativ geringe Kalkgehalt und bei der mikroskopischen Untersuchung der Umstand, dass die Feldspathe schon stark angegriffen erscheinen, so dass bei vielen die Zwillingsstreifung kaum mehr wahrgenommen werden kann, sowie das gänzliche Fehlen des Augits und das statt

dessen so häufige Auftreten der grünen chloritischen Massen, die offenbar wenigstens zum Theil aus dem Augit hervorgegangen sind. Auch die Gegenwart der kaolinartigen Körner zeigt, dass das Gestein schon stark verändert ist.

Die verhältnissmässig grosse Menge von Natron, welche der Diabas enthält, und welche auch Senfter in den von ihm analysirten Diabasen gefunden hat, lässt vermuthen, dass der Feldspath ein dem Oligoklas nahestehender ist.

Die Untersuchung der Auslöschungsrichtungen hat in dieser Beziehung kein Resultat ergeben.

264. L. T. Thorne: Ueber einen Apparat zur fraktionirten Destillation unter vermindertem Drucke.

(Eingegangen am 30. Mai.)

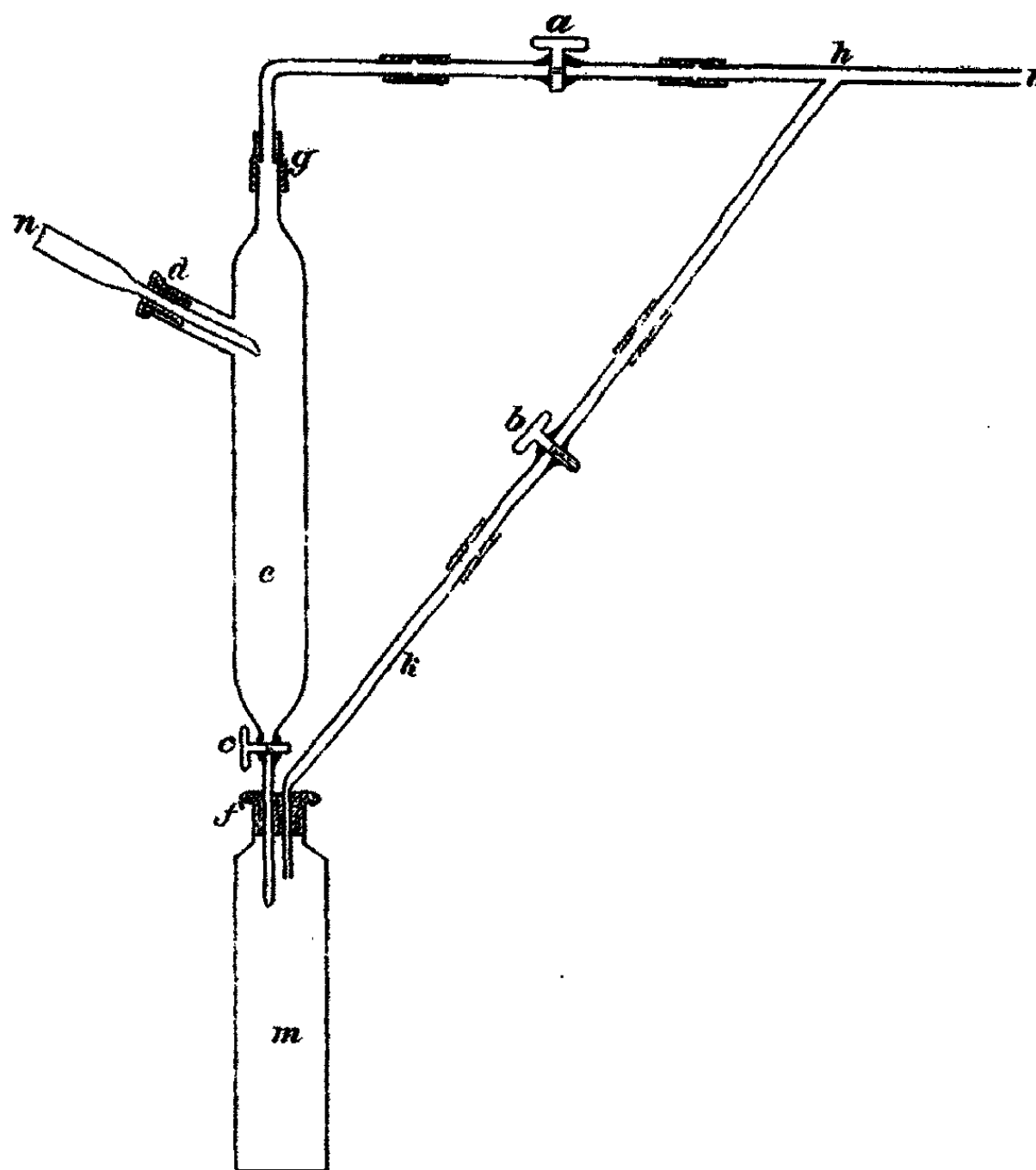
Beim Destilliren im Vacuum oder unter vermindertem Drucke ist gewöhnlich die Hauptschwierigkeit das Wegnehmen der verschiedenen Fraktionen ohne den Verlauf der Destillation zu unterbrechen. Ich glaube, dass der Apparat, wovon eine Skizze beigegeben ist, als eine Verbesserung der bis jetzt gebräuchlichen anzusehen ist.

Das Gefäss *e* ist ein circa 10—12 cm langes und 10—12 mm breites Rohr¹⁾, das unten mit einem Hahn verschlossen ist, dessen Ablaufrohr zu einem engen, ca. 4 cm langen Rohre ausgezogen ist. An dem oberen Antheil von *e* ist eine Tubulus *d* angeschmolzen, um die Spitze des Kühlers einzulassen. Oben ist *e* etwas verschmälert, um die Verbindung mit dem Hahn *a* zu erleichtern. *a* ist dann mit dem T-Rohr *h* verbunden, dessen Ausweg *i* mit der Vacuumpumpe, das dritte Glied mit dem Dreiweghahn *b* in Zusammenhang stehen. An dem anderen Ende von *b* wird das Rohr *k* befestigt, dessen etwas ausgezogene Spitze parallel mit dem Ausflussrohr von *e* gebogen wird. Diese zwei Röhren gehen dann durch einen doppelt durchbohrten Kautschukstöpsel *f*, an welchem die Flasche, das Probirröhrchen oder anderes Auffassungsgefäss *m* befestigt wird.

Das ausgezogene Ende des Kühlers *n* wird mittelst eines Pfropfens luftdicht in den Tubulus *d* so angepasst, dass die Spitze bis in das Rohr *e* einragt, der Hahn *a* geöffnet, *b* so gedreht, dass *h* und *k* in Verbindung stehen, die Pumpe in Thätigkeit gesetzt und sobald die gewünschte Druckverminderung erreicht ist, die Destillation angefangen. Sobald die erste Fraktion übergegangen oder *e* voll geworden ist, wird

¹⁾ Diese Grösse ist für gewöhnlichen Laboratoriumgebrauch als geeignet gefunden worden, muss aber natürlich zu bestimmten Zwecken modificirt werden.

der Hahn *c* geöffnet, wobei das Destillat gleich in *m* herunterfließt. Sollte das Destillat etwa dickflüssig sein und nicht leicht fließen, so wird der Hahn *a* zugemacht, wodurch die Pumpe, durch *b* und *c* wirkend, der Schwere mitwirkt. *c* wird dann wieder zugemacht und wenn man das Gefäß *m* wechseln will, wird der Dreiweghahn *b* so gestellt, dass *m* mit der Luft in Verbindung, *k* dagegen zugesperrt



steht. Wenn ein neues Gefäß an *f* angepasst worden ist, wird *a* für ein Paar Secunden zugemacht und *h* und *k* wieder durch *b* in Zusammenhang gebracht, und sobald *m* geleert, *a* wieder geöffnet. Auf diesem Wege kann eine beliebige Anzahl Fraktionen abgenommen werden, ohne auch nur einen Augenblick die Destillation unterbrechen zu müssen. Bei einer passenden Wahl des Kautschuckstöpsels kann auch (wenn wünschenswerth) das Destillat in dem Gefässe aufgefangen werden, worin es nachher wieder gebraucht werden soll.

In der Praxis hat es sich wegen etwaiger Unregelmässigkeit in der Wirkung der Pumpe (besonders wo eine Wasserstrahlpumpe gebraucht wird) als sehr vorthellhaft herausgestellt, zwischen i und die Pumpe einen Behälter von ca. 3 bis 4 L Inhalt einzuschalten. Diese Einrichtung vermindert die Unregelmässigkeit sehr, und wenn der Behälter in direkter Verbindung mit einem Quecksilbermanometer steht, kann jede beliebige Verminderung des Druckes mit weniger Mühe constant erhalten werden. Wenn die Substanz durch Berührung mit der Luft sich verändern sollte, kann beim Wechseln der Gefässe u. s. w. irgend ein indifferentes Gas leicht durch den Dreiweghahn eingelassen werden.

265. Richard Meyer und Hans Kreis: Beobachtungen über Oxyazokörper.

(Eingegangen am 31. Mai.)

Einige Versuche, welche wir unternommen hatten, um gewisse, auf die Bildung von Oxyazokörpern bezügliche Fragen zu lösen, welche aber vorläufig abgebrochen werden mussten, gaben Veranlassung zur Beobachtung der folgenden Thatsachen, deren Mittheilung, trotz ihres fragmentarischen Charakters, vielleicht nicht ohne Nutzen sein wird.

I. Benzolazoresorcin, $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_3(OH)_2$.

Auch uns ist es, ebenso wie Wallach¹⁾, nicht gelungen, die von Typke²⁾ beschriebene, angeblich isomere β -Verbindung zu erhalten, deren Existenz übrigens aus theoretischen Gründen nicht sehr wahrscheinlich ist, und welche, wie schon Wallach hervorhob, vermuthlich eine Disazoverbindung sein dürfte. Bei verschiedenen Reinigungsversuchen wurden wir mit dem Ammoniumsalz e des Benzolazoresorcins bekannt. Löst man den Farbstoff in wenig heissem, wässrigem Ammoniak, so fällt das Salz beim Erkalten in fast schwarzen, grünlich schillernden Schuppen oder Blättern aus. Unter dem Mikroskop erscheinen sie durchsichtig und von rothgelber Farbe. Die Kanten sind abgerundet, so dass sie einen charakteristischen, linsenförmigen Habitus darbieten. Das Salz ist sehr unbeständig. Schon durch blosses Liegen an der Luft verliert es Ammoniak und nimmt allmählich die rothe Farbe der freien Säure an; auch beim Erhitzen für sich oder mit Wasser entwickelt es Ammoniak. Eine Analyse musste deshalb unterbleiben.

¹⁾ Diese Berichte XV, 2819.

²⁾ Diese Berichte X, 1576.

Aber das in der Kälte schwer lösliche und aus heissem wässrigem Ammoniak sehr schön krystallisierende Salz eignet sich recht wohl zur Reinigung des Benzolazoresorcins. Man erhält die freie Säure durch Zersetzung der Ammoniumverbindung mittelst Salzsäure als schön rothes Pulver vom Schmelzpunkt 165°.

Reduktion des Benzolazoresorcins.

Suspendirt man Benzolazoresorc in Wasser und erhitzt die Mischung mit Zinn und concentrirter Salzsäure auf freiem Feuer, so ist nach etwa 2 Stunden alles zu einer farblosen Flüssigkeit gelöst. Beim Erkalten krystallisirt das Zinndoppelchlorür des Anilins in prachtvollen breiten Nadeln oder Blättern. Beim Eindampfen der Lösung scheiden sich noch weitere Mengen dieser schönen Verbindung aus, welche sich vortreflich zur Trennung des Anilins von anderen Basen eignet. Die Mutterlauge ergab bei fortgesetzter Concentration schwach braun gefärbte Krystalle, welche sich als zinnfrei erwiesen. Durch Umkrystallisiren wurden sie in flachen Tafeln erhalten. Sowohl die sehr charakteristische Form derselben als, auch die Reaktionen liessen von Hause aus keinen Zweifel, dass das schon von Weselsky¹⁾ durch Reduktion des Nitroresorcins erhaltene salzsaure Amidoresorc in vorlag. Als durch Natronlauge das freie Amidoresorc in abgeschieden wurde, färbte sich die Lösung sofort an der Luft intensiv blau und zeigte auch sonst die von Weselsky angegebenen Erscheinungen. Auch die Reduktion von metallischem Silber beim Hinzufügen von Silbernitrat, sowie die Reaktionen mit Salpetersäure und Eisenchlorid zeigte die Verbindung ganz wie es Weselsky beschreibt. Eine Chlorbestimmung bestätigte die Ergebnisse der qualitativen Prüfung:

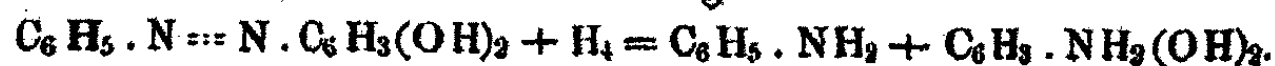
Berechnet für		Gefunden
$C_6H_3(NH_2)(OH)_2 \cdot HCl + 2H_2O$		
Cl	17.6	17.5 pCt.

Dieselbe Zusammensetzung fand Weselsky für sein salzsaures Amidoresorc in. Die Krystalle besitzen einen eigenthümlichen Dichroismus; fällt das Licht durch die breiten Flächen, so erscheinen sie farblos und durchsichtig; betrachtet man sie aber von den schmalen Seiten aus, so zeigen sie eine olivenbräunliche Färbung. Uebrigens nehmen sie überhaupt an der Luft leicht eine grünliche Färbung an.

Das Amidoresorc in wurde bisher nur beiläufig durch Reduktion des Nitroresorcins erhalten, welches als Nebenprodukt bei der Darstellung des Diazoresorcins entsteht. Die von uns beobachtete Bildungsweise erlaubt es ziemlich leicht in grösseren Mengen zu bereiten und dürfte für den Augenblick die bequemste Darstellungsmethode abgeben.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 164, 6.

Die Spaltung des Benzolazoresoreins erfolgt, wie kaum bemerkt zu werden braucht, nach der Gleichung:



II. Nebenprodukte bei der Darstellung von Oxyazokörpern.

In Rücksicht auf die Frage, ob bei der Vereinigung von Diazokörpern mit Phenolen die Azogruppe zu der Hydroxylgruppe stets in Parastellung tritt, haben wir einige Versuche angestellt, um zu ermitteln, ob es möglich ist, substituirte Phenole, welche die Substituenten in der Parastellung zum Hydroxyl enthalten, mit Diazoverbindungen zu combiniren. Nach der früher geltenden Ansicht war hier ein negatives Resultat zu erwarten¹⁾. Der Versuch wurde mit *p*-Diazobenzolsulfosäure einerseits und Nitrophenol andererseits gemacht, und zwar unter ganz gleichen Bedingungen mit dem *o*- und dem *p*-Nitrophenol.

10 g des Nitrophenols wurden in 200 ccm verdünnter Kalilauge gelöst, darauf unter guter Kühlung allmählich 13.5 g *p*-Diazobenzolsulfosäure eingetragen. In beiden Fällen färbte sich die Flüssigkeit intensiv rothbraun; nach 1/2stündigem Stehen wurde mit Essigsäure angesäuert. Die Flüssigkeit, welche das *o*-Nitrophenol enthielt, erstarrte alsbald zu einem Krystallbrei, indem sich offenbar das saure Kaliumsalz des bereits von Griess beschriebenen *p*-Sulfobenzol-Azo-*o*-Nitrophenols, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_3\text{K}) \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{OH}$, ausscheidet. Die Verbindung wurde durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser in dunkel gelbrothen, glänzenden Blättchen erhalten.

Die mittelst *p*-Nitrophenol erhaltene Lösung gab dagegen, obwohl sie eine intensive Färbung angenommen hatte, mit Essigsäure keine Fällung. Als sie aber mit einem grossen Ueberschuss von absolutem Alkohol versetzt wurde, schied sie einen starken, gelbbraunen Niederschlag aus. Auch das Filtrat von dem aus *o*-Nitrophenol erhaltenen Azofarbstoff gab mit Alkohol eine ganz ähnliche, aber mehr rothbraune Fällung.

¹⁾ Durch die Publikationen von Griess (diese Berichte XV, 2190) und von Nölting und Witt (Chemikerzeitung 1882, 1330) ist inzwischen der Beweis geliefert worden, dass diese früher angenommene Gesetzmässigkeit weder für die Oxy- noch für die Amidoazokörper unbedingte Gültigkeit hat. Wie ich schon in der 1880 erschienenen Fortsetzung von Bolley's chemischer Verarbeitung der Pflanzen- und Thierfasern (S. 888 und 894) hervorhob, würde auch der von Mazzara (diese Berichte XII, 2367) aus Diazobenzol und *p*-Kresol dargestellte Farbstoff eine Ausnahme von der Regel bilden — wenn nicht etwa das angewandte Kresol die Orthoverbindung enthielt und diese die Veranlassung zur Bildung des Farbstoffes wurde.

Die so dargestellten Körper sind die Kaliumsalze von Farbstoff-säuren. Sie lösen sich in Wasser ausserordentlich leicht mit roth-bis gelbbrauner Farbe. In Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol sind sie unlöslich. Die wässrigen Lösungen werden durch Metallsalze nicht gefällt; Wolle und Seide werden dadurch gefärbt. Leider gelang es nicht, die Farbstoffe zu reinigen. Alle Versuche, sie zu krystallisiren, misslungen; auch fraktionirte Fällungen der wässrigen Lösungen mit Alkohol führten zu keinem Resultat. Ebenso wenig konnten die freien Säuren oder die Baryumsalze in reinem Zustande erhalten werden. Indessen macht es die Bildungsweise dieser Körper wahrscheinlich, dass sie in die Klasse der Disazoverbindungen gehören. Nach den ausgeführten Analysen könnten sie Gemische verschiedener Salze von solchen Azokörpern höherer Ordnung sein. So wurden z. B. in der ersten Fällung des Orthofarbstoffes 15.7 pCt. und 15.4 pCt. Kalium gefunden; in der zweiten Fällung 15.1 pCt. Für das saure Kaliumsalz $[C_6H_4(SO_3K)N=N]_2C_6H_2(NO_2)OH$ berechnet sich 13.3 pCt.; für das neutrale Salz $[C_6H_4(SO_3K)N=N]_2C_6H_2(NO_2)OK$ 18.8 pCt. Kalium. Das Mittel aus beiden Zahlen ist 16.0, wonach das analysirte Produkt aus nahezu gleichen Theilen des neutralen und des sauren Salzes bestehen könnte.

Analoge Erfahrungen wie mit den beiden Nitrophenolen wurden beim Resorcin gemacht. Wir stellten zunächst das schon von Griess beschriebene *p*-Sulfobenzol-Azo-Resorcin resp. dessen saures Kaliumsalz $C_6H_4(SO_3K) \cdot N_2 \cdot C_6H_3(OH)_2$ dar. Die von demselben abfiltrirte essigsäure Lösung gab mit absolutem Alkohol eine den vorigen ganz ähnliche Fällung, deren Färbung aber gesättigter und schöner war. Auch hier waren Reinigungsversuche fruchtlos; die Analyse ergab 12.4 pCt. Kalium; da das saure Disazosalz $[C_6H_4(SO_3K)N=N]_2C_6H_2(OH)_2$ 14.9 pCt. Kalium erfordert, das neutrale 26.1 pCt. und das saure Salz des einfachen Azofarbstoffes 11.7 pCt., so scheint diesmal eine Mischung des letzteren mit dem sauren Disazokörper vorzuliegen.

Die im Vorstehenden mitgetheilten Thatsachen erinnern an die Beobachtungen von Wallach¹⁾, welcher fand, dass auch bei der Darstellung der gewöhnlichen nicht sulfonirten Oxyazokörper Disazoverbindungen als Nebenprodukte entstehen. Das abweichende Verhalten der beiden Nitrophenole aber zeigt, dass, wenn auch die Paraoxyverbindungen unter gewissen Umständen der Bildung von Oxyazokörpern fähig sind, dies doch nicht die Regel ist, wie bei ihren Isomeren, bei denen der Parapunkt noch frei ist. Offenbar greift die Azogruppe an diesem immerhin mit besonderer Leichtigkeit an. Um so bemerkenswerther ist es, dass bei der Bildung von Disazoverbindungen an-

¹⁾ Diese Berichte XV, 28: 2815.

scheinend dieser Einfluss der Isomerie sich nicht mehr geltend macht. — Für den Augenblick machen amtliche Berufspflichten die weitere Verfolgung des Gegenstandes unmöglich; vielleicht findet sich später dazu Zeit und Gelegenheit.

Char, Chem. Laboratorium der Kantonschule.

266. L. Legler: Ueber einige Bestimmungsmethoden des Methylaldehydes.

(Eingegangen am 2. Juni.)

Eine durch langsame Verbrennung des Aethyläthers erhaltene neue chemische Verbindung ¹⁾, unter deren Zersetzungsprodukten Methylaldehyd auftritt, gab mir Veranlassung, Versuche über die Bestimmungen des letzteren anzustellen.

Methylaldehyd wird in wässriger Lösung schon durch verdünnte Ammonflüssigkeit leicht in Hexamethylenamin übergeführt und durch mässig verdünnte Alkalien in der Wärme unter Bildung von Ameisensäure zersetzt.

Vollziehen sich diese Reaktionen ohne Bildung von Nebenprodukten nach den Gleichungen:



dann dürfte es möglich sein, Methylaldehyd im ersten Falle durch die verbrauchte Ammonmenge und im zweiten durch die zur Bildung von Ameisensäure verwendete Menge Alkali, also auf titrimetrischem Wege, zu bestimmen.

Um dies festzustellen, habe ich folgende Versuche angestellt:

I. Von einer vollkommen neutralen, vorläufig eine noch unbekannt Menge Methylaldehyd haltenden Flüssigkeit ²⁾ wurden

¹⁾ Vorläufige Mittheilungen hierüber: Diese Berichte XIV, 602; Ann. Chem. Pharm. 217, 381.

²⁾ Die bei Darstellung des Methylaldehydes aus Methylalkohol in bekannter Weise erzeugten Dämpfe wurden in Ammoniak geleitet, die Flüssigkeit zur Trockne verdampft und der Aldehyd nach Zusatz verdünnter Schwefelsäure durch rasche Destillation übergetrieben. Das Destillat, welches gewöhnlich noch schwach saure Reaktion zeigte, mit Alkali genau neutralisirt und nochmals rektificirt.

Die jetzt erhaltene, wässrige Lösung war vollkommen neutral und blieb es auch beim Kochen, sowohl im Rückstand als im Destillat: auch das Destillat mit überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure war neutral. Die Lösung gab mit Quecksilberchlorid in der Wärme keine Ausscheidung, blieb mit überschüssigem Alkali erwärmt farblos und säuerte erst nach wechenlangem Stehen an der Luft geringfügig.

a) je 10 ccm versetzt mit 10 ccm Ammonflüssigkeit,	} von welcher 100 ccm = 106.25 ccm einer normirten Schwefel- säure und 100 ccm der letzteren 4.095 g SO ₂ = 4.607 g Me- thylaldehyd nach Formel 1) entspre- chen, und	
b) je 5 » » » 5 » »		
c) je 10 » » » 10 » »		
d) je 20 » » » 20 » »		
e) je 40 » » » 20 » »		
a) sofort mit	6.00 ccm	} Schwefel- säure zurück- titrirt.
b) nach 1stündig. Stehen bei 35° C.	mit 2.95 »	
c) » 12 » » » Zimmertemper.	» 5.90 »	
d) » 12 » » » »	» 11.75 »	
e) » 24 » » » 35° C.	» 2.30 »	

Die verbrauchten Mengen Ammoniak ausgedrückt durch Schwefelsäure waren demnach nach obiger Reihenfolge geordnet:

[4.62], 2.36, 4.73, 9.50, 18.95 ccm,

woraus sich die folgenden Werthe für Methylaldehyd ableiten lassen, sobald man sämtliche auf das Volumen von 40 ccm Ausgangsflüssigkeit berechnet:

[0.8513], 0.8697, 0.8716, 0.8752, 0.8727 g.

im Mittel aus den Versuchen b) bis e) 0.8713 g Methylaldehyd.

Selbstverständlich befanden sich die Flüssigkeiten während der Ammoniakwirkung in dicht geschlossenen Kölbchen; das Zurücktitriren wurde für b, c und d nach dem Erkalten vorgenommen und durch einen jedesmal nebenher laufenden Versuch die Constanz des Titors festgestellt.

Die erhaltenen Werthe erwiesen sich somit übereinstimmend und unabhängig von bestimmt eingehaltenen Verhältnissen. Die Umsetzung war fast sofort und schon nach kurzer Zeit der Ammoniakwirkung vollständig beendet.

Die Endtitrationen verliefen glatt und unzweideutig.

Sämmtliche Proben lieferten mit überschüssiger Schwefelsäure zersetzt ein neutrales Destillat, Ameisensäure war daher nicht gebildet worden.

II. Von der vorigen Ausgangsflüssigkeit wurden

a) je 20 ccm versetzt mit 20 ccm Natronlauge,	} von welcher 100 ccm = 99.5 ccm der vorigen Schwefelsäure und 100 ccm dieser = 4.7092 g Ameisensäure = 6.1425 g Methyl- aldehyd nach Formel 2) ent- sprechen,
b) je 30 ccm versetzt mit 20 ccm Natronlauge,	

und während der Dauer von 2 Tagen im geschlossenen Kölbchen auf dem Wasserbade gelinde erwärmt und nach Verlauf dieser Zeit die Temperatur einige Stunden auf ca. 80° gesteigert. Nach dem Erkalten wurde hierauf a) mit 12.80 ccm, b) mit 9.30 ccm Schwefelsäure zurücktitrirt. Es waren mithin für a) 7.10, für b) 10.60 ccm Natronlauge ausgedrückt durch Schwefelsäure zur Säurebildung verbraucht worden und lassen sich hieraus für 40 ccm Ausgangsflüssigkeit nach Gl. 2) 0.8722 g und 0.8680 g im Mittel 0.8701 g Methylaldehyd berechnen.

Es wurden hierauf die zurücktitrirten Flüssigkeiten a) und b) zusammen genommen, mit überschüssiger Schwefelsäure abdestillirt, die sauren Destillate successive neutralisirt mit $12.4 + 3.5 + 0.85 + 0.55 + 0.25 + 0.1$ ccm Natronlauge, entsprechend 17.56 ccm Schwefelsäure und endlich die vorhandene Ameisensäure als ausgeschiedenes Quecksilberchlorür gewichtsanalytisch bestimmt.

Für 40 ccm Ausgangsflüssigkeit berechneten sich aus 8.2688 g Hg_2Cl_2 0.6461 g Ameisensäure und für dasselbe Flüssigkeitsquantum ergaben 17.56 ccm Schwefelsäure = 0.6615 g Ameisensäure ¹⁾ und 0.8701 g Methylaldehyd verlangen nach Gl. 2) 0.6670 g Ameisensäure.

Aus diesen Versuchen ging sonach hervor, dass nach längerer Einwirkung des Alkalis in der Wärme auf Methylaldehyd auf titrimetrischem Wege übereinstimmende Endwerthe erhalten wurden, die sowohl im Vergleich zu der gefundenen Ameisensäuremenge, als auch im Vergleich zu den unter Versuch I ermittelten Werthen schon jetzt auf den glatten Verlauf der Reaktion nach Gl. 2) schliessen liessen.

Nebenherlaufende Bestimmungen zeigten, dass bei Einwirkung des Alkalis in der Kälte nur geringfügige Mengen Ameisensäure gebildet wurden, dass die Endwerthe zu klein ausfielen, sobald die Erwärmung nach kürzerer Zeit unterbrochen oder sobald die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt wurde; es trat dann gewöhnlich Verharzung ein.

III. Als dritter Vergleichsversuch endlich diente die gewichtsanalytische Bestimmung des Methylaldehydes als Hexamethylenamin.

Je 5, 10, 20 und 20 ccm der vorhin benutzten Flüssigkeit wurden in flachen Glasschälchen mit überschüssigem Ammoniak bei ca. 40° zum grössten Theil verdunstet und später über Schwefelsäure vollständig angetrocknet. In den Glasschalen befanden sich gewogene Glasstäbchen, die ein zeitweiliges vorsichtiges Umrühren der zu trocknenden Masse gestatteten.

Diese Massregel hatte den Zweck, den Trockenprocess möglichst zu beschleunigen und eine rasche Abgabe des Krystallwassers zu be-

¹⁾ Mit reiner Ameisensäure angestellte Parallelversuche ergaben keinen wesentlich grösseren Genauigkeitsgrad der Endresultate.

wirken, indem Hexamethylenamin bei gewöhnlicher Temperatur nicht absolut unfüchtig ist.

Die Gewichtswerthe des trockenen Hexamethylenamins der vier Versuche waren 0.0838, 0.1681, 0.3374 und 0.3390 g¹⁾ und ergaben diese auf Methylaldehyd und 40 ccm Ausgangsflüssigkeit berechnet 0.8619, 0.8650, 0.8676, 0.8712 g, im Mittel 0.8664 g Methylaldehyd.

Vergleicht man die Mittelwerthe für Methylaldehyd aus den Versuchen I., II. und III.,

0.8713, 0.8701 und 0.8664 g,

so ist deren Uebereinstimmung unverkennbar und als bewiesen anzunehmen, dass die Reaktionen nach den Gleichungen 1) und 2) ohne Nebenproduktbildungen verlaufen.

Methylaldehyd lässt sich daher auf die eine oder andere Weise auf maassanalytischem Wege, am leichtesten jedoch mittelst der Ammoniaktitration bestimmen.

Die Bestimmung mit Alkalien gelingt jedoch nur bei nicht allzugrosser Verdünnung der letzteren. Versuche stellten fest, dass $\frac{1}{10}$ Normallösungen die Umsetzung nicht mehr vollständig beendeten, während Ammonflüssigkeit in dieser Verdünnung noch vollkommen leicht und sicher Hexamethylenamin bildete.

Da Methylaldehyd wenig Neigung hat, sowohl in neutraler als saurer Lösung, auch beim Kochen in Ameisensäure überzugehen, so lässt sich dasselbe auch bei Gegenwart flüchtiger Säuren bestimmen und von diesen trennen.

Hat man z. B. in wässriger Lösung Ameisensäure, Essigsäure und Methylaldehyd, so bestimmt man zunächst durch Ammoniak die Summe der drei, treibt auf Zusatz von Schwefelsäure durch wiederholte Destillation die Säuren neben Methylaldehyd über und neutralisirt dieselben in der Kälte genau mit normirtem Alkali. Aus der Differenz zwischen diesem und dem vorigen Ammonwerth ergibt sich die Menge des Methylaldehydes. Die neutralisirten Säuren verdampft man hierauf zur Entfernung des Aldehydes zur Trockne und bewirkt endlich die Bestimmung der flüchtigen Säuren auf bekannte Weisen.

In ähnlicher Weise lässt sich Methylaldehyd neben Ameisensäure und Essigsäure durch normirtes Alkali bestimmen, indem man zunächst die freien Säuren in der Kälte titrirt, sodann ersteres durch Zusatz von überschüssigem Alkali in der Wärme in Ameisensäure überführt,

¹⁾ Die Austrocknung war auf diese Weise nach 3—4 Tagen beendet und betrug von jetzt ab die constante Gewichtsabnahme der einzelnen Wägeposten nach 48 stündigem Stehen im Exsiccator: 0.0005—0.0008 g.

letztere mit der schon vorhandenen bestimmt und die Essigsäure endlich aus der Differenz findet.

Zahlreiche Versuche, die ich über den eingangs erwähnten Körper bereits in ähnlicher Richtung ausgeführt habe, bestätigen mir die vollkommene Richtigkeit dieser Trennungen, sowie die Bestimmung des Methylaldehydes auf titrimetrischem Wege nach beiden Methoden.

Dresden, den 1. Juni 1883.

267. C. Bischoff: Ueber Vertheilung von Giften im Organismus des Menschen in Vergiftungsfällen.

[Erste Mittheilung.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Ueber Vertheilung von Giften im menschlichen Organismus in Vergiftungsfällen finden sich in der mir zugänglich gewordenen Literatur nur vereinzelte Untersuchungen, auf wenige Gifte beschränkt. Es darf wohl nicht in Frage gestellt werden, dass in vielen Fällen die Ermittlung der Quantität eines nachgewiesenen Giftes für die gerichtliche Klarstellung des Thatbestandes einer Vergiftung eine hervorragende Bedeutung hat. Bestandtheile, welche in geringer Menge in Speisen, Getränken, Arzneien — man denke an Oxalsäure in Vegetabilien, an Blausäure in Liqueuren, Fruchtsäften u. s. w., — enthalten sind, dienen im concreten Fall als Gift. Manche Stoffe, welche als Gifte eingeführt sein können, bilden sich oder finden sich normal oder unter gewissen Bedingungen in begrenzten Quantitäten in dem menschlichen Körper; man denke z. B. an die Entstehung des Phenols bei Fäulniss von Albuminaten. Unter diesen Umständen ist die möglichst genaue quantitative Fixirung eines gemeinhin als Gift bezeichneten Stoffes, der qualitativ als vorhanden nachgewiesen wurde, für die gerichtliche Chemie unerlässlich.

Gemeinschaftlich mit Hrn. Dr. Lesser, Assistenten am hiesigen Institut für Staatsarzneikunde, habe ich die Lösung der umfassenden Aufgabe angestrebt, wie sich in Vergiftungsfällen ein Gift in den einzelnen Organen vertheilt findet. Man erfährt so, welches Organ resp. welche Organe für die Aufsuchung eines bestimmten Giftes von besonderer Wichtigkeit sind; man erfährt, welche Tragweite man der Auffindung einer Quantität eines Giftes in einem bestimmten Organ für den Schluss auf das Statthaben einer Vergiftung beizumessen hat. Wir hoffen, aus den mannigfaltigen Complicationen, welche die Vorbedingungen und der Verlauf von Vergiftungen mit sich bringen, schliesslich bei Sammlung

von mehr und mehr Material gewisse Gesetzmässigkeiten aus den Einzelergebnissen abzuleiten und vielleicht zu der Lösung der Frage beizutragen, ob es möglich sei, aus der Vertheilung eines Giftes im todtten Organismus auf die Zeit, in welcher die Einführung des Giftes erfolgte, einen Rückschluss zu ziehen.

Alle diese Fragen, welche gleich wichtig in das Gebiet der gerichtlichen Chemie wie der gerichtlichen Medicin eingreifen, lassen sich ohne ein näheres Eingehen auf die medicinischen Verhältnisse, Obduktionsbefund, Krankengeschichten u. dergl. nicht erschöpfend behandeln. Hr. Dr. Lesser, welcher die medicinische Seite der Arbeit übernommen hat, und ich werden in den medicinischen Fachjournalen nach Möglichkeit allen uns wichtig erscheinenden Gesichtspunkten in dieser Frage gerecht zu werden suchen, während der Schreiber dieses in den Berichten nur dasjenige niederzulegen beabsichtigt, was vom Standpunkt des gerichtlichen Chemikers aus der Beachtung werth erscheinen dürfte. — Ich glaube, dass es für die Verwerthung der Resultate dieser Mittheilungen, die ich cursorisch zu ergänzen und zu erweitern mir erlauben werde, von nicht untergeordneter Bedeutung ist, dass sich dieselben aus Vergiftungen an Menschen ableiten liessen, sei es, dass Mord, Selbstmord, zufällige Vergiftung oder fahrlässige Tödtung in Frage kamen. Die Mehrzahl ähnlicher, in der Literatur verzeichneter Untersuchungen stützt sich auf Resultate von Beobachtungen an Thieren, deren Organismus erwiesenermassen oft weit geringere, oft grössere Widerstandsfähigkeit, oft sogar Immunität gegen gewisse Gifte aufweist.

Als ich mich der Lösung der chemischen Aufgabe zuwandte, wie im concreten Fall sich die quantitative Bestimmung eines qualitativ erkannten Giftes zu gestalten habe, musste dieser Aufgabe vielfach eine kritische oder praktische Prüfung derjenigen Methoden vorhergehen, welche für die quantitative Abscheidung von Giften aus organischen Gemengen in der Literatur empfohlen werden. Es lässt sich nicht leugnen, dass in dieser Beziehung noch ganz empfindliche Lücken in der gerichtlichen Chemie vorhanden sind. Die Handbücher der Toxikologie, der forensischen Chemie und Medicin beurtheilen den Werth verschiedener Methoden für die Ermittlung der Gewichtsmengen von Giften äusserst ungleich. Es giebt kaum eine giftige Substanz, für welche die Möglichkeit, die Genauigkeit oder die Grenze der quantitativen Isolirung aus organischen Gemengen hinlänglich sicher erwiesen ist. Ich habe daher eine grosse Zahl von Methoden zur Isolirung von Giften auf ihren praktischen Werth geprüft und berichte im Rahmen dieser ersten Mittheilung im Folgenden über einen Theil meiner Erhebungen, insbesondere über Vergiftungen mit Phenol, mit Kaliumchlorat, mit Oxalsäure und Kleesalz, mit Blausäure, Cyankalium und ätherischem Bittermandelöl.

1. Vertheilung der Carbonsäure im Organismus bei akuter Vergiftung.

Unter 4 Fällen von Vergiftungen mit Phenol, die mir bisher zur Untersuchung überwiesen wurden, ist nur ein Fall geeignet gewesen, eine quantitative Ermittlung des Giftes in den getrennt übersandten Organen und Sekreten durchzuführen. So ausgedehnt auch die Literatur über Vergiftungen mit Phenol nach äusserlicher wie innerlicher Anwendung in medicinischen Zeitschriften sich vorfindet, so vermisst man doch noch genauere Angaben, wie sich bei Vergiftung mit Carbonsäure dieselbe in den Organen vertheilt zeigt. Im Repertorium für analytische Chemie Jahrg. II, S. 292 hat Fleck über einen Fall von Vergiftung mit Phenol berichtet und die Resultate der quantitativen Abscheidung des Giftes aus verschiedenen Organen oder Organgemengen angegeben.

Was die bisher gebräuchlichen Methoden zum Nachweis des Phenols und zur Isolirung desselben aus Organen und Contentis anlangt, so sind mir in der Literatur und Praxis 3 Wege bekannt geworden, von denen ich nur einen als zweckentsprechend und fast allen Anforderungen für die quantitative Bestimmung genügend bezeichnen kann. Jacquemin¹⁾ giebt an, dass man die organischen Massen: Blut, Herz, Leber, Lunge u. s. w., mit schwefelsäurehaltigem Wasser mehrmals extrahiren solle. Die geklärten Extrakte mischt er mit dem gleichen Volumen 90procentigen Alkohols, filtrirt und stumpft die Säure durch Natriumcarbonat ab. Falls sich bei dem Zusatz von Natriumhypochlorit und Anilin zu dem Filtrat eine Blaufärbung bemerken lässt, wird der Rückstand mit Aether ausgezogen, welcher letztere beim Verdunsten das Phenol hinterlassen soll. Dragendorff²⁾ empfiehlt einestheils die vorbeschriebene Methode, andertheils eine Destillation unter Zusatz von Schwefelsäure, Weinsäure, Phosphorsäure und eine Isolirung des Phenols aus dem Destillat durch Ausschütteln mit Aether oder Petroleumäther. Die dritte Methode des Nachweises von Phenol, welche, soweit meine Literaturkenntniss reicht, zuerst von Landolt³⁾ mitgetheilt wird, beruht auf Abscheidung des Phenols durch Destillation und Fällung desselben mit Bromwasser als Tribromphenol. Ich habe es für angezeigt gehalten, die verschiedenen Wege auf ihre Verwendbarkeit zur quantitativen Abscheidung des Phenols aus Contentis und Körpertheilen zu prüfen. Als Ergebniss dieser Ermittlungen ist Folgendes mitzutheilen.

Nach Jacquemin's Methode gelingt eine quantitative Isolirung des Phenols nicht. Dampft man wässrigen Alkohol, welcher Phenol enthält, auf dem Wasserbade ein, so verflüchtigt sich merklich Phenol

¹⁾ Journ. de pharm. et de chim. T. 19, pag. 105.

²⁾ Dragendorff, Gerichtl. chem. Ermittlung von Giften I. Aufl. S. 54.

³⁾ Landolt, diese Berichte IV, 770.

mit den Alkohol- und Wasserdämpfen. Versucht man, aus phenolhaltigen Flüssigkeiten das Phenol durch Aether zu extrahiren, so hält das Wasser hartnäckig Phenol zurück, wie die Controle der wässrigen Residua mit Bromwasser ergiebt, andertheils geht in den Aether Wasser über, welcher beim Verdunsten im Phenol bleibt. Letzterer Mangel haftet auch der Methode an, welche Dragendorff angiebt, ganz abgesehen von dem Uebergang flüchtiger Fettsäuren in das Destillat und dem Verbleiben desselben in dem ausgeschüttelten Phenol. Es können daher beide Wege nicht zu einer quantitativen Abscheidung des Phenols führen. Eine Modification der Jacquemin-Dragendorff'schen Methode, welche Bering in dem Repertorium der analyt. Chemie Jahrg. II, S. 258 mittheilt und welche zum Nachweis selbst der geringsten Spuren von Phenol benutzt worden sein soll, glaube ich übergehen zu müssen, da dieselbe die Flüchtigkeit des Phenols mit Wasserdämpfen ganz ignorirend, sehr wohl geeignet erscheint, sehr beträchtliche Gewichtsmengen desselben in Verlust zu stellen.

Für die quantitative Abscheidung des Phenols aus Organtheilen ist das Destillationsverfahren von Landolt von mir seit mehreren Jahren mit Erfolg angewandt worden. Ich kann es freilich nicht ganz bestätigen, dass hierbei in die ersten Antheile des Destillates die Carbonsäure möglichst bald überzugehen pflege; es dauert vielmehr namentlich bei geringeren Mengen sehr lange, ehe man zu einer derartigen Abscheidung des Phenols gelangt, dass auf Zusatz von Bromwasser keine Fällungen von Tribromphenol mehr im Destillate eintreten. Ist jedoch dieser letztere Moment erreicht, so kann die Abscheidung des Phenols als eine nahezu quantitative erachtet werden, da sich die Bestimmung der alsdann noch rückständigen Phenolmengen unter Anwendung empfindlicherer Phenolreagentien, als die Tribromphenolfällung, der quantitativen Feststellung entzieht. Von besonderem Vortheil ist bei der Isolirung des Phenols das constante Durchleiten eines Wasserdampfstromes durch das an sich auf den Siedepunkt des Wassers erhitzte Objekt. Als letzteres wählt man bei Organen, Contentis u. dergl. die mit gleichen Gewichtsmengen einer mindestens zweiprocentigen Schwefelsäure hergestellte Mischung der Organe. Um aus einer Quantität derselben von 1 Kilo-Gewicht 0.5 g Phenol möglichst quantitativ zu isoliren, ist ein Abfangen von etwa 2 Liter Destillates erforderlich. In das erste Drittel des Destillates geht übrigens das grösste Quantum des Phenols über.

Angesichts der Erfahrungen, welche wir seit langem über das normale Vorkommen von geringen Mengen von Phenol im Menschenharn besitzen und der Entdeckungen von Baumann und Brieger über das Auftreten des Phenols und seiner nächsten Homologen bei der Fäulnis von Eiweisskörpern erscheint fast bei jeder Untersuchung von faulen Leichentheilen die Möglichkeit gegeben, Phenol in Destillaten desselben nachzuweisen. Um so wichtiger möchte es sein, die

Quantitäten kennen zu lernen, welche sich bei zweifellosen Phenolvergiftungen noch von demselben isoliren lassen und wie sich im Vergleich hierzu die etwa normal auftretenden Mengen Phenols stellen.

Baumann¹⁾ giebt an, dass er aus 100 g frischem Pankreas und 100 g nassem Fibrin bei 6 Tage lang andauernder Fäulniss 0.073 bis 0.078 g Tribromphenol, entsprechend 0.0208 bis 0.022 g Phenol erhalten habe. Brieger²⁾ stellt die bei verschiedenen Fäulnissversuchen auftretenden Phenolmengen tabellarisch zusammen und giebt als Maximalzahl jener Tabelle an, dass z. B. aus einer Leber von 2000 g Gewicht 0.72 g Phenol bei sechstägiger Fäulniss mit Pankreas- und Schlammferment erzeugt werden. Die Phenolbildung tritt bei Fäulniss mit Kloakenschlamm schon in 24 Stunden merklich auf. Interessant ist, dass das bei der Fäulniss gebildete Phenol allmählich in der faulenden Masse wieder abnimmt. Immerhin ist diese letztangegebene Zahl doch eine so hohe, dass sie dem gerichtlichen Chemiker bei der Untersuchung fauler Organe das Gefühl der Unsicherheit bei der Beurtheilung gewonnener Resultate nicht benehmen wird. Ebenso beunruhigend ist die Angabe, dass bei fortschreitender Fäulniss die Menge des Phenols sich wieder verringert. Es ist a priori kein Grund vorhanden, zu verneinen, dass auch einer Vergiftung entstammendes, dem Körper einverleibtes Phenol auf diese Weise allmählich wieder verschwinden könne.

Ich gestatte mir im Folgenden das Resultat einer Untersuchung mitzutheilen, bei welcher die versehentliche Einführung von 15 Cubikcentimetern einer officinellen Carbonsäure (*Acid. carbol. liquefactum* 100 Theile Phenol + 10 Theile Wasser) den Tod eines Mannes in noch nicht 15 Minuten zur Folge hatte. Die Organe sind ganz frisch zur Untersuchung gelangt. Der Magen wurde mir als ein zu vorzügliches Demonstrationsobjekt nicht mit übersandt, so dass ich bei nur theilweiser Ueberlassung des Magen- und Darminhalts das in den ersten Wegen verbleibende Quantum des Phenols nicht feststellen konnte. Das Ergebniss dieser Untersuchung war folgendes.

Es wurde isolirt:

Aus Mageninhalt und Dünndarminhalt, Gewicht	
242 g	0.1711 g Phenol.
Aus 112 g Blut	0.0259 g »
Aus 1480 g Leber	0.637 g »
Aus 322 g Niere	0.201 g »
Aus 508 g blutfreien Herzmuskels	0.1866 g »
Aus 1445 g Gehirn	0.314 g »
Aus 420 g Gesässmuskel	Spuren.
Aus 12.5 g Urin (Gesammtmenge)	0.0014 g »

¹⁾ Diese Berichte X, 685; Zeitschr. f. phys. Chemie I, 61 f.

²⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. III, 139.

Die Resultate des von Fleck mitgetheilten und oben citirten Falles von Carbolsäurevergiftung sind die folgenden gewesen¹⁾:

In Magen, Dünndarm nebst Inhalt von 701 g	
Gewicht	1.2551 g Phenol.
In der Leber ($\frac{1}{3}$), der Milz, linke Niere und	
Blut aus der Unterleibshöhle (616 g) . .	0.7187 g »
In 24.5 g Harn	0.0664 g »
In linker Lunge, Herz und Blut aus der Brust-	
höhle (497 g)	0.2617 g »
In 244 g der Mischung der Hälfte des kleinen	
Gehirns und einem Theil des grossen	
Gehirns	0.0558 g »

Dass diesen Zahlen gegenüber die durch Verdauung der Eiweissstoffe in den Eingeweiden des Menschen normal sich bildende Quantität von Phenol verschwindend klein ist, erhellt aus einer Mittheilung von Engel²⁾, nach welcher die bei gemischter Nahrung von einem Menschen täglich abgesonderte Phenolmenge 0.015 g beträgt. Munk³⁾ fand bei vorwiegend animalischer Nahrung an sich selbst im Mittel nur 0.0011 g Phenol als Tagesausscheidung.

Schwieriger stellt sich schon die Frage bei Untersuchung von faulen Leichentheilen. Ich hatte in einem besonderen Fall die Organe eines sechstägigen Kindes zu untersuchen, das nach Operation einer Kopfgeschwulst und Auflegen einer Comresse mit 95 procentiger Carbolsäure anstatt 2 procentigem Carbolöl starb. Die Untersuchung konnte ich erst 28 Tage post mortem ausführen. Resultat derselben war, dass aus Leber, Niere, Blut, Urin Spuren von Phenol isolirt werden konnten, dagegen aus Gehirn und Kopfhaut nichts. Da die Organe hochgradig faul waren, sprach ich mich dahin aus, dass ich es nicht als ausgeschlossen erachten könnte, dass die Bildung des Phenols erst post mortem durch die Fäulniss erfolgt sei. In einem ähnlichen Fall konnte ich nach Einführung eines Esslöffels von 10procentiger Carbolsäure 42 Tage nach dem Tode, der übrigens aus andern Gründen erklärlich war und erst mehrere Tage nach der vermutheten Carbolsäurevergiftung eintrat, folgendes Resultat erlangen. Die Sektion hatte 29 Tage post mortem stattgefunden. Aus Magen, Zwölffingerdarm nebst Inhalt, ebenso aus dem Urin war keine Spur von Phenol zu gewinnen. Aus 20 g der hochgradig faulen Milz konnte ich eine Spur von Phenol als Tribromphenol in schönen Krystallnadeln abscheiden. Auch hier glaubte ich die Entstehung des Phenols lediglich der Fäulniss zuschreiben zu dürfen. Zweifellos belehren diese Fälle,

¹⁾ Repert. d. anal. Chemie I, 295.

²⁾ Schuchardt u. Maschka, Handb. d. ger. Medicin, Bd. II, 130.

³⁾ Gorup-Besanez, phys. Chemie, 4. Aufl., S. 576.

dass namentlich bei der Untersuchung fauler Leichentheile auf Carbonsäurevergiftung eine quantitative Bestimmung des Phenols unerlässlich ist, dass es fernerhin unzulässig ist, auf isolirte Spuren von Phenol hin einen Schluss auf Carbonsäurevergiftung zu machen.

Der von mir oben mitgetheilte und quantitativ untersuchte Fall von Phenolintoxikation zeigt übrigens, wie schnell die Resorption der Carbonsäure und ihre Ueberleitung in die verschiedenen Organe erfolgt. Ich stelle procentisch die erbrachten Resultate nochmals zusammen. Es enthielt:

Blut . . .	0.0231 pCt. Phenol.
Leber . . .	0.043 » »
Niere . . .	0.062 » »
Herzmuskel .	0.0367 » »
Gesässmuskel	Spur.
Gehirn . . .	0.0217 » »
Urin . . .	0.0112 » »

Der Fall belehrt auch darüber, dass die gewöhnlich auf 30 bis 50 g angenommene niedrigste letale Dosis¹⁾ für den Erwachsenen wesentlich zu hoch gegriffen ist.

2. Vergiftung mit Kaliumchlorat.

Die umfangreiche Anwendung des chloresäuren Kaliums, besonders bei Diphteritis und ähnlichen Halsleiden, hat eine beträchtliche Anzahl von Berichten über schädliche Wirkungen genannten Salzes in die medicinische Literatur übergeführt. Gerichtlich-chemische Untersuchungen oder Bestätigungen durch ärztliche Diagnose erkannter Vergiftungen mit Kaliumchlorat sind in der mir zugänglichen Literatur nur äusserst spärlich und unvollkommen mitgetheilt.

Ich halte es nicht für zwecklos, über Erfahrungen, welche ich in 4 Fällen von unzweifelhafter Vergiftung mit Kali chloricum sammeln konnte, zu berichten, da sie in ganz wesentlichen Punkten den Ergebnissen eines sehr umfangreichen Berichtes über gleichartige Vergiftungsfälle, welchen Brouardel und l'Hôte in den *Annales d'Hygiène publique*, 3. série, pag. 232 erstatten, entgegenstehen.

An citirter Stelle geben Brouardel und l'Hôte an, in einem speciellen Fall folgendermassen und mit folgendem Resultat operirt zu haben:

Es wurden 349 g eines Gemisches faulender Organe eines Kindes, das am 22. December 1879 gestorben und am 28. December obducirt worden, mit Wasser extrahirt und der filtrirte Auszug dialysirt. Nach 48 Stunden wird das Dialysat in 2 Hälften getheilt und in dem einen qualitativ, im anderen quantitativ sowohl das Kalium wie die Chlor-

¹⁾ cfr. Maschka, Handb. d. ger. Medicin 1882, 130.

säure bestimmt. Zum qualitativen Nachweis der letzteren bedienen sich die Autoren der Reaktion von Fresenius, Entfärbung von Indigolösung bei Gegenwart von schwefliger Säure und ein wenig Schwefelsäure. Zum qualitativen und gleichzeitig quantitativen Nachweis der Chlorsäure versetzen dieselben das Dialysat mit einer Lösung von essigsaurem Silber im Ueberschuss, filtriren das aus den vorhandenen Chloriden entstehende Chlorsilber, behandeln das Filtrat mit schwefliger Säure und wiegen den nunmehr ausfallenden Niederschlag als Chlorsilber. Letzteres wird auf Chlorsäure umgerechnet.

Es gelang den HHrn. Brouardel und l'Hote auf diese Weise 0.31 g chlorsaures Kalium aus 349 g eines Gemisches von Eingeweiden u. s. w. länger als 6 Tage nach dem Tode abzuschneiden. Aus diesem Resultat ziehen sie alsdann noch den Schluss, Seite 257 der citirten Abhandlung, dass bei Annahme von circa 12 kg Körpergewicht des an Kaliumchloratintoxication verstorbenen Kindes mehr als 10 g des Salzes im ganzen Körper vertheilt sein könnten.

In Rücksicht auf jenes Resultat gestatte ich mir eine Reihe von Versuchen mitzutheilen, welche ich über die Isolirbarkeit des chlorsauren Kaliums aus organischen Gemischen angestellt habe. Man kann hierbei selbstredend in Erwägung der hohen Zersetzbarkeit des Kaliumchlorats kaum anders als durch Dialyse zu einer Isolirung des genannten Salzes gelangen. Folgende Versuche wurden angestellt:

Versuch 1. 100 g frischen Blutes wurden mit 0.5 g Kaliumchlorat und 100 g Wasser gemischt bei mittlerer Zimmerwärme sich während 5 Tagen selbst überlassen. Das Gemisch wird auf einen Dialysator gebracht und das Diffusat am nächsten Tage theils in der Brucinprobe, theils in der Reaktion gegen Indigolösung und schweflige Säure in saurer Lösung auf Spuren von Chloraten analysirt. Es fand sich keine Spur von Chlorsäure im Dialysat.

Versuch 2. 100 g Blut werden mit 0.2 g Kaliumchlorat und 100 g Wasser 2 Tage lang sich selbst überlassen, dann dialysirt. Am dritten Tage ist im Dialysat keine Spur von Chlorsäure nachweisbar.

Versuch 3. 100 g Blut werden mit 0.1 g Kaliumchlorat und 100 g Wasser sofort dialysirt. Nach 18 Stunden wird das Diffusat abgezogen und neues destillirtes Wasser vorgelegt. In letzteres geht nach Prüfung kein Kaliumchlorat mehr über, während in ersterem Dialysat sowohl durch Brucin wie durch Indigo und schweflige Säure Chlorsäure zu finden ist. Die Bestimmung der Chlorsäure führte ich quantitativ aus. Es wurden von 0.1 g Kaliumchlorat 0.051 g wiedergewonnen.

Aus diesen Versuchen folgt, dass das chlorsaure Kalium nicht, wie aus den Angaben von Isambert, Rabuteau und Hirne erschlossen werden dürfte, völlig unzersetzt den Körper verlassen kann,

vielmehr übereinstimmend mit den Resultaten von Binz und von Tacke in Mischungen mit feuchten organischen Substanzen, namentlich auch mit Blut, sehr bald reducirt wird, dass somit unschwer Fälle möglich sind, wo der chemische Beweis bei ausgesprochenen selbst schnell verlaufenden Vergiftungsfällen mit Kaliumchlorat nicht mehr zu führen ist.

Zur quantitativen Bestimmung des Kaliumchlorates aus den Dialysaten der Organe bei vermutheten Kaliumchloratintoxicationen gestatte ich mir noch folgende Bemerkungen. Verföhrt man nach der Methode, welche Brouardel und l'Hôte zur Bestimmung der Chlorsäure und Trennung derselben von Chloriden angewendet haben, indem man zunächst einen Ueberschuss von Silberacetatlösung behufs Abscheidung des Chlors der Chloride zufügt und dann mit schwefliger Säure die Reduktion der Chlorsäure in der bereits Silberlösung enthaltenden Flüssigkeit ausführt, so fällt in ganz beträchtlicher Menge mit dem Chlorsilber auch schwefligsaures Silber, unter Umständen selbst metallisches Silber nieder und man erhält erheblich zu hohe Resultate für die Chlorsäure. Man muss alsdann den Niederschlag mit ziemlich beträchtlichen Mengen nicht zu verdünnter Salpetersäure behandeln, um diese Fehlerquelle zu beseitigen. Wie weit dies von Brouardel und l'Hôte geschehen ist, und ob sich nicht aus der Unterlassung dieser Behandlung das mir auffallend erscheinende hohe Resultat für die Chlorsäure in dem oben citirten Vergiftungsfall erklärt, vermag ich nicht zu beurtheilen. Bei den Controlversuchen über die quantitative Trennung der Chloride und Chlorate habe ich nahezu theoretisch-genaue Resultate gewonnen, wenn ich die Lösungen theilte, in der einen Hälfte das Chlor der Chloride mit Silberlösung direkt bestimmte, die andere Hälfte mit schwefliger Säure versetzte und bei gelinder Wärme, sowie durch einen Kohlensäurestrom die schweflige Säure möglichst verjagte. Nach Zusatz nicht zu verdünnter Salpetersäure wird alsdann das gesammte Chlor als Chlorsilber gefällt und der Ueberschuss über das ursprünglich erhaltene Chlor auf Chlorsäure ungerechnet. Ein Austreiben der schwefligen Säure durch Verdunsten zur Trockne ist unzulässig, weil die in der Lösung entstehende Schwefelsäure die Alkalien bindet und freie Salzsäure producirt, welche mit der schwefligen Säure entweicht.

Die Reduktion der Chlorsäure durch Schwefelwasserstoff bietet dem genannten Verfahren gegenüber keinen Vortheil. Eisenvitriol zur Reduktion zu benutzen und in salzsaurer Lösung die Bestimmung des Eisenchlorids zu bewerkstelligen, führt, bei der Möglichkeit des Vorhandenseins von Eisensalzen in den Dialysaten, zu Irrungen.

Hat man in einem Dialysat durch die Brucinreaktion oder die Indigoprobe die Gegenwart von Chloraten festgestellt, liegen jedoch nur Spuren derselben vor, so kann man nach Controlversuchen meiner-

seits getrost auf dem Wasserbade concentriren, ohne eine bemerkenswerthe Zersetzung der Chlorsäure herbeizuführen. Die Dialysate enthalten stets noch mehr oder weniger organische Stoffe. Es wird jedoch keine der mitgetheilten Reaktionen durch dieselben merklich beeinträchtigt. In den concentrirten Dialysaten ist die Bestimmung der Chloride neben den Chloraten sicherer durchführbar, als in dem ursprünglichen Diffusat.

Als Resultat mir zur Untersuchung übergebener Kaliumchloratvergiftungen theile ich in kurzem Resumé folgende 4 Fälle mit.

1. Eine 28jährige Frau hat in $1\frac{1}{2}$ Tagen 40 g Kali chloricum, vom 23. bis 24. April 1880, theils vergurgelt, theils verschluckt. Am 26. Abends 12 Uhr tritt der Tod ein. Die Sektion fand am 29. April statt. Die Organe begann ich am 30. April zu dialysiren. Es war in Magen, Speiseröhre, Zwölffingerdarm nebst Inhalt, sowie in Blut, Gehirn, Leber, Niere, Herz, welche in 2 Partien zu 346 g und 613 g übersandt wurden, keine Spur von Chlorsäure nachweisbar. Interessant war, dass das Blut, spektroskopisch untersucht, in diesem Falle einen sehr schönen Absorptionsstreifen im rothen Theil des Spektrums neben undeutlichen Streifen von Hämoglobin und Oxyhämoglobin hatte. Ich lasse es dahin gestellt, ob hier ein Hämatin- oder Methämoglobin-spektrum vorlag.

2. Tod eines $1\frac{3}{4}$ jährigen Kindes nach Genuss einer Auflösung von circa 5 g Kaliumchlorat in $1\frac{1}{2}$ Stunden. Der Tod trat nach 12 Stunden ein. Die Sektion erfolgte 3 Tage post mortem, die Untersuchung begann am Tage nach der Sektion. Aus den ersten und zweiten Wegen sind qualitativ deutlich nachweisbare Spuren von Kaliumchlorat zu isoliren. Quantitative Bestimmung war unmöglich.

3. Einem 3 jährigen Kinde werden vom 10. bis 14. November 1881 anfangs halbstündlich, später viertelstündlich Einspritzungen von Kaliumchloratlösung (circa 6—7 g auf 200 g Wasser) in den Mund gemacht. Das Kind stirbt am 14. November; am 17. November Sektion. Tags darauf begann die chemische Untersuchung. Aus 32 g Blut, desgleichen aus 83 g von Magen, Darm und Inhalt sind geringe Spuren von Chlorsäure isolirbar. Aus 360 g Leber, Niere und Milz lässt sich Chlorsäure nicht abscheiden.

4. Eine erwachsene Person stirbt 6 Tage nachdem sie innerhalb 2 Stunden 4 Theelöffel chlorsauren Kaliums eingenommen hatte. Aus 830 g Masse der ersten Wege, sowie aus 500 g des Gemisches von Leber, Milz, Niere, Blut ist keine Spur von Chlorsäure isolirbar.

In keinem dieser Fälle ist der Harn zur Untersuchung gelangt, weil sich fassbare Mengen bei der Sektion nicht vorfanden.

Die meinerseits mitgetheilten Ergebnisse dieser chemischen Untersuchungen dürften für den gerichtlichen Chemiker nicht bedeutungslos sein, um so mehr, als sie mit den obigen Angaben von Brouardel

und L'Hote wenig harmoniren. Es dürfte wohl auch etwas sehr gewagt sein, eine aus beliebigen Organen abgeschiedene Menge des Salzes auf das gesammte Körpergewicht, wie dort geschehen ist, umzurechnen.

3. Vertheilung der Oxalsäure im Organismus bei Vergiftungen.

Bei vermutheten Vergiftungen mit Oxalsäure oder Oxalaten ist eine quantitative Bestimmung der qualitativ erkannten Oxalsäure unerlässlich. Die Oxalsäure ist im Pflanzenreich äusserst verbreitet und gelangt theils mit Speisen, theils mit pflanzlichen Medikamenten in den Körper, so dass im concreten Fall nur die quantitative Ermittlung der vorhandenen Menge einen Aufschluss über eine den Verhältnissen nach normale oder abnorme Einführung der Säure oder deren Verbindungen zu geben vermag.

Was die Oxalate anbetrifft, welche dem gerichtlichen Chemiker häufiger zu begegnen pflegen, so muss ich hier zunächst bemerken, dass nach meinen Erfahrungen gegenwärtig das eigentliche »Kleesalz«, d. h. das Kaliumbioxalat, seltener im Handel vorkommt, als das vierfach oxalsaure Kalium, das unter demselben Namen als Kleesalz geführt wird. Es erscheint mir nicht unwichtig, hierauf aufmerksam zu machen, weil sich das vierfach oxalsaure Kalium bei dem gewöhnlich benutzten Extraktionsverfahren mit Alkohol anders verhält, als das Kaliumbioxalat. Während das letztere nämlich in absolutem Alkohol so gut wie unlöslich ist, wird das vierfach oxalsaure Kalium nach meinen Versuchen durch Digeriren mit absolutem Alkohol vollständig in freie Oxalsäure und unlöslich hinterbleibendes Kaliumbioxalat gespalten. Man findet somit bei dem Extraktionsverfahren mit Alkohol, auch wenn sogenanntes Kleesalz als Mittel zur Vergiftung diene, freie Oxalsäure im Alkohol und darf somit nicht ohne weiteres, wenn in Alkohol lösliche Oxalsäure gefunden ist, auf Vergiftung durch Oxalsäure selbst schliessen. Es ist dies im concreten Falle, wo gerade Zweifel bestehen, ob Kleesalz- ob Oxalsäurevergiftung vorliegt, nicht zu übersehen.

Zu den Vorprüfungen auf Oxalsäure möchte ich folgendes bemerken. Der gerichtliche Chemiker wird nicht selten bei Vergiftungen mit Oxalsäure und namentlich mit Oxalaten durch die medicinische Diagnose im Stich gelassen. Es ist dies um so leichter möglich, wenn sich die Leiche bei der Sektion bereits in vorgerückteren Fäulnisstadien befindet. In der Regel tritt bei Vergiftung mit Oxalaten Erbrechen ein und wird hierdurch eine nennenswerthe, wohl die grösste Quantität des Giftes aus den ersten Wegen entfernt. Nach meinen Beobachtungen tritt auf Organen mit Oxalsäure Vergifteter oft und schnell eine massenhafte Entwicklung von Schimmelpilzen ein. Ich

hege die Ansicht, dass mit letzteren eine Zerstörung noch vorhandener freier oder an Alkali gebundener Oxalsäure möglich ist. Entsteht bei der Fäulniss der Leichentheile Ammoniak, so kann die anfangs eventuell vorhandene saure Reaktion der Leichentheile vollständig vernichtet sein und bei der Vorprüfung der Massen wird man weder freie Säuren, noch saure Salze vermuthen, dieselben somit auch kaum berücksichtigen. Bei dem relativ häufigen Auftreten der Oxalsäurevergiftungen — nächst Schwefelsäure, Kohlenoxyd, Cyankalium und Phosphor sind die Oxalsäurevergiftungen am zahlreichsten — unterlasse ich auch bei indifferentem Verhalten der Organe der ersten Wege niemals die folgende Vorprüfung auf Oxalate, welche, selbst wenn die Oxalsäure im Magen in Calciumoxalat übergegangen sein sollte, nie im Stiche lässt. Untersucht man die Schleimhaut des Magens, resp. den Magenschleim einer mit Oxalaten oder Oxalsäure vergifteten Person mikroskopisch, so findet man in demselben massenhaft kleine Krystalle eingebettet, welche vorwiegend sich als klinorhombische Prismen darstellen. Vereinzelt treten quadratische Oktaëder auf in den bekannten sogenannten Briefconvertformen. Für die medicinische Diagnose hat Lesser diesen Befund zuerst verwerthet. Das Verhalten dieser Krystalle gegen Reagentien anlangend, habe ich festgestellt, dass dieselben durch Alkohol, Aether, Ammoniak, Natronlauge und Eisessig nicht verändert werden, durch mässig concentrirte Salzsäure jedoch schnell in Lösung gehen. Ganz besonders charakteristisch und am besten geeignet für die Aufsuchung der meist kleinen Krystalle, welche in dem Magenschleim mit den verschiedensten Formelementen anderer Art, die Täuschungen herbeiführen können, zusammengelagert sind, ist die Beobachtung der mikroskopischen Objekte im polarisirten Licht. In letzterem treten die Krystalle leuchtend aus dem dunklen Gesichtsfelde hervor, und man kann sich mit den oben bezeichneten Reagentien von der Widerstandsfähigkeit derselben überzeugen, zugleich aber ebenfalls vorhandene störende Beimengungen beseitigen, welche einestheils durch Alkohol und Aether, andertheils durch Alkalien oder durch Eisessig in Lösung übergehen. Nach ihrem Verhalten erscheint es kaum zweifelhaft, dass in den Krystallen Calciumoxalat vorliegt, das sich aus dem im Magensaft vorhandenen Chlorcalcium gebildet hat.

Zu der Krystallform des Calciumoxalats möchte ich mir erlauben, folgendes anzuführen: Man ist bisher bei der Untersuchung der Körpersekrete auf Oxalsäure nur im Harn dem oxalsauren Kalk begegnet. In letzterem tritt nach den Untersuchungen von Fürbringer¹⁾ der oxalsaure Kalk, wenn krystallisirt, stets im quadratischen Krystall-

¹⁾ Fürbringer, Deutsch. Arch. f. klin. Medicin, Bd. 16, p. 521.

system auf, wenn auch die Formen selbst grosse Mannigfaltigkeit besitzen. Es scheint überall da, wo die Ausscheidung des oxalsauren Kalkes langsam geschehen kann, die Entstehung der Krystalle des quadratischen Systems zu erfolgen, während bei plötzlicherer oder schnellerer Ausscheidung klinorhombische Krystalle entstehen. Auch in dem Pflanzenreich begegnen wir beiden Krystallsystemen in den Formen des Calciumoxalats, anscheinend ebenfalls durch die Schnelligkeit der Ausscheidung bedingt. Die Krystalle selbst sind wahrscheinlich verschiedene Hydrate, zu deren Bildung bekanntermaassen der oxalsaure Kalk disponirt. Unter den Mineralien treffen wir im Wewellit monoklinisches Calciumoxalat, somit ebenfalls eine andere Krystallform, als die vorzüglich in den Harnsedimenten constatirt wird.

Mit Hilfe des polarisirten Lichtes lassen sich auch im Blute und in Organen, namentlich reichlich in den Nieren mit Oxalsäure Vergifteter, die Krystalle des Calciumoxalats leicht auffinden. Im Blute trifft man meistens kleine Quadratoktaeder, selten klinorhombische Prismen. Hauptobjekt für die Vorprüfung ist jedoch immer die Magenwand und die Darmwand, beziehungsweise der darauf haftende Schleim.

Ueber das Schicksal der Oxalsäure wird angegeben, dass dieselbe im Organismus zu Kohlensäure oxydirt werde. Immerhin sind auch aus den zweiten Wegen oft noch ganz bemerkenswerthe Mengen von Oxalsäure isolirbar, wenn nicht allzu schnell und nicht allzu langsam verlaufende Vergiftungen mit Oxalsäure oder Oxalaten vorliegen.

Die Methode der Isolirung der Oxalsäure anlangend habe ich zu dem in den Handbüchern der gerichtlichen Chemie Gesagten relativ wenig hinzuzufügen. Zweckmässig ist es, zunächst mit Alkohol, ohne Zusatz von Säure, zu extrahiren, um freie oder ich will sagen halbgebundene Oxalsäure des Kaliumtetroxalats zu isoliren. Alsdann folgt eine Extraktion mit Wasser, um oxalsaure Alkalien abzuseiden. Die Rückstände dieser Behandlung digerire ich mit verdünnter Salzsäure, um Calciumoxalat in Lösung überzuführen. Die ersten alkoholischen Auszüge lassen nach dem Verdampfen und nochmaligem Aufnehmen der Residua mit absolutem Alkohol, sowie auf Zusatz einer mit Essigsäure angesäuerten Calciumchlorid- oder Calciumacetatlösung, meist reinen oxalsauren Kalk als Niederschlag ausfallen. Die wässrigen Auszüge, welche in der Regel keine reinen Fällungen von oxalsaurem Kalk geben, dampfe ich meistens zunächst für Trockne ein und extrahire aus den Residua die Oxalsäure mit Alkohol, angesäuert mit ein wenig Salzsäure. In den Rückständen kann man die Bestimmung des Kaliums vornehmen, wenn Anhaltspunkte auf eine Kleesalzvergiftung vorliegen, hat aber selbstverständlich auf den normalen Alkaligehalt der Organe Rücksicht zu nehmen. Die mit Salzsäure hergestellten Lösungen der Organtheile, in welchen das Calciumoxalat sich befindet, haben meist eine braune Färbung. Sie lassen sich in der Regel gut filtriren. Das

Filtrat stumpfe ich mit einem sehr geringen Ueberschuss von Ammoniak ab. Es fällt nunmehr oxalsaurer Kalk, in geringen Mengen jedoch auch phosphorsaurer Kalk und phosphorsaure Ammoniakmagnesia aus. Die Niederschläge erscheinen in der Regel bräunlich; sie werden nach der Decantation mit verdünnter Essigsäure digerirt. Letztere nimmt Phosphate und viel organische Substanz auf. Nach dem Filtriren und Auswaschen mit verdünnter Essigsäure, sowie mit Alkohol, erhält man nach nochmaligem Aufnehmen des Niederschlages mit Salzsäure und erneutem Fällen meist wenig gefärbte Niederschläge, in denen die Oxalsäure sich zweckmässig durch Titriren mit Kaliumpermanganat bestimmen lässt.

Ich berichte über eine Anzahl von Oxalsäurevergiftungen, wie folgt:

1. Vergiftung mit Oxalsäure. 24jährige Person. Tod sehr schnell nach noch nicht einer Stunde eingetreten. Sektion und Beginn der chemischen Untersuchung 2 Tage nach dem Tode. Ich erhielt aus 358g Magen nebst Inhalt 0.75g krystallisirte Oxalsäure, wenig Calciumoxalat; aus 412g Leber, Milz, Niere und Herz 0.0135g Calciumoxalat, dagegen 0.95g an Alkali gebundener Oxalsäure; aus 100g Blut 0.0467g an Alkali gebundene Oxalsäure, Spuren von Calciumoxalat.

2. Vergiftung mit Phosphor und Oxalsäure zugleich. Tod nach etwa 1½ Stunden. Untersuchung 2 Tage nach dem Tode begonnen. Vor dem Tode war Erbrechen erfolgt.

In 215g Magen nebst Inhalt: 0.446g Gesamtoxalsäure; in 100g Darm nebst Inhalt 0.4g Gesamtoxalsäure; in 400g Leber und Blut 0.012g an Kalk gebundene Oxalsäure.

3. Vergiftung mit Oxalsäure. Tod nach noch nicht ¼ Stunde.

Aus 2240g Magen, Speiseröhre, Darm und Inhalt
(vorwiegend freie Oxalsäure) 2.28g;

aus 770g Leber (gebundene Oxalsäure) 0.285g;

aus 180g Herzblut (gebundene Oxalsäure) 0.0435g;

aus 350g Herz (gebundene Oxalsäure) 0.0206g;

aus 290g Nieren (gebundene Oxalsäure) 0.0145g;

aus 40g Harn (gebundene Oxalsäure) 0.0076g;

aus 730g Gehirn und 590g Gesässmuskel: keine Oxalsäure.

4. Vergiftung mit Kleesalz. Aerztliche Diagnose ohne Anhaltspunkt. Tod eines 19jährigen Mädchens nach noch nicht 15 Minuten. Uebersendung der Organe erst 25 Tage nach dem Tode. Mikroskopische Untersuchung der Magenwand reichlich Krystalle von Calciumoxalat, desgleichen Zwölffingerdarm, sowie auch die Niere. Auf den Organen sind starke Vegetationen von Schimmelpilzen. Resultat der Untersuchung ist:

- aus 142g Magen nebst Inhalt sind 0.5555g freie (resp. halbgebundene) Oxalsäure isolirbar, 0.311g demnächst in wässrige Lösung übergehende Oxalsäure und 0.3021g erst in Salzsäure übergehende Oxalsäure abzuscheiden;
- aus 16g vom Zwölffingerdarm nebst Inhalt (ganzes Objekt der Untersuchung wiegt 25g) sind Spuren von Oxalsäure nur als Calciumoxalat zu erhalten;
- aus 52g eines Gemisches von Leber und Niere (78g Gesamtobjekt!) nur Spuren gebundener Oxalsäure isolirbar.

5. Versuchte Vergiftung mit vierfach oxalsaurem Kali. Tod durch einen Schnitt in den Hals nach Einführung des Giftes. Untersuchung 2 Tage nach dem Tode begounen:

- aus 340g Magen nebst Inhalt und Darm 0.0275g Gesamt-oxalsäure;
- aus 40g Harn 0.0162g Oxalsäure als Calciumsalz;
- aus 525g Blut, Leber, Niere, Milz, Hirn, Herz (Gemisch) 0.0595g Gesamtoxalsäure.

Die niedrigen Zahlen sind bedingt durch die sehr geringe Löslichkeit des vierfach oxalsauren Kaliums in Wasser.

4. Vergiftungen mit Blausäure, Cyankalium und ätherischem Bittermandelöl.

Es haben mir bisher 10 Fälle von Vergiftungen mit Cyangiften zur chemischen Feststellung des Thatbestandes vorgelegen. In 5 Fällen konnte eine quantitative Ermittlung des Cyanwasserstoffs erfolgen.

In der Literatur finden sich verschiedene Methoden zur Abscheidung der Blausäure aus organischen Gemengen angegeben, ohne dass über die Zuverlässigkeit derselben mit Bezug auf quantitative Ermittlungen ausreichende Belege beigebracht wären.

Während Taylor¹⁾ und in gleicher Weise Mohr²⁾ für die Abscheidung ohne Beimengung einer Säure oder von Alkohol eintritt, ist in dem Handbuch der Toxikologie von Th. u. A. Husemann³⁾ die Destillation der, wenn nöthig mit Wasser verdünnten und mit Schwefelsäure angesäuerten Massen, als geeignet zur quantitativen Abscheidung der Blausäure bezeichnet angegeben. Dragendorff⁴⁾ empfiehlt als zweckmässiger die Destillation unter Zusatz von Weinsäure aus wässriger Lösung und trägt dafür Sorge, dass die Temperatur nicht über 105—110° steige. Er sammelt die Destillate von je 3 zu 3ccm und

¹⁾ Taylor, Die Gifte, herausgegeben von Dr. Soydeker, III, p. 139.

²⁾ Mohr, Toxikologie, p. 91.

³⁾ Th. u. A. Husemann, Toxikologie, p. 195.

⁴⁾ Dragendorff, Gerichtlich-chemische Ermittlung von Giften.

gibt an, dass in der Regel in den ersten Theilen des Destillates die Blausäure zu finden sei. Indem er weiterhin betont, dass ein Theil der Blausäure bei der Destillation mit Wasser bei 100° C. sich zersetze, verwirft er das von anderer Seite empfohlene Durchleiten eines Luftstroms, da seiner Ansicht nach gerade der Luftsauerstoff die Zersetzung der Blausäure beschleunige.

Sonnenschein ¹⁾ bringt die zerkleinerten Organtheile mit starkem Alkohol in einem Destillirapparat und fängt das Destillat in concentrirter Silbernitratlösung auf. Er unterhält die Destillation unter jeweiligem Ersatz des Alkohols, so lange noch eine Trübung der Silberlösung erfolgt. Hager ²⁾ empfiehlt dasselbe Verfahren mit verdünntem 40 procentigem Alkohol. Sokoloff ³⁾ fordert, dass man die zu untersuchenden Körpertheile in mit Schwefelsäure stark angesäuertem Wasser entweder einer 2 bis 3 Tage lang andauernden Destillation auf dem Wasserbade unterwerfen solle oder sich mit einer 24stündigen Destillation bei höherer Temperatur (Sand- oder Oelbad) begnüge, unter geeigneter Erneuerung des verdampfenden Wassers. Er behauptet nach dieser Methode in einem besonderen Fall z. B. folgendes Resultat erhalten zu haben:

»Einem Hunde von 12250 g Gewicht werden 57 mg Blausäure gegeben; Agonie 10 Stunden (?); der Hund wurde in Kirchhofserde begraben und nach 60 Tagen noch durch 3tägige Destillation auf einem Sandbade im Ganzen 51,2 mg Blausäure wiedergewonnen. Die Blausäure wurde im Destillat durch Titriren mit Silberlösung bestimmt und musste das Destillat behufs Entfernung von Schwefelwasserstoff erst eine Behandlung mit Kali und Bleiacetat unterworfen werden. — Das Resultat dürfte den Erfahrungen zahlreicher gerichtlicher Chemiker zuwiderlaufen. Sorokin ⁴⁾ giebt als das Resultat seiner Versuche an, dass die Blausäure nur äusserst langsam bei der Destillation wässriger Lösungen in das Destillat übergehe und dass zur vollständigen Abscheidung man mindestens 2 pCt. des Gesamtvolumens der betreffenden Flüssigkeit abdestilliren müsse. Er betrachtet die Rektifikationsmethode weder für den qualitativen, noch für den quantitativen Nachweis der Blausäure verwendbar und empfiehlt das Durchleiten von Luft oder Kohlensäure oder von Wasserstoff durch die wässrigen blausäurehaltigen Massen. Die blausäurehaltigen Dämpfe oder Gase fängt er in Kalilauge auf. Naudin und de Montholou ⁵⁾, an deren Beobachtungen sich Sorokin anlehnt, geben an, dass in wässriger Lösung das Kalium-

¹⁾ Sonnenschein, Handbuch der gerichtlichen Chemie.

²⁾ Hager, Handbuch der pharmac. Praxis.

³⁾ Diese Berichte IX, 1023.

⁴⁾ Diese Berichte X, 708.

⁵⁾ Diese Berichte IX, 1433.

cyanid durch Kohlensäure quantitativ in Blausäure und Kaliumcarbonat gespalten werde.

Es erschien mir nicht zwecklos zu sein den Werth der vorgeschlagenen Methoden zur quantitativen Abscheidung der Blausäure zu controliren und habe ich unter anderen folgende Versuche angestellt:

1. 100 ccm Blut, verdünnt mit 100 ccm Wasser, werden mit 10 ccm einer titrirten Kaliumcyanidlösung versetzt, in welchen 0,049 g Cyanwasserstoff enthalten waren und nach Zusatz von 2 g Weinsäure aus dem Paraffinbade destillirt. Das Destillat wird direkt in Silberlösung aufgefangen. Nach Wägung des Silbers wurden 0,0355 g Cyanwasserstoff in 2 Stunden isolirt. Der Rückstand riecht noch schwach nach Blausäure, giebt jedoch beim weiteren Destilliren keine merkliche Trübung mit Silberlösung. Beim Verlauf des Versuches stört das Schäumen des wässrigen Blutes ungemein.

2. 100 ccm Blut werden mit 200 ccm 90 procentigen Alkohol gemischt, mit 2 g Weinsäure angesäuert und mit 10 ccm derselben titrirten Cyankaliumlösung, äquivalent 0,049 g Blausäure versetzt. Es werden nach 15 Minuten 0,023 g Cyanwasserstoff isolirt, in den folgenden 1½ Stunden nur 0,0012 g Cyanwasserstoff. Bei weiterer Destillation tritt kaum noch Trübung des Destillates durch Silberlösung ein.

3. 100 ccm Blut gemischt mit 100 ccm Wasser, 10 ccm der titrirten Cyankaliumlösung ohne Zusatz einer Säure werden gelinde im Wasserbade erwärmt, unter Durchsaugen von Kohlensäure durch die blausäurehaltige Mischung. Nach zwei Stunden sind 0,0154 g Cyanwasserstoff übergetrieben. In den folgenden 13 Stunden isolirte man 0,0052 g Blausäure.

4. 100 ccm Blut mit 200 ccm Alkohol und 2 g Weinsäure werden unter Zusatz von 10 ccm der titrirten Kaliumcyanidlösung destillirt, während ein Luftstrom durch die Masse hindurchgesogen wird und das Destillat in Silberlösung eintritt. Der Versuch nahm 3 Stunden 40 Minuten in Anspruch. Es wurden 0,0452 g von 0,049 g Cyanwasserstoff wieder gefunden.

5. Zur Controle des Ergebnisses ad 4 werden 100 ccm Wasser, 200 ccm Alkohol, 2 g Weinsäure mit 10 ccm derselben Kaliumcyanidlösung unter Durchsaugung eines Luftstromes destillirt, bis keine Trübung des Destillates mehr eintritt. Nach zwei Stunden ist die Blausäure quantitativ isolirt worden. Im Destillat fanden sich 0,049 g Blausäure, dieselbe Quantität, die der zu destillirenden Mischung zugesetzt worden war.

Aus einer zahlreichen Reihe anderer Versuche habe ich ermittelt, dass bei der Destillation ohne Einleiten des Destillats in Silberlösung eine beträchtliche Quantität von Cyanwasserstoff auch bei bester Condensation nicht zur Abscheidung gelangt. Hat man schwefelwasser-

stoffhaltige Massen, so fällt mit dem Cyansilber Schwefelsilber nieder, das allenfalls durch Ammoniak von ersterem getrennt werden kann. Quantitative Bestimmungen sind alsdann kaum genügend sicher durchzuführen. Es versteht sich von selbst, dass im besonderen Falle der quantitativen Bestimmung der qualitative Nachweis vorherzugehen hat. Bezüglich der letzteren kann ich im wesentlichen die Resultate von Link und Möckel¹⁾ über die Empfindlichkeitsgrenze der Blausäurereaktionen bestätigen. Als beste Methode zur quantitativen Abscheidung der Blausäure muss ich nach meinen Versuchen das Abdestilliren aus mit Weinsäure angesäuerten, mit Alkohol hergestellten Mischungen unter Durchleiten eines Luft- oder Kohlensäurestroms bezeichnen, bei gleichzeitigem Abfangen des Destillats in concentrirter Silbernitratlösung.

Es sind von nur in 5 gerichtlichen Untersuchungen folgende Quantitäten von Cyanwasserstoff in den zur Untersuchung vorgelegten Organen nachgewiesen worden. Als Methode diente die Destillation mit Alkohol unter Anwendung eines Luftstroms in 3 Fällen, in einem Falle die Destillation mit Alkohol allein, in dem letzten Falle, einer Vergiftung mit ätherischem Bittermandelöl, die Destillation mit Wasser und Durchleiten von Wasserdampf.

Localisation des Cyanwasserstoffs im vergifteten Organismus.

1. Kindesleiche. Tod durch Cyankalium. Organe frisch. Section 2 Tage, Beginn der Untersuchung 3 Tage nach dem Tode, im December 1882.
 - a. Aus 97 g Magen, Schlund, Speiseröhre, Zunge 0.0044 g Cyanwasserstoff.
 - b. Aus 257 g Dünn- und Dickdarm 0.0077 g Cyanwasserstoff.
 - c. Aus 30 g Blut aus dem Herzen 0.0028 g »
 - d. Aus 229 g Leber 0.0078 g Cyanwasserstoff.
 - e. Aus 43 g Niere 0.0002 g »
 - f. Aus 23 g Milz 0.0013 g »
 - g. Aus 30 g Herzmuskel 0.00088 g Cyanwasserstoff.
 - h. Aus 207 g Gehirn 0.0020 g »
 - i. Aus dem Urin, dem Gesässmuskel, dem Schenkelmuskel war Cyanwasserstoff nicht zu isoliren.
2. Mannesleiche. Tod durch Cyankalium im December 1882. Section 2 Tage, Beginn der Untersuchung 3 Tage nach dem Tode. Organe völlig frisch.

¹⁾ Diese Berichte XI, 2193.

- a. Aus 228 g Magen nebst Inhalt, Zwölffingerdarm und Speiseröhre 0.0692 g Cyanwasserstoff.
 - b. Aus 595 g Dünndarm nebst Inhalt 0.0186 g Cyanwasserstoff.
 - c. Aus 122 g Niere 0.0031 g Cyanwasserstoff.
 - d. Aus 505 g Leber 0.017 g »
 - e. Aus 138 g Herz 0.0025 g »
 - f. Aus 352 g Gehirn 0.0144 g »
 - g. Aus Urin und aus dem Gesäßmuskel kein Cyanwasserstoff.
3. Weibliche Leiche. Tod 18. 8. 82; Section 21. 8. 82. Beginn der Untersuchung 21. 8. 82. Vergiftung durch Cyankalium.
- a. Aus 347 g Magen und Inhalt 0.041 g Cyanwasserstoff.
 - b. Aus 249 g Darm und Inhalt unwägbare Spuren.
 - c. Aus 85 g Blut 0.002g Cyansilber = 0.0004 g Cyanwasserstoff.
 - d. Aus 445 g Leber 0.0044 g Cyanwasserstoff.
 - e. Aus 132 g Niere 0.0024 g »
 - f. Aus 78 g Urin nichts.
 - g. Aus 145 g Herz 0.0016 g »
 - h. Aus 220 g Gehirn Spuren »
 - i. Aus 207 g Schenkelmuskel Spuren.
4. Männliche Leiche. Tod durch Blausäure am 27. 3. 80. Section 31. 3. 80; Beginn der Untersuchung eodem die.
- a. Aus 520g Magen, Darm nebst Inhalt 0.04 g Cyanwasserstoff.
 - b. Aus 140 g Blut aus dem Herzen 0.013 g »
 - c. Aus 190 g Herz 0.0091 g Cyanwasserstoff.
 - d. Aus 390 g Leber, Niere und Milz 0.0125 g Cyanwasserstoff.
5. Männliche Leiche. Vergiftung mit ätherischem Bittermandelöl. Tod am 23. 6. 81. Section und Untersuchung begonnen am 25. 6. 81.
- a. Aus 250 g Magen nebst Inhalt werden 8.13 g Bittermandelöl, welches nahezu 3 pCt. Cyanwasserstoff enthält, abgeschieden. Die Gesamtmenge des isolirten Cyanwasserstoffs betrug 0.36 g.
 - b. Aus 100 g Blut Spuren von Blausäure und Bittermandelöl.
 - c. Aus dem Urin keine Blausäure, auch keine Hippursäure.
 - d. Aus dem Gehirn Spuren von Blausäure, kein Bittermandelöl.
 - e. Aus 400 g Leber und Milz geringe Spuren Cyanwasserstoff und Bittermandelöl.
 - f. Aus 100 g Nieren Spuren von Bittermandelöl, keine Blausäure.

Aus obigen Ermittlungen glaube ich, entgegengesetzt den Anschauungen Sokoloff's, der Untersuchung der Muskeln eine untergeordnete Bedeutung beimessen zu müssen. Ich glaube ferner den Schluss ziehen zu dürfen, dass bei akuter Blausäurevergiftung Cyanwasserstoff in den Urin nicht übergeht. Abgesehen von der Untersuchung des Magens und Darminhalts treffen wir den grössten Gehalt an Cyanwasserstoff im Blute an. Der Blutgehalt der Organe dürfte im wesentlichen auf für den Gehalt an Blausäure maassgebend sein. Der Herzmuskel, von Blut befreit, unterscheidet sich bemerkenswerth von den übrigen Körpermuskeln durch seine Fähigkeit, Cyanwasserstoff in sich aufzunehmen.

Berlin, Mai 1883.

Referate.

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Neue Form eines Bades mit constanter Temperatur von W. W. J. Nicol (*Phil. Magaz.* 95, 339—341). Das Bad wird mittelst eines von Wasser durchströmten Rohres geheizt, welches, ausserhalb des Bades zu einer Spirale gewunden, durch eine regulirte Flamme erwärmt wird. Vergl. die Zeichnung im Original. Gabriel.

Hahn für Standflaschen mit destillirtem Wasser, Aspiratoren u. s. w. von J. Sobieczky (*Zeitschr. anal. Chem.* 22, pag. 231). VIII.

Eine neue Form eines Extraktionsapparates von J. West-Knights (*The Analyst* VIII, 65). Die angebliche Neuheit dieses aus einer mit Rückflusskühler verbundenen Kochflasche bestehenden Apparates liegt darin, dass das zur Aufnahme der Substanz dienende Gefäss, eine unten mit feinem Baumwollenzeuge geschlossenen Röhre, mittelst Korkes an das untere in die Flasche reichende Ende der mit dem Kühler verbundenen Röhre befestigt ist. Unterhalb des Korkes befindet sich an dem Extraktionsgefässe eine seitliche Oeffnung, durch welche die Dämpfe aus der Kochflasche dem Kühler zuströmen. Der Vorzug des Apparates wird darin gesucht, dass die Extraktion bei einer Temperatur stattfindet, welche dem Siedepunkte der Extraktionsflüssigkeit nahe liegt. Schertel.

Ueber einige Beziehungen zwischen den Verbrennungstemperaturen, den specifischen Wärmen, der Dissociation und dem Druck detonirender Gasgemische von Berthelot (*Compt. rend.* XCVI, 1186). Theoretische Betrachtungen, welche der Darlegung experimenteller Resultate vorausgeschickt werden. Horstmann.

Ueber die specifische Wärme einiger Gase bei hohen Temperaturen von Vieille (*Compt. rend.* XCVI, 1218). Aus Messungen des Drucks in explodirenden Gasgemischen schliesst Verfasser, dass H, N, O und CO bis gegen 2700° gleiche specifische Wärme haben,

und dass die Verbrennungstemperatur in gewissen Fällen viel höher ist, als man bisher annehmen zu dürfen glaubte, z. B. für CN mit 2O 5320° .

Horstmann.

Ueber die spezifische Wärme einiger Gase bei hohen Temperaturen von Vieille (*Compt. rend.* XCVI, 1358). Verfasser schliesst weiter aus seinen Versuchen, dass die mittlere spezifische Wärme (bei constantem Volum) von Kohlenoxyd, Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zwischen 0° und 4400° um höchstens etwa zweidrittel ihres Werthes variirt.

Horstmann.

Die Dichtigkeit und die chemische Verwandtschaft der Elemente in verschiedenen allotropischen Zuständen von W. Müller-Erzbach (*Ann.* 218, 113—120). Verfasser weist in einer Zusammenstellung der in verschiedenen allotropischen Zuständen bekannten Elemente, Schwefel, Selen, Phosphor, Kohlenstoff, Silicium, Bor, Arsen, Zinn nach, dass die Reaktionsfähigkeit derselben am grössten ist bei derjenigen Modifikation, welche die geringste Dichtigkeit besitzt, so dass die Lebhaftigkeit des chemischen Processes abhängig ist von der bei demselben möglichen Erniedrigung des Schwerpunkts der einwirkenden Massen.

Plauer.

Die Zersetzung der Ameisensäure durch elektrische Ausströmung verläuft nach L. Maquenne (*Bull. soc. chim.* 89, 306—307) in ähnlicher Weise, wie die Zersetzung durch die Wärme: es tritt Kohlensäure, Wasserstoff und Kohlenoxyd auf; die relativen Mengen der beiden ersteren Gase steigen mit zunehmenden Druck. Die Versuche wurden bei 2—100 mm Druck ausgeführt. (Vergl. d. folg. Referat.)

Gabriel.

Einwirkung des Kohlenoxyds auf Wasserdampf ist von L. Maquenne (*Bull. soc. chim.* 89, 308—309) studirt worden und zwar I) unter dem Einfluss der elektrischen Ausströmung bei höchstens 100 mm Druck; II) in Berührung mit Platinschwamm bei 150° ; es resultirten folgende Gemische:

	I. Dauer der Entladung:			II. Dauer der Erhitzung:			
	5 Min.	1 Stde.	3 Stdn.	4 Stdn.	22 Stdn.	30 Stdn.	
CO_2	14.3	49.5	48.3	CO_2	72.1	0.6	0.0
CO	71.4	2.9	4.0	CO	11.4	48.8	48.8
H	14.3	47.6	47.7	H	16.5	50.6	51.2

Daraus lässt sich schliessen: 1. das System $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ ist beständig unterhalb der Dissociationstemperatur der Kohlensäure; 2. Kohlenoxyd ist selbst bei niedriger Temperatur ein stärkeres Reduktionsmittel als Wasserstoff; 3. das bei der Zersetzung der Ameisensäure durch Wärme oder elektrische Ausströmung auftretende Wasserstoffgas

und Kohlendioxyd entstammt einer sekundären, zwischen Kohlenoxyd und Wasserdampf stattfindenden Reaktion. (Vergl. d. vorang. Referat).

Gabriel.

Ueber die Verflüssigung des Stickstoffs von S. Wroblewski und K. Olszewski (*Compt. rend.* 96, 1225). Während der Sauerstoff sich bei Temperaturen unterhalb -130° leicht verflüssigen lässt, gelingt es nicht, den Stickstoff bei -136° , der niedrigsten durch Aethylen zu erreichenden Temperatur, selbst bei 150 Atmosphären Druck zu condensiren. Wenn man aber derartig comprimirten Stickstoff sich langsam auf 50 Atmosphären Druck ausdehnen und dadurch noch weiter abkühlen lässt, so wird derselbe vollkommen flüssig, zeigt einen scharfen Meniscus, verdampft aber so schnell, dass er nur wenige Secunden im flüssigen Zustande bleibt. Er bildet eine farblose und durchsichtige Flüssigkeit. — In derselben Weise wie Stickstoff ist Kohlenoxyd als farblose Flüssigkeit erhalten worden.

Pinner.

Selen als zufällige Verunreinigung von Schwefelsäure des Handels von Drinkwater (*The Analyst* VIII, 63). In einigen Proben Schwefelsäure fand der Verfasser Selen bis 0.5 pCt. und darüber; dasselbe war theils als selenige Säure, theils unoxydirt in Lösung. Die so verunreinigten Schwefelsäuren waren von Mineralölraffinerien beanstandet worden, weil dieselben angeblich die Ausbeute verringerten und das Produkt unscheinbar machten.

Schertel.

Einige Beobachtungen über das Verhalten des Schwefelammoniums zu den Metallen der Schwefelammoniumgruppe, wenn diese sich als Doppelsalze der Pyrophosphorsäure (pyrophosphorsaures Metalloxyd — pyrophosphorsaures Natron) in Lösung befinden, von Georg Buchner (*Arch. Pharm.* 1883, 115—120). Aus den Lösungen der pyrophosphorsauren Doppelsalze werden durch Schwefelammonium gefällt als Schwefelmetalle: Zink, Kobalt, Nickel, Eisenoxyd und -oxydul. Davon nicht gefällt bleiben in Lösung: Manganoxyd und -oxydul, Uran, Chrom und Aluminium. Aus dieser Lösung fällt beim längeren Stehen oder Erwärmen das Mangan als pyrophosphorsaures Doppelsalz $(\text{Na} \cdot \text{NH}_4 \cdot \text{Mn})\text{P}_2\text{O}_7$. Beim Kochen und nachherigem Erkalten fällt Aluminium und Chrom, während Uran in Lösung bleibt. Zur analytischen Trennung scheint das Verhalten jedoch nicht verwendbar.

Gabriel.

Ueber die Analogie, welche zwischen den allotropischen Zuständen des Phosphors und des Arseniks existiren von R. Engel (*Compt. rend.* 96, 1314). Verfasser macht darauf aufmerksam, dass das amorphe Arsen nicht, wie es in den Lehrbüchern heisst, bei 180° , sondern erst bei $270-300^{\circ}$ zu sublimiren beginne und dabei zum Theil in das viel schwerer sublimirende krystallinische Arsen über-

gehe. Er vergleicht das amorphe Arsen mit dem weissen und das krystallisirte Arsen mit dem rothen Phosphor. Die Analogie tritt sowohl in Bezug auf die Verschiedenheit ihrer specifischen Gewichte, wie ihrer Flüchtigkeit, wie auch der Fähigkeit, aus dem einen Zustand in den anderen überzugehen, hervor.

Pinner.

Untersuchungen über die Phosphate von P. Hautefeuille und J. Margottet (*Compt. rend.* 96, 1042). Verfasser haben vor Kurzem mitgetheilt, dass durch Auflösen der gefällten phosphorsauren Metalle der Eisengruppe in schmelzender Metaphosphorsäure die Metaphosphate dieser Metalle in krystallisirtem Zustande gewonnen werden können. Setzt man zur Metaphosphorsäure neutrales Silberphosphat in steigenden Quantitäten, so wird die Schmelztemperatur sehr beträchtlich erniedrigt und man kann alsdann die Pyrophosphate, selbst die Orthophosphate dieser Metalle in schönen Krystallen erhalten. Zugleich entstehen Doppelsalze der Sesquioxyde mit Silberphosphat, die den Typen $2M_2O_3 \cdot Ag_2O \cdot 4P_2O_5$ und $2M_2O_3 \cdot 2Ag_2O \cdot 5P_2O_5$ entsprechen. So entsteht beim Auflösen von 2 Theilen Thonerde in einem schmelzenden Gemisch von 4.6 Theilen Metaphosphorsäure und 8 Theilen Silberphosphat das Salz $2M_2O_3 \cdot Ag_2O \cdot 4P_2O_5$ in durchsichtigen, orthorhombischen Prismen. Durch einen kleinen Ueberschuss an Metaphosphorsäure wird dieses Salz zersetzt und das Salz $Al_2O_3 \cdot 2P_2O_5$ gebildet. Ein Ueberschuss von Silberphosphat verwandelt sie dagegen in spitze, anscheinend klinorhombische Octaëder von der Zusammensetzung $2Al_2O_3 \cdot 3P_2O_5$. Das Eisendoppelsalz der Formel $2Fe_2O_3 \cdot 2Ag_2O \cdot 5P_2O_5$ bildet leicht rosafarbene, stark lichtbrechende, orthorhombische Krystalle, das entsprechende Chromsalz tief smaragdgrüne, klinorhombische Krystalle.

Pinner.

Direkte Kupfer- und Silbergewinnung aus den Erzen auf galvanischem Wege von Bernhard Rösing (*Berg- und Hüttenmännische Zeitung* 1883, 179). Die dem Verfasser in Bechergläsern gelungene Lösung und Fällung von Kupferkies im Stromkreise mit Kochsalz als Elektrolyt wird als neuer metallurgischer Process empfohlen.

Schertel.

Ueber die basischen Sulfate des Kupfers von Spencer Umfreville Pickering (*Chem. News* 47, 181—184). Diese Untersuchung setzt die früheren Arbeiten des Verfassers über basische Salze fort (siehe *diese Berichte* XIV, 511 und XV, 1189). Aus völlig neutralen Lösungen von Kupfersulfat wird durch fortgesetztes Sieden ein grünblauer Niederschlag gefällt, je nach Verdünnung bis zu 2.5 pCt. des Kupfergehaltes, dessen Zusammensetzung in einer Reihe von Präparaten nahe mit der Formel $6CuO, 2SO_3, 5H_2O$ übereinstimmte. Wird eine Sulfatlösung in der Kälte mit Kalihydrat versetzt, so dass auf 2 Aequivalente Kupfer etwas weniger als 1.5 Aequivalente Kali treffen, so kommt

dem lichtblauen Niederschlage im wasserfreien Zustande die Formel $4\text{CuO}, \text{SO}_3$ zu; das gleiche gilt für das basische Salz, welches auf Zusatz von Natriumacetat aus Kupfersulfat sich ausscheidet. Der grünlich blaue Niederschlag, welchen eine ungenügende Menge Kali in einer kochenden Kupfersulfatlösung erzeugt, ist nach dem Verfasser zumeist die Verbindung $4\text{CuO}, \text{SO}_3$ mit etwas $6\text{CuO}, 2\text{SO}_3$ gemischt. Durch Verdünnung einer ammoniakalischen Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd ohne Ammoniaküberschuss entstehen nur Niederschläge von schwankender Zusammensetzung; auch durch trockenes Erhitzen von Kupfersulfat konnte der Verfasser kein basisches Salz von bestimmter Zusammensetzung erhalten. — Die Verbindung $4\text{CuO}, \text{SO}_3$ schwärzt sich durch anhaltendes Kochen nicht, wohl aber die kupferreicheren Niederschläge. — Nach den vom Verfasser gewonnenen Ergebnissen sind nur zwei basische Sulfate des Kupfers darstellbar: $6\text{CuO}, 2\text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und $4\text{CuO}, \text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Schertel.

Antimontrisulfid in wässriger Lösung von H. Schulze (*Journ. pr. Chem.* (2) 27, 320—332.) Wie der Verfasser für das Arsentrisulfid nachgewiesen (siehe diese Berichte XV, 2219), existirt auch das Antimontrisulfid in wasserlöslicher Form als Colloidsubstanz. Mit Antimonoxyd gesättigtes Wasser wird durch Schwefelwasserstoff gelb gefärbt. Wenn Lösungen von Brechweinstein mit nicht mehr als 5 g des Salzes im Liter, oder von weinsaurem Antimonoxyd — 4.3 g Antimonoxyd und die dreifache Menge Weinsäure im Liter — mit Schwefelwasserstoff behandelt werden, so erhält man tief rothe Flüssigkeiten, die im durchfallenden Lichte vollkommen klar, im auffallenden aber undurchsichtig braunroth sind. Bei verdünnteren Lösungen erscheinen die Farben im durchfallenden Lichte mehr und mehr mit Gelb versetzt. Das intensive Färbungsvermögen des löslichen Schwefelantimons — bei einer Verdünnung von 1 : 1000000 erscheint die Lösung im Literkolben noch erkennbar gelb — wurde zur colorimetrischen Bestimmung der Löslichkeit des Antimonoxydes in Wasser benutzt und gefunden, dass 1 Theil desselben von 64700 Theilen kochenden Wassers und von 10500 Theilen Wassers von 15° aufgenommen werde. Die mit Schwefelwasserstoff gesättigten Lösungen enthalten alles Antimon als Trisulfid; durch Dialyse können die Krystalloidkörper entfernt werden. Die Lösung des Sulfides ist völlig geschmacklos, und beständiger als die des Arsentrisulfides, weder beim Kochen, noch längerem Stehen unlösliches Sulfid abscheidend. Die Fällung durch lösliche Körper erfolgt in gleicher Weise wie beim Arsensulfid und wächst auch hier die Fällungsenergie der Salze mit zunehmender Werthigkeit der Salzbasis; nur die Ferrisalze zeigen dem Antimonisulfid gegenüber schwächere Wirkung. Da Kaliumtartrat nur

in concentrirter Lösung Fällung verursacht, so erklärt sich, dass nur aus concentrirten Brechweinsteinlösungen durch Schwefelwasserstoff das Antimonsulfür niedergeschlagen wird. Verfasser zieht daraus den Schluss, dass das Antimonsulfür und dementsprechend wohl auch das Arsensulfür zunächst stets in colloïdaler Form aufträte und das Auftreten der unlöslichen Modifikation eine secundäre Erscheinung sei, was vielleicht auch noch für andere Körper (Ferrocyankupfer, Kieselsäure) zutrefte. Auch das Selen scheint nach vorläufigen Versuchen des Verfassers in colloïdalem Zustande zu existiren.

Schottel.

Beiträge zur Kenntniss der Goldverbindungen von P. Schottländer (*Ann.* 217, 312—380.) Verfasser hat eine Reihe von Goldsalzen untersucht. Zunächst wird für das Chlorwasserstoffgoldchlorid HAuCl_4 , welches nach R. Weber $3\text{H}_2\text{O}$, nach Jul. Thomsen $4\text{H}_2\text{O}$ als Krystallwasser besitzen soll, der von Weber gefundene Wassergehalt bestätigt. Durch Einwirkung von Silbercarbonat auf das Goldchlorid, HAuCl_4 , entsteht unter Kohlensäureentwicklung ein Gemenge von Chlorsilber und Goldoxyd. Ferner wurde Kaliumgoldbromid dargestellt. Dasselbe bildet monosymmetrische Prismen, ist nicht zerfliesslich an feuchter, nur oberflächlich verwitternd an trockner Luft und löst sich bei 15° in 5.12 Theilen, bei 40° in 1.56 Theilen, bei 67° in 0.48 Theilen Wasser, schwer in Bromkaliumlösung. Auf Zusatz der äquivalenten Menge Kaliumcarbonat entsteht, indem sämtliche Kohlensäure entweicht, ein braunrother Niederschlag, dessen Zusammensetzung zu $16\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{KBr} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ gefunden wurde, während eine ähnlich zusammengesetzte Verbindung in Lösung bleibt und beim Verdunsten der Lösung sich abscheidet. Setzt man zu einer neutralen Goldchloridlösung (AuCl_3) Manganacetatlösung, so entsteht ein schwarzer Niederschlag, der ein Gemenge von Gold und manganoxydulhaltigem Mangansuperoxyd ist, sich in Salzsäure löst und beim Erwärmen an der Luft noch Sauerstoff (in Folge des Gehalts an MnO) absorbirt. Diesem Niederschlag kann durch Schütteln mit Quecksilber Gold entzogen werden, in concentrirter Schwefelsäure löst derselbe sich nicht klar auf, Cyankalium löst alles Gold und einen Theil des Mangans und beim Kochen desselben mit Glycerin und Natronlauge entsteht unter Abscheidung von Gold eine violette Lösung aus welcher durch Alkohol die vom Verfasser (*Ann.* 155, 230) beschriebene rothe Glycerinverbindung gewonnen werden kann. Concentrirte Salpetersäure löst aus dem Niederschlage beträchtliche Mengen Gold und das Manganoxydul, Natriumhyposulfid einen Theil des Goldes als Natriumgoldhyposulfid, $\text{Au}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, aber kein Mangan. Bei Gegenwart von Salmiak wird durch Manganacetat nicht sämtliches Gold gefällt und es entsteht ein hellbrauner manganhaltiger Niederschlag, aus dem durch Salzsäure ein goldgelber, krystal-

lisirter, beim Erhitzen explodirender Körper abgeschieden wird, der Gold, Chlor und die Elemente des Ammoniaks enthält. Pinner.

Ferner wurde ein Goldmonoxydhydrat $3\text{Au}_2\text{O}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ durch Zersetzen des Monoxydsulfats AuSO_4 mit Wasser gewonnen. Das in nicht ganz reinem Zustande zu erhaltende Sulfat wird mit concentrirter Schwefelsäure angerührt, um das Trioxydsulfat zu lösen, das Pulver auf porösem Thon von der Schwefelsäure befreit und dann erst mit kaltem Wasser, schliesslich mit heissem Wasser behandelt und von etwas metallischem Gold durch Schlämmen befreit. Es ist ein rein schwarzes Pulver, welches die Hälfte seines Krystallwassers bei 130° den Rest erst unter Zersetzung verliert, Quecksilber und concentrirte Kalilauge lösen nichts von der Substanz, so dass dieselbe nicht etwa ein Gemenge von Gold und Goldtrioxyd ist, dagegen wird sie von Salzsäure in Gold und sich lösendes Goldtrioxyd zersetzt. — Goldtrioxydhydrat wurde nach drei verschiedenen Methoden dargestellt: 1) durch Erhitzen eines innigen Gemenges von Gold und reinem Manganhyperoxyd mit 95procentiger Schwefelsäure auf $240\text{--}250^\circ$ und Eingiessen der erkalteten Lösung in Wasser. Das auf diese Weise bereitete Goldhydrat hält hartnäckig geringe Mengen von Schwefelsäure zurück; 2) durch Zersetzen des gut krystallisirenden Nitrats mit Wasser, wobei das Goldhydrat wieder etwas Salpetersäure zurückhält; 3) durch Zersetzen von saurem Sulfat mit Wasser. In jedem Falle besitzt das erhaltene Goldhydrat nach dem Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur annähernd die Zusammensetzung HAuO_2 , wird bei ca. 200° wasserfrei und zersetzt sich erst oberhalb 200° . — Wird Goldoxydhydrat mit reiner Salpetersäure (3.6 Theile) vom specifischen Gewicht 1.49 im Wasserbad digerirt, so löst es sich allmählich zu einer gelben Flüssigkeit, aus welcher in einer Kältemischung das schön krystallisirende Nitrat $\text{Au}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ anschießt. Das Salz bildet anscheinend asymmetrische Oktaëder, die im geschlossenen Gefäss unzersetzt sich aufbewahren lassen, an feuchter Luft oberflächlich zerfliessen, an trockener Luft an Gewicht verlieren, bei $72\text{--}73^\circ$ unter Abgabe von Salpetersäure zu einer schwarzbraunen Flüssigkeit schmelzen, bei 100° in ein rothbraunes basisches Nitrat von der Zusammensetzung $2\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sich verwandeln und oberhalb 130° sich zu zersetzen beginnen. Durch Wasser wird es zu Goldoxydhydrat zerlegt. Löst man dagegen das Goldoxydhydrat durch Digestion auf dem Wasserbade in Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.40 und lässt die Lösung verdunsten, so erhält man das Aurylnitrat $5\text{AuONO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, als amorphe schwarze glänzende Masse. Wird das Salz $\text{Au}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ mit Salpeter in Salpetersäure ($d = 1.4$) gelöst, so scheiden sich beim Verdunsten durch Wasser zersetzbare, tafelförmige Krystalle des Doppelsalzes $\text{HNO}_3 \cdot \text{Au}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{KNO}_2$ aus. — Erhitzt man Goldoxydhydrat mit etwa

5 Theilen 80—90procentiger Schwefelsäure auf 180—200°, so erhält man ein gelbes, schwer von der Schwefelsäure zu befreiendes Salzpulver der Zusammensetzung $\text{AuO} \cdot \text{HSO}_4$, Aurylsulfat, welches aus der Luft begierig Wasser anzieht und dabei in Goldoxydhydrat und Schwefelsäure zerfällt, durch concentrirte Salpetersäure nicht verändert wird, in etwa 6 Theilen concentrirter Schwefelsäure nach längerem Erhitzen auf 180—200° sich löst und beim Erkalten sich nicht wieder abscheidet. Diese Lösung liefert mit Kaliumsulfat das Kaliumgoldsulfat $\text{KAu}(\text{SO}_4)_2$ als hellgelbes, fein krystallinisches Salz, welches durch Wasser nicht so leicht zersetzt wird, wie das Aurylsulfat. Dampft man die Lösung des Aurylsulfats in concentrirter Schwefelsäure ab, so scheidet sich das Salz AuSO_4 , Goldmonoxydsulfat, in rothen Prismen ab, die mit grösster Begierde Feuchtigkeit aus der Luft absorbiren und durch Abscheidung von Goldmonoxydhydrat schwarz werden. Auch durch Eisessig und concentrirte Salpetersäure wird das Salz unter Schwärzung zersetzt. In concentrirter Schwefelsäure ist es unlöslich, beim Kochen damit zersetzt es sich in Gold und in sich lösendes Trioxydsulfat. Wegen dieses Monoxydsulfats und des oben erwähnten Goldmonoxyds schlägt Verfasser vor, schon der Einfachheit wegen eine Zweiwerthigkeit des Goldes anzunehmen und unter Anderen auch die von Thomsen vor Kurzem kennen gelehrten Verbindungen, Goldchlorid und Golddibromid, AuCl_2 und AuBr_2 zu schreiben.

Pinner.

Ueber eine Methode, mürbe Kalksteine mit Hilfe von Kieselfluorsalzen unlöslicher Oxyde zu härten von L. Kessler (*Compt. rend.* 96, 1317). Verfasser schlägt vor, mürbe Kalksteine mit einer concentrirten Lösung von Kieselfluormagnesium oder der Kieselfluorsalze des Aluminiums, Zinks oder Bleies zu imprägniren. Dadurch entsteht neben sich entwickelnder Kohlensäure Fluorcalcium, Kieselsäure, Thonerde oder Zink- oder Bleicarbonat oder Fluormagnesium, die sämmtlich unlöslich sind und eine Auswitterung oder Auslaugung des Steins verhindern. Um einem weichen Kalkstein das glänzende Aussehen des harten Kalksteins zu verleihen, hat man nur nöthig, den Stein mit einer aus seinem Pulver und Wasser bereiteten Paste zu bestreichen und nach dem Trocknen mit einem der oben erwähnten Kieselfluorsalze zu tränken. Die Masse besitzt alsdann nach dem Erhärten eine feinkörnige glatte Oberfläche. Wendet man Lösungen von gefärbten Kieselfluorsalzen, wie von Kupfer, Chrom, Eisen u. s. w. an, so wird der Stein durch seine ganze Masse tief gefärbt. Auf diese Weise kann man aus sehr mürben Kalksteinen sehr harte, undurchlässige, glatte und gefärbte Marmorarten bereiten.

Pinner.

Ueber künstlichen Hausmannit von Alex. Gorgen (*Compt. rend.* 96, 1144). Durch Schmelzen von Manganchlorür in einem halb

bedeckten Tiegel, so dass die Feuergase des Brenners etwas Zutritt zur Masse haben, und mehrstündiges Erkalten des Tiegels in Kirschrothgluth, entsteht Hausmannit vom specifischen Gewicht 4.8, der Härte 5.5 und derselben Krystallform wie der natürliche Hausmannit.

Pinner.

Ueber Pyroschwefelsäurechlorid von D. Konowaloff (*Compt. rend.* 96, 1146) hat Verfasser auch in diesen Berichten publicirt.

Pinner.

Ueber jodirte Apatite von A. Ditte (*Compt. rend.* 96, 1226). Wie früher chlor- und bromhaltige, hat Verfasser jetzt jodhaltige Apatite dargestellt, nur muss bei der leichten Zersetzbarkeit der Jodide der Erdalkalien das Schmelzen mit grösserer Vorsicht geschehen und der Luftzutritt noch sorgfältiger vermieden werden. Der Jodophosphatapatit des Baryums wurde durch einstündiges Schmelzen eines Gemenges gleicher Gewichtstheile Jodbaryum und Jodnatrium mit wenig Ammoniumphosphat erhalten. Das nach dem Erkalten mit Wasser gewaschene Produkt, $BaJ_2 \cdot 3Ba_3P_2O_8$ bildet farblose, glänzende, hexagonale Prismen, die in verdünnten Säuren leicht löslich sind. Der Jodarseniatapatit $BaJ_2 \cdot 3Ba_3As_2O_8$, in derselben Weise mit Ammoniumarseniat dargestellt, bildet ebenfalls farblose hexagonale Prismen. Der Jodvanadatapatit $BaJ_2 \cdot 3Ba_3V_2O_8$ bildet schwach gelbe hexagonale Prismen. — Der Jodphosphatapatit des Strontiums $SrJ_2 \cdot 3Sr_3P_2O_8$ bildet kurze, hexagonale, durchsichtige Prismen, der Jodarseniatapatit $SrJ_2 \cdot 3Sr_3As_2O_8$ feine weisse Nadeln, die mit einer amorphen, durch Schlämmen zu beseitigenden Masse vermengt sind. — Endlich ist auch ein Jodvanadatapatit des Calciums dargestellt worden.

Pinner.

Ueber die Einwirkung des Wassers auf den Kalk von Theil und über die Existenz einer neuen hydraulischen Verbindung, den Puzzo-Portland von Ed. Landrin (*Compt. rend.* 96, 1229). Verfasser hat früher mitgetheilt, dass seine sogenannte hydraulische Kieselsäure aus Kalkwasser so viel Kalk anzieht, dass eine Verbindung $4CaO \cdot 3SiO_2$ entsteht. Diese Verbindung betrachtet er als die Basis der hydraulischen Mörtel und bezeichnet sie als Puzzo-Portland. Als Beweis führt er an, dass beim Behandeln des Kalks von Theil mit 2000 Theilen Wasser Kalk gelöst wird, während eine Masse ungelöst bleibt, welche neben etwas Kalkaluminat aus obiger Verbindung besteht.

Pinner.

Organische Chemie.

Zur Benzolformel von D. Mendelejew (*Protok. d. J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1883, 3). Verfasser bespricht die Anwendbarkeit des dritten Gesetzes von Newton zur Erklärung chemischer Substitutionen und, speciell, zum Ausdruck der Struktur von Kohlenwasserstoffen. Gibt man nämlich, ausser der Ersetzung des Wasserstoffes durch Methyl, auch die gegenseitige Ersetzung von H_2 und CH_2 , und von H_3 und CH zu, wie es ja das aus diesem Gesetze abgeleitete Substitutionsgesetz erfordert, so lassen sich alle Isomeriefälle nicht nur erklären, sondern auch vorhersagen, ohne dass es nöthig wäre, zu den gewöhnlichen Vorstellungen über Bindung und Werthigkeit der Elemente seine Zuflucht zu nehmen. So z. B. kann das Benzol als normales Butan, $CH_3CH_2CH_2CH_3$, oder $(CH_3CH_2)_2$ angesehen werden, in welchem ein symmetrisch zweifacher Austausch zwischen H_3 und CH vor sich gegangen ist, und zwar so, dass H_2 von CH_3 und noch ein H von CH_2 stammt, infolge dessen also nur CH -Gruppen übrig geblieben sind. Die Formel des Benzols wird folglich = $\begin{pmatrix} CHCH \\ CH \end{pmatrix}_2$ sein.

Auf diese Weise lassen sich die isomeren Benzolderivate, die Bildung des Benzols aus Acetylen, die Additionsfähigkeit und überhaupt das dem Benzol eigene Verhalten erklären¹⁾.

Jawsin.

Ueber die verschiedene Reaktionsfähigkeit der Halogene in den gemischten Haloidäthern (zweiter Theil) von L. Henry (*Compt. rend.* 96, 1149). In seiner letzten Publication über diesen Gegenstand hat Verfasser die Reaktionen des Aethylenchlorobromids mitgetheilt. In gleicher Weise ist nun das Aethylenchlorojodid untersucht worden. 1) Silbernitrat erzeugt damit Aethylenchloronitrat und bildet zunächst das Doppelsalz $AgJ \cdot AgNO_3$, welches bei andauerndem Erhitzen der Reaktionsmasse in reines Jodsilber übergeht. 2) Silberacetat liefert Aethylenchloroacetat und Silberjodid. — Alkalische Reagentien wirken weniger einfach. Zunächst entsteht freilich, indem das Jod in Reaktion tritt, Chloräthylen und Alkali-jodid, dieses wirkt jedoch seinerseits auf das C_2H_4ClJ ein, indem es dieses in $C_2H_4J_2$ umwandelt. Letzteres endlich zersetzt sich unter Jodausscheidung. So entsteht bei Anwendung von 3) alkoholischer Kalilauge beim schwachen Erwärmen gasförmiges Chloräthylen und fast reines Jodkalium, wenn man aber die Einwirkung lange Zeit fort-

¹⁾ Infolge eines Versehens ist vorliegendes Referat etwas später, als die Referate über die anderen in demselben Hefte des russischen Journalen abgedruckten Abhandlungen eingeschickt worden. Der Referent.

dauern lässt, so bräunt sich die Flüssigkeit stark und der Salzniederschlag, welcher sich absetzt, besteht nach Entfernung des freien Jods durch Waschen mit Alkohol aus einem Gemenge von etwa $2KJ + KCl$. 4) Bei Anwendung von Natriumalkoholat entwickelt sich zuerst Chloräthylen, aber die Flüssigkeit wird bald braun und neben dem Chloräthylen entwickelt sich etwas Aethylen. — 5) Salpetersäure wirkt heftig auf Aethylenchlorojodid ein, es scheidet sich freies Jod aus und der Rest wird zu Monochloressigsäure oxydirt. In all diesen Reaktionen geht also zuerst das Jod in Reaktion.

Aethylenbromojodid liefert, namentlich gegenüber alkalischen Reagentien, noch weniger glatte Resultate, wie das Chlorojodid. 1) Alkoholische Kalilauge lässt beim schwachen Erwärmen ein allylartiges Gas, Bromäthylen C_2H_3Br , sich entwickeln, es scheidet sich ein reichlicher Niederschlag, ein Gemenge von Brom- und Jodkalium ab, nach einigen Stunden bräunt sich die Flüssigkeit sehr stark und der Salzabsatz wird jetzt immer reicher an Bromkalium. 2) Silbernitrat reagirt schon bei gewöhnlicher Temperatur und liefert hauptsächlich Jodsilber. 3) Salpetersäure lässt in noch energischerer Reaktion wie beim Chlorojodid freies Jod sich abscheiden und reine Bromessigsäure entstehen. 4) Antimonpentachlorid wirkt sehr energisch und es entsteht C_2H_4ClBr neben wenig C_2H_4ClJ . Es geht also das Jod leichter in Wechselwirkung wie das Brom, doch ist der Unterschied zwischen Jod und Brom nicht so beträchtlich, wie zwischen Brom und Chlor.

Pinner.

Ueber ein neues Produkt der langsamen Verbrennung des Aethyläthers von L. Legler (*Ann.* 217, 381). Verfasser beschreibt die in *diesen Berichten* XIV, 602 bereits erwähnte, bei der langsamen Verbrennung des Aethyläthers entstehende Verbindung (Lampensäure) etwas genauer. Diese krystallisirt in rhombischen Prismen, ist in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, meist unter geringer Zersetzung löslich, schmilzt unter geringer Zersetzung bei circa 51° , ist neutral, nimmt aber in Lösung bald saure Reaktion an und verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Verbreitung eines nusskernartigen Geruchs. Nach den Analysen soll dieselbe $C_{11}H_{33}O_2$ zusammengesetzt sein. Die Reaktionen der Verbindung sind in *diesen Berichten* a. a. O. bereits mitgetheilt.

Pinner.

Untersuchungen über die Metallderivate der Amide. Mittel, um ein Monamid von einem Diamid zu unterscheiden von H. Gal (*Compt. rend.* 96, 1315). Verfasser hat beobachtet, dass die Säureamide auf Zinkäthyl in der Weise einwirken, dass Aethan und die Zinkverbindung des Säureamids entsteht, z. B. $2C_2H_5ONH_2 + (C_2H_5)_2Zn = (C_2H_5ONH)_2Zn + 2C_2H_6$. Da nun von Amid-

einbasischer Säuren je zwei Moleküle, von Amiden zweibasischer Säuren aber je ein Molekül in Reaktion tritt, so glaubt Verfasser dadurch Monamide von Diamiden unterscheiden zu können. Plüner.

Zur Kenntniss des Duplosulfacetons (duplothiacétons) von W. Spring (*Bull. Acad. Roy. Belg.* [3] 5, 236—253). Zur Isolirung von Duplosulfacetone (Wislicenus, *Jahresb. f.* 1869, 514, Claus und Kührtze, *diese Berichte* VIII, 532) wurde das durch Einwirkung von Phosphortrisulfid auf Aceton entstehende Produkt mit gespanntem Wasserdampf (2 Atmosphären) abgeblasen; dabei blieb im Kolben eine harzartige Masse, welche als Oxysulfacetone, $C_3H_6S \cdot C_3H_6O$, d. h. eine Molekularverbindung von Aceton und Sulfacetone angesehen wird, weil sie beim Fraktioniren stets gewisse Mengen dieser Substanzen liefert; das wässrige Destillat enthält Schwefelwasserstoff, Methylmercaptan und Mesityloxyd (?) und giebt mit Chlorcalcium entwässert eine Oelschicht; durch Fraktioniren derselben wurde Sulfacetone, C_3H_6S , Siedep. $180-185^\circ$, (noch etwas Aceton enthaltend), gewonnen; in den unter $180-185^\circ$ siedenden Antheilen war Aceton und Isopropylmercaptan, in den höheren, nicht ohne Zersetzung siedenden, die Zersetzungsprodukte des letzteren nachzuweisen. Eine Fraction $175-180^\circ$ zeigte sich nach der Formel $2(C_3H_6O \cdot C_3H_6S) + (C_3H_6S)_2 + C_3H_6 \cdot SH$ zusammengesetzt. — Durch Behandlung mit Natriumamalgam verwandelt sich Duplosulfacetone (in Alkohol gelöst) in Isopropylmercaptan (Siedep. $60-65^\circ$) und in eine Substanz $3C_6H_{10}S, 2C_3H_6S$, d. h. eine Molekularverbindung von Mesitylsulfid und Duplosulfacetone. Bei der Oxydation des Oxysulfacetons und seiner Begleiter (Einwirkungsprodukt von Aceton und Phosphorpentasulfid) tritt Stickoxyd und -oxydal, Kohlensäure, Stickstoff, Essig-, Ameisen-, Blau-, Oxal-, Isopropylsulfon- und Methylsulfonsäure auf, auch eine nitrierte Sulfonsäure, $(C_9H_{11}SN_2O_5)$, welche wahrscheinlich vom Sulfophoron, $C_9H_{14}S$, derivirt. Setzt man das Duplosulfacetone und seine Begleiter der Einwirkung von Chlor bei Gegenwart von Wasser aus, so entsteht Isopropylsulfonsäure resp. deren Chlorid, und daneben lassen sich zwei Verbindungen isoliren, von denen die eine fest, amorph, schwarz, in Benzol aber nicht in Aether löslich, die andere dickflüssig, rothbraun und nur in Aether löslich ist; annähernd kann die erstere durch die Formel C_6H_6SClO , die zweite durch $C_6H_6SCl_2O$ ausgedrückt werden. Gabriel.

Ueber den Diacetylessigäther von H. Ellison, *Rec. trav. chim.* II, 33—34 (Auszug). Zu einer Lösung von Aethylacetessigäther in viel Aether wurde eine hinreichende Menge wasserfreien Natriumhydrats gesetzt, wobei sich zunächst ein in Aether fast unlöslicher Körper bildete, welcher nach und nach verschwand. Diese ätherische Lösung schied auf Zusatz von Chloracetyl Chlornatrium ab

und lieferte durch wiederholte Fraktionirung Aethyldiacetylessigäther, Siedep. 235° , Dichte 1.044 bei 15° , welcher sich mit Eisenchlorid nicht färbt und von Kalilauge nicht gelöst wird. Acetessigäther gab bei analoger Behandlung, allerdings weniger glatt, Diacetylessigäther vom Siedep. $210\text{--}213^{\circ}$, welcher in die Triacetylverbindung verwandelt werden soll.

Gabriel.

Ueber die Einwirkung von Kohlenoxydgas auf ein Gemisch von Natriumacetat und Natriumisoamylat von Wilhelm Pötsch (*Ann.* 218, 56—84). Im Anschluss an die mit mehreren Schülern ausgeführten Untersuchungen von Geuther (vergl. *diese Berichte* XIII, 1356) hat Verfasser die Produkte studirt, welche bei der Einwirkung von Kohlenoxyd auf ein inniges Gemenge von essigsauerm Natrium und trockenem Natriumamylalkoholat bei 180° entstehen. Sobald das Kohlenoxyd von dem Gemisch nicht mehr absorhirt wurde, wurde die Masse in Wasser gelöst und der Destillation unterworfen. Dabei gingen die neutralen Reaktionsprodukte, vornehmlich die Ketone, über, während ausser sehr hochsiedenden, klebrigen und wegen ihrer Unlöslichkeit leicht zu entfernenden Condensationsprodukten die Salze der entstandenen Säuren im Destillationsrückstande verblieben. Die filtrirte wässrige Lösung wurde mit der berechneten Menge Schwefelsäure angesäuert und wieder mit Wasserdampf destillirt, wobei im Rückstande eine zähe saure Masse verblieb. Aus dem Destillat wurde das aufschwimmende Oel getrennt und die im Wasser gelösten Säuren mit Aether ausgeschüttelt. — Das neutrale, die Ketone enthaltende Destillat wurde fraktionirt und daraus zunächst Amylalkohol isolirt, dann ein bei $202\text{--}205^{\circ}$ siedendes Methylhexylketon, $C_8H_{16}O$, vom specifischen Gewicht 0.843 bei 15° . Die höheren Ketone liessen sich nicht ohne Zersetzung (Wasserabspaltung) in genügender Weise fraktioniren; bei $265\text{--}275^{\circ}$ ging eine grössere Menge über, deren Zusammensetzung nahezu der Formel $C_{13}H_{26}O$ entsprach. Die zähen, mit Wasserdampf nicht überdestillirten neutralen Produkte konnten nicht weiter gereinigt werden.

Von den entstandenen Säuren wurde unter den niedrig siedenden Antheilen Ameisensäure constatirt, dann bei $174\text{--}175^{\circ}$ siedende Baldriansäure isolirt und eine bei $212\text{--}213^{\circ}$ siedende Isoamyllessigsäure, $C_7H_{12}O_2$. Verfasser hält letztere für identisch mit der von Grimschaw (*Ann.* 166, 168) beschriebenen Isoönanthylsäure. Ihr specifisches Gewicht ist bei $15^{\circ} = 0.926$, ihr Methyläther, $C_7H_{13}O_2CH_3$, mittelst Salzsäure dargestellt, destillirt bei $166\text{--}167.5^{\circ}$ (corr.) und hat das specifische Gewicht 0.884 bei 15° , ihr Aethyläther, $C_7H_{13}O_2.C_2H_5$, siedet bei $181.5\text{--}182.5^{\circ}$ (corr.) und hat das specifische Gewicht 0.872 bei 15° ; ihr Natriumsalz ist ein feinkörniges Salz, welches $1H_2O$ enthält, ihr Calciumsalz kry-

stallisiert mit $2\text{H}_2\text{O}$ in durchsichtigen Nadeln. Da die höher als die Isoönanthylsäure siedenden Säuren bei der Fraktionierung sich unter Wasserabspaltung zersetzten, wurden sie, nachdem eine in krystallisiertem Zustande sich abscheidende Substanz entfernt worden war, in die Methyläther übergeführt und diese fraktioniert. Aber auch hierbei konnten keine einheitlichen Substanzen gewonnen werden. Das mit Wasserdämpfen nicht übergegangene, im Destillationsrückstande befindliche, zähflüssige Säuregemenge wurde ebenfalls in die Methyläther übergeführt und fraktioniert. Dabei wurde ein bei etwa 250° siedender Aether isolirt, dessen Zusammensetzung $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3$ war. Derselbe gab mit Kalk verseift ein sehr schwer lösliches Kalksalz, aus welchem das Natriumsalz und die freie Säure hergestellt wurden. Das Natriumsalz zeigte die Zusammensetzung $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_3\text{Na}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$; die freie Säure, $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_3$, ist eine zähflüssige Substanz. Verfasser giebt der Säure die Formel $\text{C}_7\text{H}_{13}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})\text{O}_2$ und betrachtet sie als Isoönanthylsäure, in welcher ein Wasserstoff durch $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$, aber wie die Bibasität der Säure zeigt, nicht durch Acetyl, sondern durch Oxäthenyl, $\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{OH})$ ersetzt sei und nennt sie Oxäthenylisoönanthylsäure. Die höher siedenden Produkte konnten nicht isolirt werden. Die oben erwähnte krystallisirte Säure, durch Waschen mit einem Gemisch von Aether und Petroleumäther (Siedep. $40-60^\circ$) gereinigt, bildet weisse, bei 139° schmelzende Nadeln und ist $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_4$ zusammengesetzt, d. h. nach Ansicht des Verfassers eine Isoönanthylsäure, in welcher zwei Wasserstoffe durch $2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ (Oxäthenyl) vertreten sind.

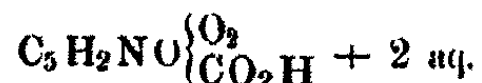
Pinner.

Untersuchungen über Affinitätsgrößen des Kohlenstoffs von A. Geuther (*Ann.* 218, 12–56). Um die Frage nach der Gleichheit oder Ungleichheit der Kohlenstoffaffinitäten der Entscheidung näher zu bringen, hat Verfasser gemischte Acetale aus Acetaldehyd darzustellen versucht, um zu sehen, ob es gleichgültig sei, in welcher Reihenfolge die Alkylreste eingeführt werden oder nicht. Es wurde daher das von Lieben (*Ann.* 106, 336) zuerst beschriebene Aethylidenoxchlorid, welches bei der Einwirkung von Salzsäuregas auf stark gekühlten Aldehyd entsteht, und das von Würtz und Frapelli (*Ann.* 108, 223) durch Einleiten von Salzsäure in ein Gemisch von Aldehyd und Alkohol dargestellte Aldehydäthylchlorid zur Gewinnung gemischter Acetale näher untersucht. Mit der letzteren Verbindung gelingt es in der That, gemischte Acetale zu erzeugen. Der erste Theil der Untersuchung ist von Laatsch, der zweite von Bachmann ausgeführt worden. Das Aethylidenoxchlorid, $\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2\text{O}$, wird durch Alkohol unter Erwärmung und unter Abscheidung einer Schicht wässriger Salzsäure zersetzt und dabei Aldehyd und Aldehydäthylchlorid erzeugt. Durch alkoholfreies Natriumäthylat wird es in Aldehydharz, Acetal und Alkohol

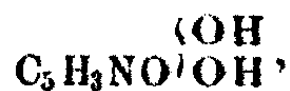
zersetzt, alkoholhaltiges Natriumäthylat erzeugt daraus bei sehr niedriger Temperatur eine bei 153° siedende Verbindung, $C_4H_8O(OC_2H_5)_2$, Äthylidenoxäthylalkoholat, welche das spezifische Gewicht 0.891 bei 14° besitzt und beim Aufbewahren binnen wenigen Wochen eine fast vollständige Zersetzung in Aldehyd und Acetal erleidet. In gleicher Weise erzeugt daraus alkoholhaltiges Natriummethylat Äthylidenoxymethylalkoholat, $C_4H_8O(OCH_3)_2$, welches bei $126-127^{\circ}$ siedet, bei 12.5° das spezifische Gewicht 0.953 besitzt und langsamer als die vorhergehende Verbindung sich zersetzt in Aldehyd und Dimethylacetal. Alkoholhaltiges Natriumpropylat liefert mit Äthylidenoxchlorid das Äthylidenoxypropylalkoholat, $C_4H_8O(OC_3H_7)_2$, welches bei 184° siedet, bei 14° das spezifische Gewicht 0.895 besitzt und sich schneller als die vorhergehenden Verbindungen in Aldehyd und Dipropylacetal zersetzt. In derselben Weise wurden dargestellt das Äthylidenoxyisobutylalkoholat, $C_4H_8O(OC_4H_9)_2$, welches bei $174-176^{\circ}$ siedet und bei 11° das spezifische Gewicht 0.879 hat, und das Äthylidenoxyisoamylalkoholat, $C_4H_8O(OC_5H_{11})_2$, welches bei $226-227^{\circ}$ siedet und bei 11° das spezifische Gewicht 0.874 besitzt. Alle diese Verbindungen liefern beim Erhitzen mit Alkoholen keine gemischten Acetale, sondern Gemenge von je zwei einfachen Acetalen. — Durch Wasser wird das Äthylidenoxchlorid lediglich in Salzsäure und Aldehyd zersetzt. Verfasser leitet deshalb für das Äthylidenoxchlorid die Constitutionsformel $CH_3 \cdot CHCl \cdot O \cdot CHCl \cdot CH_3$ ab, indem er annimmt, dasselbe zerfalle zunächst in Isochloräthylalkohol, $CH_3 \cdot CHClOH$, der seinerseits sofort weiter in Salzsäure und Aldehyd sich zersetzt.

Das Aldehydäthylchlorid, $C_4H_9ClO = CH_3 \cdot CHCl \cdot OC_2H_5$, entsteht auch durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Acetale. Sobald die durch küssere Kühlung mit Eiswasser zu mässige Reaction beendet ist, zersetzt man das entstandene Phosphoroxchlorid mit der berechneten Menge Wasser und rektificirt das sich abscheidende Oel. Durch Natriumäthylat wird das Aldehydäthylchlorid zu Diäthylacetal zersetzt, durch Natriummethylat zu einem Gemenge von wenig Methyläthylacetal, $C_2H_4(OCH_3) \cdot OC_2H_5$, welches bei $80-85^{\circ}$ siedet, und viel Dimethylacetal (Sdp. $60-65^{\circ}$). Da das letztere nur durch Verdrängung des OC_2H_5 durch OCH_3 sich gebildet haben konnte, wurden verschiedene Acetale mit Alkoholen zusammen zwei Tage lang auf 120° erhitzt und dabei zeigte sich, dass Methyläthylacetal durch Methylalkohol fast vollständig in Dimethylacetal, durch Äthylalkohol zu etwa einem Viertel in Diäthylacetal, durch Propylalkohol in geringer Menge in Methylpropylacetal und etwas mehr in Äthylpropylacetal (Sdp. $124-126^{\circ}$) umgewandelt wird. Das Dimethylacetal wird durch Äthylalkohol nur zum ganz geringen Theil in Methyläthylacetal, ebenso durch Propylalkohol in Methylpropylacetal (Sdp. $103-105^{\circ}$),

Stickstoffhaltige Derivate der Mekonsäure und ihre Umwandlung in Pyridin von H. Ost (*Journ. pr. Chem.* N. F. 27, 257 bis 294). Nach einer ausführlichen Beschreibung der schon in *diesen Berichten* XIV, 1407 und 2692 aufgeführten Derivate der Pyromekonsäure und Komensäure werden folgende neue Ergebnisse mitgeteilt: Die in ihrem chemischen Verhalten der Pyromekazonsäure durchaus gleichende Oxykomenaminsäure absorbiert, in Wasser suspendiert, Brom unter Bildung von Bromoxykomenaminsäure; in absolutem Alkohol suspendiert, mit Salpetersäurehydrat behandelt geht sie in die dem Pyromekazon entsprechende Azoncarbonsäure über,



Die aus der Komensäure durch Kochen mit wässrigem Ammoniak im offenen Gefäss entstehende Komenaminsäure spaltet beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 270° Kohlensäure ab. Die Pyrokomenaminsäure ist in Wasser viel leichter löslich als die Muttersubstanz; sie krystallisirt aus Wasser in starken Nadeln von der Formel $\text{C}_5\text{H}_4\text{NO} \cdot \text{OH} + 1 \text{ aq.}$ Sie ist unlöslich in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff; sie löst sich in Alkalien und bildet mit Säuren krystallisirte Verbindungen. Die in *diesen Berichten* XII, 1136 beschriebene Nitrosopyromekonsäure, welche beim Einleiten von salpetriger Säure in eine ätherische Lösung von Pyromekonsäure als Doppelverbindung mit Pyromekonsäure in gelben Kryställchen ausfällt, hat so grosse Neigung Wasserstoff zu binden, dass sie Wasser zu zersetzen vermag, eine Eigenschaft, welche dem Benzochinon nur in geringem Grade zukommt. Die genannte Doppelverbindung geht beim Aufbewahren in geschlossenem Gefäss in eine isomere über, nicht wie früher angegeben war, in einen wasserstoffreicheren Körper. Aus der isomeren Verbindung lässt sich keine Pyromekonsäure mehr abspalten; sie ist überhaupt sehr beständig und gehört wahrscheinlich einer polymeren Pyromekonsäure an. Verfasser fasst die beschriebenen stickstoffhaltigen Verbindungen als Derivate des hypothetischen Pyridons, $\text{C}_5\text{H}_5\text{NO}$, auf. Die Pyridonderivate gleichen in ihrem chemischen Verhalten den Benzolderivaten; so ist z. B. die Pyromekazonsäure,



das Hydrochinon, das Pyromekazon, das Chinon, die Pyrokomenaminsäure, das Phenol, die Komenaminsäure, die Oxycarbonsäure des Pyridons. Die Versuche, aus diesen Körpern durch Erhitzen mit Zink zum Pyridin zu gelangen, waren erfolglos; dagegen hat die Behandlung der Komenaminsäure mit Phosphorpentachlorid unter Zusatz von Phosphoroxychlorid zu Derivaten des Pyridins geführt. Wird das Reaktionsprodukt in Eiswasser gegossen, so scheidet sich der Körper $\text{C}_5\text{H}_3\text{NCl}_3 \cdot \text{COCl}$ amorph aus. Zinn und Salzsäure reduciren ihn

leicht und aus der zinnfreien Lösung scheidet sich beim Eindampfen die Verbindung $C_6H_7NO_2 + H_3PO_4$ in kleinen Warzen aus. Neutralisirt man die Lösung mit Ammoniak, so fällt der Aldehyd einer Dihydrooxypyridincarbonsäure,



krystallinisch aus. Aus heissem Wasser krystallisirt er wasserfrei in gut ausgebildeten, kurzen Prismen oder mit 1 Mol. nq. in längeren Säulen, die an der Luft bald verwittern. Der Aldehyd reducirt äusserst leicht ammoniakalische Silberlösung, färbt Eisenchlorid, wie die Komenaminsäure, violett, besitzt schwach saure Eigenschaften, lässt sich aber durch Alkohol und Salzsäure ätherificiren. Es ist nicht gelungen, durch Oxydation eine Säure daraus darzustellen. Wird die Komenaminsäure, statt mit 3, mit 5 oder mehr Molekülen Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid am Rückflusskühler digerirt und das Reaktionsprodukt nach Aufhören der Gasentwicklung in geschlossenen Röhren vier Stunden auf 250° erhitzt und dann mit heissem Wasser behandelt, so wird ein krystallinisches Gemisch von Penta- und Hexachlorpicolin erhalten. Aehnlich der Bildung von Dichlorchinolin aus Hydrocarbostyryl wird also Sauerstoff, Hydroxyl und Wasserstoff durch Chlor ersetzt. Aus dem mit Wasserdampf überdestillirten Gemisch wird das Hexachlor- α -Picolin, C_6HCl_6N , durch partielles Erstarrenlassen und Umkrystallisiren aus Alkohol rein gewonnen. Es ist in Wasser, Säuren und Alkalien unlöslich. Aus heissem Alkohol fällt es beim Erkalten in farblosen, schiefwinkligen Prismen oder in Blättchen vom Schmelzpunkt 60° . Es besitzt einen schwachen, nicht pyridinartigen Geruch. Durch Kochen mit Wasser oder Alkali wird es nicht angegriffen. Das letzte Wasserstoffatom des Hexachlorpicolins lässt sich durch Chlorphosphor bei Temperaturen unter 300° nicht ersetzen. Mit Jodwasserstoffsäure und etwas Eisessig im Rohr auf 200° erhitzt geht das Hexachlorpicolin oder das Gemisch von Hexa- und Pentachlorpicolin in Monochlorpicolin über. Das letztere ist ein mit Wasserdämpfen leicht flüchtiges, bei $164-165^{\circ}$ siedendes, in der Kälte zu farblosen, bei 21° schmelzenden Prismen erstarrendes Oel vom specifischen Gewicht 1.146 bei 20° . Es riecht intensiv und sehr ähnlich dem Pyridin, löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Das Monochlorpicolin reagirt alkalisch; die Salze sind krystallisirt und luftbeständig, zerfallen aber allmählich beim Kochen mit Wasser. Das Platindoppelsalz ist in Wasser schwer löslich. Durch Digeriren mit Jod und Natronlauge geht Monochlorpicolin in Chlorjodpicolin über, eine mit Wasserdämpfen leicht flüchtige, bei 111° schmelzende Base. Durch anhaltendes Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 270° wird Chlor aus dem Chlorpicolin abgespalten, aber, wie es scheint, gleichzeitig Wasserstoff addirt. Der

grösste Theil der Substanz wird unter Abspaltung von Ammoniak zersetzt. Kocht man das Gemisch von Penta- und Hexachlorpicolin mit dem doppelten Gewicht 80procentiger Schwefelsäure, bis das Oel eben gelöst ist, so hat sich, indem das in beiden Verbindungen enthaltene Trichlormethyl in die Carboxylgruppe verwandelt worden ist, Dichlorpicolinsäure, Dichloroxypicolinsäure und wenig Monochloroxypicolinsäure gebildet. Erhitzt man länger, so vermehrt sich die Menge der letzteren Säure. Dichlorpicolinsäure, $C_6H_3Cl_2O_2N$, löst sich in heissem Chloroform; aus heissem Wasser krystallisirt sie in Nadeln mit 1 Mol. aq.; Schmelzpunkt 180° . Bei 100° verflüchtigt sich schon viel von der Säure, geringe Mengen auch mit Wasserdämpfen; sie verbindet sich nicht mit verdünnten Mineralsäuren; mit Basen bildet sie krystallisirte Salze. Natriumamalgam spaltet in ammoniakalischer Lösung Ammoniak ab, in saurer nicht. Beide Male entsteht ein nicht krystallisirbarer Syrup. Mittelst Zinn und Salzsäure erhält man aus Dichlorpicolinsäure die in Wasser leicht lösliche, bei $265-270^\circ$ schmelzende Tetrahydromonochlorpicolinsäure, $C_6H_5ClO_2N$. Ihr Kupfersalz scheidet sich auf Zusatz von Kupferacetat zu einer wässrigen Lösung in blauen Prismenbündeln ab; es ist in Wasser unlöslich und zersetzt sich beim Kochen. Eisessig-Jodwasserstoff verwandelt die Dichlorpicolinsäure bei $140-150^\circ$ in Monochlorpicolinsäure. Dieselbe krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln mit 1 Mol. aq., löst sich wenig in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, ziemlich leicht auch in Aether. Mit Basen bildet sie krystallinische Salze; mit verdünnten Säuren verbindet sie sich nicht; sie schmilzt bei 168° . Wird die Dichlorpicolinsäure drei Tage mit Eisessig-Jodwasserstoff auf $155-160^\circ$ erhitzt, so entsteht α -Picolinsäure (Schmp. 136°) und Hexahydropicolinsäure. Das salzsaure Salz der ersteren krystallisirt zuerst aus einem Gemisch beider. Die zum Vergleich dargestellten drei isomeren Picolinsäuren wurden sämmtlich aus dem aus der Fabrik in Erkner stammenden Picolin erhalten. Weidel erhielt aus seinem Picolin nur zwei. Die Hexahydropicolinsäure, welche neben wenig Monochlorpicolin aus der gechlorten Säure ohne Beimengung der Picolinsäure entsteht, wenn man der Jodwasserstoffsäure etwas Phosphor zusetzt, bildet ein in Wasser leicht lösliches, mit 2 Mol. aq. in Prismen krystallisirendes Platindoppelsalz. Die durch Auskochen mit Chloroform von Dichlorpicolinsäure befreiten Oxy-säuren werden mittelst ihrer Kalksalze getrennt. Die aus dem auch in kaltem Wasser schwer löslichen Kalksalz abgeschiedene Dichlor- α -oxypicolinsäure krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln oder Prismen mit 1 Mol. aq. (Schmp. 282°). Eisessig-Jodwasserstoffsäure reducirt sie bei $200-210^\circ$ zu α -Oxypicolinsäure, aus heissem Wasser Nadeln + 1 Mol. aq. (Schmp. 267°). Die Oxypicolinsäure reducirt nicht Silberlösung, wie es die Pyridonderivate so leicht thun.

Mit Metalloxyden bildet sie gut krystallisirte, meist schwer lösliche Salze. In concentrirter Salzsäure löst sie sich, wird aber durch Wasser wieder gefällt. Die durch häufiges Umkrystallisiren ihres leichter löslichen Kalksalzes rein gewonnene Monochlor- β -oxypicolinsäure ist in Wasser auch leichter löslich als die Dichlorsäure; sie krystallisirt mit 1 Mol. aq. in dicken Nadeln (Schmp. 257°). Eisessig-Jodwasserstoff reducirt sie bei 200° zu β -Oxypicolinsäure, mit der eben genannten α -Säure isomer, Schmp. 250°, in Wasser und Alkohol leichter löslich als die isomere, wie jene in Aether unlöslich. Das krystallinische salzsaure Salz wird durch Wasser weniger leicht zersetzt. — Bemerkenswerth ist die Analogie zwischen Komensäure und der ein Sauerstoffatom weniger enthaltenden Chelidonsäure des Schöllkrautes. Diese liefert beim Kochen mit Ammoniak eine der Komenaminsäure analoge Säure (Lietzenmayer, *Dissert.*, Erlangen 1878). — Komensäure, am Rückflusskühler mit Phosphorchlorid und dann mit Wasser behandelt, liefert eine einbasische Säure $C_6H_2Cl_2O_4$; beim Erhitzen mit Phosphorchlorid auf 290° aber liefert die Komensäure Perchlormekylen C_6Cl_8 . Daneben entsteht Hexachloräthan und andere ölige Produkte. Das Perchlormekylen krystallisirt aus Alkohol in Prismen, Schmp. 39°, riecht nach Kampher, verflüchtigt sich langsam und zersetzt sich bei etwa 270°, wo es zu sieden beginnt.

Schottⁿ.

Neues Verfahren, genannt »Ausscheidung«, zur Gewinnung des Zuckers aus seinen Lösungen von Edmund v. Lippmann (*Chem. Ztg* 1883, 454). Werden verdünnte, durch Zusatz von staubförmigem Aetzkalkpulver mit Aetzkalk gesättigte Zuckerlösungen bei nicht zu hohen Temperaturen mit neuen Mengen des Pulvers vermischt, so scheidet sich sofort in der Kälte ohne jede Anwendung von Wärme der Zucker aus und zwar dem Anschein nach als dreibasischer, mit etwas überschüssigem Kalk vermischter Zuckerkalk. Eine höchstens zweimalige Fällung genügt zur vollständigen Entzuckerung der Lösung.

Gabriel.

Ueber Nitroprodukte der Mono- und Dialkylaniline von P. van Romburgh (*Rec. trav. chim.* II, 31—33). (Auszug.) Bei der Nitrirung von Dimethylanilin entsteht neben der Dinitroverbindung ein bei 127° schmelzendes Produkt (Mertens, *diese Berichte* X, 995), welches nach des Verfassers Versuchen Tetranitromonomethylanilin ist (daneben tritt Kohlensäure auf) und auch aus Monomethylanilin bereitet werden kann. Aus Mono- sowie Diäthylanilin bildet sich analog Tetranitromonoäthylanilin vom Schmelzpunkt 96° in kleinen, hellgelben, aus heissem Alkohol krystallisirbaren Täfelchen. Diese Tetranitrokörper geben mit dünner Sodalösung Pikrinsäure; die Stellung der vierten Nitrogruppe ist noch nicht ermittelt.

Ein vom Verfasser bereitetes Dinitrodiäthylanilin (Schmp. 80°), aus Alkohol in orangegelben Nadeln anschliessend, zerfällt durch siedendes Alkali in Diäthylamin und α -Dinitrophenol vom Schmelzpunkt 114° (1. 2. 4).

Gabriel.

Ueber die Phenylester der phosphorigen Säure von Ernst Noack (*Ann.* 218, 85—113). Um einen Beitrag zur Erkenntniss der Constitution der phosphorigen Säure zu liefern, hat Verfasser die Phenyläther der Säure untersucht. Auf Zusatz von 1 Molekül Phenol zu etwas mehr als 1 Molekül Phosphortrichlorid entsteht das Monophenylphosphorigsäurechlorid, $C_6H_5OPCl_2$, welches, durch wiederholtes Fraktioniren gereinigt, eine bei 216° siedende, an der Luft rauchende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1.348 bei 18° ist, die bei der Destillation sich theilweise in Phosphorchlorür und Diphenylphosphorigsäurechlorid, bezw. in Triphenylphosphorigsäureäther zersetzt. Durch Wasser wird es sehr energisch zerlegt. Das Diphenylphosphorigsäurechlorid, $(C_6H_5O)_2PCl$, wurde durch Fraktioniren der bei der Destillation der vorhergehenden Substanz durch Zersetzung entstandenen höher siedenden Antheile im luftverdünnten Raum isolirt und ist eine bei ca. 295° (731 mm Bar.) siedende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1.221 bei 18°, welche nicht so stark raucht und durch Wasser nicht mit so grosser Heftigkeit zersetzt wird wie der Monophenylkörper. Bei der Zersetzung durch Wasser erhält man aus beiden zunächst unter Salzsäureentwicklung die Monophenyl-, bezw. die diphenylphosphorige Säure als farblose Flüssigkeiten, ein geringer Ueberschuss von Wasser zerlegt jedoch beide Aether in Phenol und in phosphorige Säure, welche zusammen zu krystallisiren vermögen. Der Triphenylphosphorigsäureäther, $(C_6H_5O)_3P$, durch Eintropfenlassen von Phosphortrichlorid in etwas mehr als 3 Moleküle Phenol und Erhitzen des Rohprodukts auf 250° im Kohlensäurestrom (zur Entfernung der Salzsäure) dargestellt und durch Destillation im luftverdünnten Raume gereinigt, ist eine oberhalb 360° siedende, farb- und geruchlose, stark lichtbrechende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1.184 bei 18°, unlöslich in Wasser, dadurch aber in Phenol und phosphorige Säure sich zersetzend. Durch trockenen Sauerstoff wird der Aether nicht zu Triphenylphosphat oxydirt, wie man es nach dem Verhalten des Triäthylphosphits hätte erwarten sollen, ebenso waren Versuche, den Aether durch Erhitzen mit Zinkstaub und mit Natrium zu Triphenylphosphin oder einer Phosphinylverbindung zu reduciren, ohne Erfolg. Mit Brom vereinigt sich der Aether in heftiger Reaktion zu einer in kleinen, gelbrothen Tafeln krystallisirenden, an der Luft unter starkem Rauchen sofort zu einem Oel zerfliessenden Substanz $(C_6H_5O)_3PBr_2$, welche mit Wasser sofort zu Triphenylphosphat und Bromwasserstoff sich zersetzt.

Pinner.

Ueber Verbindungen von Phenolen mit Amidobasen von R. S. Dale und Schorlemmer (*Ann.* 217, 287). Verfasser haben gefunden, dass Rosanilin mit Aurin in weingeistiger Lösung erhitzt eine Verbindung liefert, welche, Rosanilinaurin genannt, in Weingeist leichter löslich ist als ihre beiden Bestandtheile und Seide rein fuchsroth färbt. In derselben Weise scheinen sich überhaupt Aminbasen mit Phenolen zu vereinigen. So liefert Anilin mit Phenol zum Kochen erhitzt eine aus Weingeist in glänzenden Tafeln krystallisirende, bei 29.5° schmelzende, bei 184.5° siedende Verbindung, die einen dem Phenol ähnlichen, aber viel schwächeren Geruch besitzt und die Haut nicht angreift.

Pinner.

Ueber einige Phenolderivate von L. Henry (*Compt. rend.* 96, 1233). Durch Erwärmen von Aethylenchlorobromid mit Phenolkalium auf dem Wasserbad hat Verfasser Chloräthylphenoläther, $C_6H_5OC_2H_4Cl$, dargestellt. Von der geringen Menge zugleich entstandenen Aethyldiphenoläthers durch Destillation befreit bildet die Verbindung verlängerte hexagonale Blättchen des klinorhombischen Systems von angenehmem, phenolähnlichen Geruch und scharfen Geschmack, schmilzt bei 25°, kocht unzersetzt bei 221° (754 mm Bar.) und ist nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich. Der Aethyldiphenoläther, $(C_6H_5O)_2C_2H_5$, welcher neben der vorhergehenden Verbindung entsteht, ist leichter aus dem von Weddige beschriebenen Bromäthylphenoläther zu erhalten und ist eine klare, ätherisch riechende, unzersetzt bei 230° siedende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1.018 bei 11°. Hat man zu seiner Darstellung den Bromäthylphenoläther verwendet, so bildet sich als Nebenprodukt anscheinend Phenyläthyläther, $C_6H_5OCH:CH_2$, eine bei 170° siedende Flüssigkeit, welche leicht Brom aufzunehmen vermag.

Monobromallylbromid, $CH_2Br.CBr.CH_2$ (Siedep. 142°) reagirt leicht auf Phenolkalium und liefert Bromallylphenoläther, eine farblose, schwach phenolartig riechende, bitter und scharf schmeckende, unter geringer Zersetzung bei 240° siedende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1.4028 bei 11°, die mit weingeistiger Kalilauge Phenylpropargyläther, $C_6H_5OC_3H_3$, liefert. Letzterer ist eine farblose, allmählich braun werdende, propargylähnlich riechende, süß und scharf schmeckende, nicht constant oberhalb 200° siedende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1.246 bei 6°.

Pinner.

Ueber einige Derivate von Diphenylketonoxyd von A. G. Perkin (*Chem. Soc.* 1883, I, 187). Bei schnellem Erhitzen von Salicylsäure und Essigsäureanhydrid bildet sich neben Diphenylketonoxyd (*diese Berichte* XVI, 339) ein Körper von der Formel $C_{14}H_8O_3$, der jenem durch kalten Alkohol entzogen wird. Er löst sich im reinen

Zustand auch in heissem Alkohol nur wenig, schmilzt bei 192° und destillirt zum Theil unzersetzt. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge wird er in eine Säure, $C_{14}H_8O_4$, umgewandelt, die bei 275° schmilzt und in glänzenden Nadeln sublimirt. Die Struktur beider Körper ist vorläufig noch dunkel. Beim Eintragen von Diphenylenketonoxyd in rauchende Salpetersäure oder ein Gemisch von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure bildet sich Dinitrodiphenylenketonoxyd, $C_{13}H_6(NO_2)_2O_2$. Dasselbe ist auch in heissem Alkohol schwer löslich, leichter in Naphta und fällt beim Erkalten in feinen, bei 262° schmelzenden Nadeln. Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure entsteht Diamidodiphenylenoxyd, welches aus Naphta in orangerothen Nadelchen, aus verdünntem Alkohol in rubinrothen prismatischen Nadeln krystallisirt. Die Base verbindet sich mit einem und mit zwei Molekülen Salzsäure; beide Salze liefern mit Platinchlorid krystallisirte Doppelsalze. Wird Diphenylenketonoxyd in Nordhäuser Schwefelsäure eingetragen und die Lösung so lange erhitzt, bis auf Zusatz von Wasser kein Niederschlag fällt, so hat sich die Disulfosäure gebildet, deren Baryumsalz aus heissem Wasser beim Erkalten mit 1 Molekül aq. krystallisirt. Die freie Säure krystallisirt, ist aber in Wasser sehr leicht löslich. Dibromdiphenylenketonoxyd entsteht, wenn das Ketonoxyd bei gewöhnlicher Temperatur oder im Rohr bei höherer Temperatur mit Brom behandelt wird. Es krystallisirt aus Alkohol in langen Nadeln vom Schmp. 210° . Schotten.

Zur Kenntniss des Amarins und Furfurins von R. Bahrmann (*Journ. pr. Chem.* N. F. 27, 295—320). Amarin, nach den Angaben von Bertagnini (*Ann. Chem.* 88, 127) dargestellt, Schmp. 113° , addirt in absolut ätherischer Lösung 1 Molekül Acetylchlorid. Die Verbindung ist eine sehr lockere und nur in ganz trockenem Zustande lässt sie sich einige Zeit aufbewahren. Mit Alkohol, zumal in der Wärme, behandelt, liefert sie Diacetylamarin. Dasselbe löst sich nur in grossen Mengen kochenden Alkohols und fällt daraus beim Erkalten in farblosen, bei 268° schmelzenden Nadeln. Es ist unlöslich in Wasser, Aether, Benzol und Chloroform. Gegen Säuren und Alkalien ist es indifferent. Beim Reiben wird es sehr leicht elektrisch. Benzoylchlorid addirt sich in absolutem Aether ebenso zu Amarin, wie Acetylchlorid; in absolutem Alkohol entsteht eine krystallisirte Verbindung von Benzoësäureäthylester mit einem um 2 Wasserstoffatome ärmeren Amarin, deren Struktur noch unbekannt ist. Chlorkohlensäureester vereinigt sich mit Amarin in ätherischer Lösung zu Dicarboxäthylamarin. Dasselbe löst sich leicht in kochendem Alkohol, fällt aber beim Erkalten wieder aus und ist so von dem gleichzeitig sich bildenden salzsauren Amarin zu trennen. In Wasser ist es unlöslich, in Aether fast unlöslich. Durch mehrtägliches Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 100° wird eine

Oxäthylgruppe durch Aethylamid ersetzt, $C_{21}H_{18} \left\{ \begin{array}{l} CON(C_2H_5)H \\ COOC_2H_5 \end{array} \right\} N_2$.

Dieser Körper löst sich sehr leicht in Alkohol und krystallisirt bei fast vollständigem Verdunsten des Lösungsmittels in feinen Nadeln. Mit Salzsäure, Schwefelsäure und mit Platinchlorid liefert er gut krystallisirte, in heissem Wasser leicht, in kaltem schwerer lösliche Salze. Beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr spaltet er unter Bildung neuer, nicht näher untersuchter Körper Aethylamin ab. Dem Amarin giebt der Verfasser die von Claus (*diese Berichte* XV, 2326) aufgestellte Formel, indem er annimmt, dass sich das Acetylchlorid zunächst an das alleinstehende Stickstoffatom anlagert und dass bei Bildung des Diacetylamarins das Chlor mit dem benachbarten, an Kohlenstoff hängenden Wasserstoffatom als Salzsäure austritt, während eine zweite Acetylgruppe den Imidwasserstoff des anderen Stickstoffs ersetzt. Das Furfurin, nach der Angabe von Fownes (*Ann. Chem.* 54, 52) durch Kochen von Furfuramid mit verdünnter Kalilauge dargestellt, Schmp. 116°, addirt in ätherischer Lösung wahrscheinlich auch erst Acetylchlorid, wie das Amarin. Bei längerem Stehen der Lösung, welche bald salzsaures Furfurin abscheidet, bildet sich das schon von Schiff (*diese Berichte* X, 1188) dargestellte Acetylfurfurin. Benzoylchlorid scheint in erster Phase ebenso zu wirken. Wird dann das Reaktionsprodukt mit Alkohol gekocht, so bildet sich ein in Wasser, Alkohol und Aether unlöslicher, in kochendem Chloroform und Eisessig löslicher, krystallisirter Körper, dem der Verfasser die Formel $C_{15}H_{11} \left\{ \begin{array}{l} C_6H_5CO \\ OC_2H_5 \end{array} \right\} O_3N_2$ giebt. Allerdings stimmen die Analysen nicht genau. Ein bei der Einwirkung des Benzoylchlorid auf alkoholische Furfurinlösung entstehender krystallisirter Körper soll später näher untersucht werden. Chlorkohlensäureäther verwandelt Furfurin in ätherischer Lösung in Carboxäthylfurfurin, $C_{15}H_{11}(COOC_2H_5)O_3N_2$. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in Prismen vom Schmp. 124°. Das Furfurin zeigt also in seinem chemischen Verhalten grosse Aehnlichkeit mit dem Amarin.

Schotten.

Ueber eine quaternäre, vom Oxychinolin sich ableitende Base von Ad. Wurtz (*Compt. rend.* 96, 1269). Verfasser hat aus Nitrophenol, Amidophenol, Glycerin und Schwefelsäure Orthoxychinolin, welches bei 75° schmelzende Nadeln bildet, dargestellt und durch zehntägiges Erhitzen mit Aethylenchlorhydrin im Wasserbad in Oxäthylxyloxychinolinchlorid, $C_9H_6(OH)N \cdot C_2H_4(OH)Cl$, übergeführt. Die Reaktionsmasse wurde durch Destillation im Vacuum vom überschüssigen Chlorhydrin befreit, der Rückstand in absolutem Alkohol gelöst, mit Aether die Salze gefällt, diese in Wasser wieder gelöst, mit Platinchlorid gefällt, das Chlorplatinat, welches aus Oxychinolinsalz und dem der quaternären Base besteht, mit Schwefelwasser-

stoff zersetzt, und, um das Oxychinolin zu entfernen, die Lösung der Chlorhydrate mit Silberoxyd versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Die zurückbleibende, stark alkalisch reagirende wässerige Lösung wurde wieder durch Salzsäure und Platinchlorid in das Chlorplatinat übergeführt. Letzteres, $(C_{11}H_{12}NO_2Cl)_2PtCl_4$, ist ein in Wasser sehr wenig lösliches Krystallpulver. Das daraus durch Zersetzen mit Schwefelwasserstoff erhaltene Chlorhydrat bildet kleine gelbe wasserfreie Krystalle und liefert, in wässriger Lösung mit Silberoxyd behandelt, eine stark alkalische rothe Flüssigkeit. Das gelbe Goldsalz der Base zersetzt sich rasch unter Braunfärbung.

Plüner.

Ueber das Cyanin aus Chinolin von S. Hoogewerff und W. A. van Dorp (*Rec. trav. chim.* II, 28—30). Chinolin (aus Chinabasen) giebt um so schwieriger den krystallisirten Farbstoff (Cyanin), je reiner es ist: aus der reinen Base entsteht eine alkohol-lösliche violette, nicht blaue Substanz. Gereinigtes Leukolin liefert je nach dem Ursprung blaue bis violette Farbstoffe. Synthetisches Chinolin (Skraup) giebt kein Cyanin, sondern einen fuchsinähnlichen Farbstoff, wenn man aber das synthetische Chinolin mit $\frac{1}{20}$ Theil Lepidin (aus Chinabasen) versetzt hat, resultirt ein Harz, welches eine blaue alkoholische Lösung giebt; ähnlich verhält sich ein Gemisch von Leukolin mit $\frac{1}{10}$ Theil Lepidin. Eine Mischung von Chinolin (aus Chinabasen) mit $\frac{1}{10}$ Theil Lepidin liefert einen stark blaustichigen Farbstoff. Hiernach scheint die Cyaninbildung von der Gegenwart des Lepidins im Chinolin bedingt zu sein. (Vergl. *diese Berichte* XVI, 425.)

Gabriel.

Ueber das Lepidin von S. Hoogewerff und W. A. van Dorp (*Rec. trav. chim.* II, 1—27). Ueber einige bereits früher (*diese Berichte* XIII und XIV) publicirte Untersuchungen machen Verfasser ausführlichere Angaben, aus denen Folgendes nachzutragen ist. Zur Lepidindarstellung empfiehlt es sich, 3 Theile Cinchonin mit 10 Theilen Bleioxyd (vergl. Behr und van Dorp, *diese Berichte* VI, 753) aus einer Eisenretorte zu destilliren, aus dem neben Ammoniumcarbonat und brennbaren Gasen resultirenden Oel die Fraktion 230—300° abzuscheiden und daraus das Lepidin als saures Sulfat zu isoliren. Es ergab 1 kg Cinchonin, 35 g reines Lepidin, welches bei 261—263° (Quecksilberfaden gänzlich in Dampf) siedet, unter 0° erstarrt, sich im diffusen Licht kaum merklich färbt, und anscheinend ein Hydrat mit $2H_2O$ bildet (*diese Berichte* XVI, 425). Das Platinsalz verliert seine 2 Moleküle Krystallwasser bei 100—110°, das saure Sulfat hat die Formel $C_{10}H_9N \cdot H_2SO_4$, das Pikrat, $C_{10}H_9N \cdot C_6H_3N_3O_7$, kleine, gelbe Nadeln, beim Vermischen der entsprechenden alkoholischen warmen Lösungen entstehend, schmilzt bei 207—208°, das Tartrat, $C_{10}H_9N \cdot C_4H_6O_6 + H_2O$, analog dem vorigen Salz bereitet, verharzt

auf dem Wasserbad. Mit 30 g Kaliumbichromat, 45 g Schwefelsäure und 135 g Wasser erhitzt, bildet Lepidin Cinchoninsäure, welche Weidel aus Cincholepidin erhielt: Lepidin und Cincholepidin sind identisch. Durch gelindes Erwärmen der Säurelösung mit Kupferacetat entsteht Kupfercinchoninat, $(C_{10}H_8NO_2)_2Cu$. — Bei Oxydation des Lepidins zu Methylechinolinsäure (man nimmt vortheilhaft 7.5 g Permanganat auf 1 g Base) gehen 22 pCt. des Kohlenstoffs in Kohlensäure, 4.6 pCt. des Stickstoffs in Ammoniak und 7.2 pCt. des Kohlenstoffs in Oxalsäure über; die Methylechinolinsäure lässt sich durch das Bleisalz reinigen und die gleichzeitig entstandene Pyridintricarbonsäure als Kalksalz abscheiden; jene Säure löst sich in 108.6 Theile Wasser von 10°. Bei Oxydation der Methylechinolinsäure (vortheilhaft mit der 2.8fachen Menge Kaliumpermanganat) werden 9.3 pCt. des Stickstoffs der Base in Ammoniak verwandelt; die dabei entstehende Pyridintricarbonsäure (Cinchomeronsäure) bräunt sich bei 190—200°, schmilzt bei 240—245° und wird von 104 Theilen Wasser von 8.5° gelöst. Methylpyridincarbonsäure (Schmp. 211—212°) durch Erhitzen von Methylechinolinsäure entstehend, ist leicht in warmem Alkohol und Wasser, fast gar nicht in Aether und Benzol löslich, bildet ein flockiges, bald krystallinisch werdendes Kupfersalz, und ein nadeliges Silbersalz, welches sich bei 180° zu zersetzen beginnt; man führt die Säure mit der etwa 4fachen Menge Kaliumpermanganat in Cinchomeronsäure über, wobei etwa 3 pCt. des Stickstoffs als Ammoniak auftreten; das Kupfersalz der letzteren enthält 3.5 Moleküle Wasser, von denen 3 bei 100—103° entweichen.

Gabriel.

Untersuchungen über das ätherische Oel der Angelicawurzel von L. Naudin (*Compt. rend.* 90, 1152). Vor Kurzem hat Verf. mitgetheilt, dass der Hauptbestandtheil des aus den Saamen von *Angelica Archangelica* durch Destillation mit Wasserdampf erhaltenen ätherischen Oels ein sehr leicht veränderliches, bei 175° siedendes Terpen (Terebangelen) sei. Verf. hat jetzt aus der Angelicawurzel das ätherische Oel in gleicher Weise gewonnen. Dasselbe siedet zur Hälfte von 163—167°, zu 25 pCt. zwischen 167° und 330°, während der Rest schwer destillirbar ist. Bei wiederholter Destillation steigt der Siedepunkt stets, so dass schon bei dieser Temperatur eine Polymerisation einzutreten scheint. Es wurde daher das Rohöl durch Fraktionirung im Vacuum gereinigt. Dabei erhält man schon bei der ersten Destillation zu 75 pCt. ein Oel, welches farblos ist, am Licht sich nicht verändert, schwach pfefferartigen Geruch besitzt, bei 166° kocht, die Dichte 0.870 bei 0° besitzt und in 200 mm dicker Schicht die Polarisationsebene um 5° 39' nach rechts dreht. Durch anhaltendes Erhitzen auf 100° wird es kaum verändert, durch Erhitzen auf 160° verliert es in wenigen Stunden seine Leichtflüssigkeit. Mit Salzsäure liefert es

nur ein flüssiges Monochlorhydrat. Verfasser bezeichnet dieses Oel als β -Terebaugenon.

Pinner.

Zur Kenntniss des Theobromins von Ernst Schmidt und Heinrich Pressler (*Ann.* 217, 287—306). Verfasser haben das Theobromin durch Auskochen von entölter Cacao, welche mit ihrem halbem Gewicht Calciumhydrat versetzt war, mit 80 procentigen Weingeist, wobei schon beim Erkalten des Filtrats ein Theil der Base auskrystallirt, dargestellt. Die Base bildet ein wasserfreies Krystallpulver, sublimirt bei ca. 290° ohne zu schmelzen und ohne merkliche Zersetzung und verbindet sich mit Säuren zu gut krystallisirenden, sauer reagirenden, schon durch Wasser und Alkohol, ebenso beim Erwärmen sich zersetzenden Salzen. Das Bromhydrat, $C_7H_8N_4O_2 \cdot HBr + H_2O$, bildet farblose, durchsichtige Tafeln, das Chlorhydrat, $C_7H_8N_4O_2 \cdot HCl + H_2O$, farblose Nadeln, die bei 100° ihr Wasser und die Salzsäure vollständig verlieren; das Platindoppelsalz, $(C_7H_8N_4O_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$, krystallisirt bald mit $4H_2O$, bald mit $5H_2O$ in orangegelben, durchsichtigen Nadeln, das Golddoppelsalz, $C_7H_8N_4O_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$, in gelben wasserfreien Nadelbüscheln. Das Sulfat, aus der schwefelsauren Lösung der Base mit Alkohol gefällt, konnte nicht von constanter Zusammensetzung erhalten werden, das Acetat, $C_7H_8N_4O_2 \cdot C_2H_4O_2$, scheidet sich aus der Lösung der Base in heisser Essigsäure beim Erkalten aus und dunstet schon beim Liegen an der Luft allmählich sämmtliche Essigsäure ab. — Jodmethyl vereinigt sich mit Theobromin selbst bei 160° nicht, fügt man jedoch Kaliumhydrat zu, so bildet sich schon bei gewöhnlicher Temperatur Caffeïn. — Salzsäure wirkt auf Theobromin erst bei 240° ein und erzeugt daraus Ammoniak, Methylamin, Sarkosin, Kohlensäure und Ameisensäure. — Baryhydrat erzeugt aus dem Theobromin anscheinend zunächst das dem Caffeïdin homologe Theobromidin, dieses konnte jedoch nicht mit Sicherheit constatirt werden. Schliesslich entstehen bei dieser Reaktion dieselben Produkte wie bei der Einwirkung von Salzsäure. Mit Brom liefert die Base das von E. Fischer beschriebene Bromtheobromin. Durch anhaltendes Kochen mit starker Salpetersäure wird sie in Methylparabansäure, Methylamin und Kohlensäure zerlegt. Ammoniak entsteht hierbei nicht, ebensowenig wie beim Kochen von Caffeïn mit Salpetersäure, während nach den Angaben von Maly und Hinteregger bei der Oxydation des Caffeïns mit Chromsäure neben Dimethylparabansäure, Kohlensäure und Methylamin auch Ammoniak entsteht.

Pinner.

Ueber das Vorkommen von Caffeïn im Cacao von Ernst Schmidt (*Ann.* 207, 306). Bei der Darstellung des Theobromins aus Cacao hat Verfasser in den letzten Mutterlängen Caffeïn aufge-

funden, welches durch Lösen in kaltem Benzol vom Theobromin befreit und durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt werden kann.

Pinner.

Ueber Einwirkung von Salzsäure auf Xanthin von E. Schmidt (*Ann.* 217, 308). Wie Caffein und Theobromin wird auch das Xanthin beim Erhitzen mit Salzsäure auf 200° zersetzt, nur entsteht natürlich kein Methylamin, sondern nur Ammoniak, daneben Kohlensäure, Ameisensäure und Glycocoll.

Pinner.

Studien über das officinelle Veratrin von Emil Bosetti (*Arch. Pharm.* 1883, 82—106). Aus dem Resumé des Verfassers über seine ausführlich mitgetheilte Arbeit sei folgendes hervorgehoben: 1) Das reine, officinelle Veratrin ist ein inniges, äusserlich amorphes Gemisch zweier anscheinend isomerer Alkaloide der Formel $C_{32}H_{49}NO_9$, von denen das eine krystallisirbar und in Wasser so gut wie unlöslich (1:826 bei 15°) — krystallisirtes Veratrin — das andere nicht krystallisirbar, aber in Wasser löslich (1:33 bei 15°) ist Veratridin. Bereits relative kleine Mengen des ersteren (Schmp. 205°) machen das letztere Alkaloid wasserunlöslich, und umgekehrt hindern bereits geringe Mengen des letzteren die Krystallisation des ersteren. 2) Durch alkoholisches Baryhydrat zerfällt: a) krystallisirtes Veratrin (Ceradin von Wright und Luff, *diese Berichte* XI, 1267) in Angelicasäure und in amorphes Ceridin, $C_{27}H_{45}NO_9$, (ein gelblich weisses, nicht zum Niesen und Husten reizendes Pulver, von alkalischer Reaction, süsslichem Geschmack und dem Siedepunkt 182—185°; löslich in Wasser, Chloroform, Amylalkohol, weniger in Aether, schwerer in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Petroleumäther) nach der Gleichung: $C_{32}H_{49}NO_9 + 2H_2O = C_5H_8O_2 + C_{27}H_{45}NO_9$. b) Veratridin (wasserlösliches Veratrin von Weigelin, Schmidt und Köppen, *diese Berichte* IX, 1115; vielleicht auch identisch mit dem Veratrin von Wright und Luff) in Veratrumssäure (Schmp. 178.5°) und eine amorphe Base, Veratroin, $C_{55}H_{92}N_2O_{16}$, (Schmp. 143—148°, zum Niesen und Husten reizendes, gelblich weisses Pulver, in Wasser schwer, in den anderen üblichen Lösungsmitteln leicht löslich) nach der Gleichung:



Mit Wasser kurze Zeit erhitzt oder längere Zeit damit in Berührung geht das Veratridin in veratrumssaures Veratroin, $C_{55}H_{92}N_2O_{16}$. $C_9H_{10}O_4 + 2H_2O$, vom Schmelzpunkt 165—170° über, welches durch verdünnte Säuren in Veratroin und Veratrumssäure zerlegt wird. 3) Schmidt und Köppen's amorphes Veratrin ist ein Gemisch von krystallisirbarem Veratrin und Veratridin in einem anderen Verhältniss als im officinellen Präparate.

Gabriel.

Ueber das Laserpitin von Richard Kütz (Arch. Pharm. 21, 161—175). Laserpitin (nach A. Feldmann, Ann. Chem. 135, 236 durch die Formel $C_{24}H_{36}O_7$ ausgedrückt) wurde aus der weissen Enzianwurzel (*Laserpitium latifolium*) durch Extraktion mit Petroleumäther in monoklinen, bei 118° schmelzenden Krystallen (∞P mit $0P$, $P\infty$ und $\infty P\infty$) gewonnen, welche nicht von verdünnten Aetzalkalien und Säuren, leicht von Chloroform, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff, weniger leicht von kaltem Alkohol gelöst werden und die Zusammensetzung $C_{15}H_{22}O_4$ besitzen. Das Acetat, $C_{15}H_{22}O_4 \cdot C_2H_4O_2$, bildet seidenglänzende Nadeln oder grosse säulenförmige Krystalle; das Acetyllaserpitin, $C_{15}H_{21}(C_2H_3O)O_4$, mit Acetanhydrid und Natriumacetat bereitet, krystallisirt in farblosen, bei 113° schmelzenden Nadeln, welche sich nicht in Wasser, wohl aber in Eisessig, Alkohol Aether und Chloroform lösen. Löst man Laserpitin unter sorgfältiger Kühlung in rauchender Salpetersäure, und giesst dann Wasser ein, so resultirt eine weisse, amorphe, geruch- und geschmacklose Masse, welche in Petroläther und Wasser unlöslich, von Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig gelöst wird, bei 100° sintert, bei 115° völlig schmilzt, und nach der Formel $C_{15}H_{20}(NO_2)O_4 + H_2O$ zusammengesetzt seinem Verhalten nach ein Salpetersäureäther zu sein scheint. In Chloroform gelöst mit Brom versetzt giebt Laserpitin eine allmählig zu rosettenartig gruppirten Nadeln erstarrende Masse (Löslichkeit wie bei der vorangehenden Verbindung) vom Schmelzpunkt 60° , welche wahrscheinlich ein Gemisch, vielleicht von $C_{15}H_{20}Br_2O_4$ und $C_{15}H_9Br_3O_4$ ist. Mit Zinkstaub oder besser mit Natronkalk destillirt scheint das Laserpitin Aceton zu liefern; durch Kochen mit concentrirter Salzsäure (2 Stunden) in alkoholischer Lösung wird es in Methylcrotonsäure und Laserol verwandelt, mit Schwefelsäure liefert es Angelikasäure, mit verdünnter Salpetersäure hauptsächlich Kohlensäure und Oxalsäure, mit Kalilauge Angelikasäure und ein Harz (gewiss Laserol), mit festem Kalihydrat dagegen Methylcrotonsäure. Laserol (nach Feldmann $C_{14}H_{22}O_4$) konnte nur als braune Harzmasse von wechselnder Consistenz erhalten werden; zwei Analysen desselben führten zur Formel $C_{20}H_{30}O_5$, so dass es aus Laserpitin wie folgt entstanden sein könnte:



Gabriel.

Ueber das Colocynthin von Gustav Henke (Arch. Pharm. 21, 200—205). Der alkoholische Extrakt aus 5 kg von den Kernen befreiten Koloquinten (*Citrullus Colocynthis*) wird verdunstet und der Rückstand mit Wasser erschöpft, filtrirt, das Filtrat mit Gerbsäure gefüllt, die Fällung abfiltrirt, mit Bleicarbonat auf dem Wasserbad eingetrocknet und mit Alkohol behandelt, welcher das Colocynthin

(30 g) aufnimmt: es bildet eine spröde, colophoniumartige Masse, welche neutral gegen Lakmus sich in 20 Theilen kalten oder 16 Theile warmen Wassers, sehr leicht in Weingeist, schwerer in absolutem Alkohol, nicht in Chloroform, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Petroläther löst. Das Verhalten der Substanz gegen verschiedene Agentien siehe im Original.

Gabriel.

Cinchocerotin von A. Helms (*Arch. Pharm.* 21, 279—283). Mit Kalkmilch getrocknete, flache südamerikanische Calisayariinde wurde mit Alkohol ausgekocht und abgekühlt; aus der Lösung schied sich eine braune Masse ab, welche neben einer in Alkohol schwerlöslichen, weissgelben, noch zu untersuchenden Substanz das in Alkohol leichtlösliche Cinchocerotin enthält: selbiges bildet krystallinische, weisse, leichte Schuppen, schmilzt bei 130°, wird auch von Aether und Chloroform, nicht von Wasser, Salzsäure, verdünnter Schwefelsäure und Eisessig gelöst, besitzt die Zusammensetzung $(C_{27}H_{43}O_2)_x$, giebt mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure oxydirt flüchtige Fettsäuren (Essig- und Buttersäure wurden nachgewiesen) und Cinchocerotinsäure, $C_{10}H_{22}O_2$, in kleinen, bei 72° schmelzenden, Krystallwarzen, deren Kalksalz 10.76 pCt. Calcium enthielt. Das Cinchocerotin gehört anscheinend in die Nähe von Betulin und Cerin.

Gabriel.

Zur Kenntniss der Agariciensäure von E. Jahns (*Arch. Pharm.* 21, 260—271). Dem Lärchenschwamm werden durch Extraktion mit Alkohol folgende Stoffe entzogen: 1) 3—5 pCt. eines anscheinend alkoholartigen, in Nadeln krystallisirenden, bei 271—272° schmelzenden, sublimirbaren Körpers, welcher einen Theil des weissen, in Chloroform unlöslichen Harzes von Masing (1875) ausmacht. 2) 3—4 pCt. eines amorphen, weissen, gallertartig sich abscheidenden Substanz (Masing's weisses chloroformlösliches Harz). 3) 25—30 pCt. »Lärchenschwammharz« oder »rothes Harz«, von saurem Charakter, bitter, in Alkohol und Aether leichtlöslich (vergl. die einschlägliche Literatur). 4) 16—18 pCt. der zweibasischen, dreiatomigen Agariciensäure, $C_{16}H_{30}O_5 + H_2O$, vom Schmp. 138—139°, welche vierseitige, silberglänzende Blättchen oder flache Prismen bildet, bei 15° von 126 Theilen 90 procentigen Alkohols gelöst, von warmem Alkohol, Eisessig und Terpentinöl leicht, weniger von Aether, spurenweise von Chloroform, Benzol und kaltem Wasser aufgenommen wird. Sie ist identisch mit der Agariciensäure Fleury's (*diese Berichte* III, 37), dem Laricin von Martins (1845), im wesentlichen auch mit Schoonbrodt's Agaricin (1863), wohl auch mit dem Pseudowachs von Trommsdorff und bildet einen Theil von Masing's weissen, chloroformunlöslichem Harz. Bei 100° verliert die Säure 1, bei 130°

1.5 Moleküle Wasser, und bildet zwei Silbersalze von der Formel $C_{16}H_{28}O_5 \cdot Ag_2$ resp. $C_{16}H_{28}O_4 \cdot Ag_2$ (gelatinös resp. undeutlich krystallinisch). Das Kaliumsalz, $C_{16}H_{28}O_5 K_2$, ist amorph und hygroskopisch, das Natriumsalz erhärtet allmählich zu einer Krystallmasse, das saure Ammoniumsalz, $C_{16}H_{29}O_5 \cdot NH_4$, stellt schwerlösliche, vierseitige Tafeln dar, das neutrale saure und anhydrische Baryumsalz sind amorph. Durch Einwirkung rauchender Salpetersäure entsteht Bernsteinsäure und flüchtige Fettsäuren, wie es scheint, vorwiegend Buttersäure.

Gabriel.

Ueber Carvol von A. Beyer (*Arch. Pharm.* 21, 283—288). Schwefelwasserstoffcarvol, $C_{10}H_{14}O \cdot H_2S$, zeigt, je nachdem man es aus Kümmelöl, oder aus Dillöl oder aus Krauseminzöl bereitet hat, in 10procentiger Chloroformlösung die Ablenkung $(\alpha)_D = +5.53$ resp. $+5.44$, resp. -5.55 ; alle drei Carvolverbindungen schmelzen bei 187° ; erstere stimmt mit letzterer krystallographisch überein (monosymmetrisch; $a : b : c = 0.9654 : 1 : 1.0530$ resp. $= 0.9654 : 1 : 1.0423$; $\beta = 85^\circ.1$ resp. $= 85^\circ.3$). Die aus den Schwefelwasserstoffverbindungen mittelst alkoholischen Kalis wieder abgeschiedenen Carvole sieden bei 224° resp. 224° resp. $223-224^\circ$, zeigen bei 20° die Dichte 0.9598 resp. 0.959 resp. 0.9593 , und bei 2° die Drehung $(\alpha)_D = +62.07$ resp. $+62.32$ resp. -62.46 .

Das Krauseminzöl (und analog sein Derivat) dreht also gleich stark wie die beiden andern Carvole aber nach entgegengesetzter Richtung; mit Metaphosphorsäure giebt es ein mit dem aus den Rechts-carvolen dargestellten, identisches Carvatrol. Von dem Krauseminzöl wurde als Nebenprodukt ein zwischen $168-171^\circ$ siedenden Kohlenwasserstoff, anscheinend ein Terpen, gewonnen.

Gabriel.

Ueber Minjak-Lagam von Georg Haussner (*Arch. Pharm.* 21, 241—256). Aus Minjak-Lagam-Balsam (von Padang auf Sumatra) wird durch Destillation mit Wasserdampf ein ätherisches Oel gewonnen, welches bei $249-251^\circ$ überdestillirt, die Dichte 0.923 bei 15° aufweist, die Polarisationssebene um 9.9° nach links dreht und der Analyse und Dampfdichte (gef. 8.7 statt 9.4) zufolge die Formel $C_{20}H_{32}$ besitzt. Mit Salzsäuregas bildet es die Verbindung $C_{20}H_{32} \cdot 4HCl$, lange, glänzend weisse Nadeln vom Schmp. 114° , die sich in Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff lösen. — Das nach Abtreibung des ätherischen Oels verbleibende, gelbe Harz wurde durch wiederholtes Lösen in alkoholischer Kalilauge, Abfiltriren vom Ungelösten (A), und Wiederausfällen mit Säure möglichst gereinigt, war aber nicht krystallinisch zu erhalten; auch die daraus bereiteten Salze des Kupfers, Bleis, Zinks, Baryums waren amorph; ersteres erwies sich nach der Formel $C_7H_{12}O_3Cu$ zusammengesetzt. — Der Rück-

stand *A* gab bei der Kalischmelze neben aromatischen Dämpfen Butter-, Ameisen- und Essigsäure. — Hiernach zeigt der vorliegende Balsam gewisse Uebereinstimmung und Analogien mit dem Gurjun- und Copaivabalsam (vergl. Flückiger, *diese Berichte* XI, 345, Werner, *Chem. Centralbl.* 1863, 202).

Gabriel.

Physiologische Chemie.

Chemisch-mikroskopische Untersuchungen über den Zelleninhalt gewisser Pflanzen von A. B. Griffiths (*Chem. soc.* 1883, I, 195.) Verfasser hat gefunden, dass Pflanzen aus einem Boden, dem ein lösliches Eisensalz zugesetzt ist, erhebliche Mengen von Eisen aufsaugen, so dass die Asche der Stengel und Blätter 3.5 respective 12 pCt. Eisenoxyd enthalten kann, während die unter denselben Bedingungen, nur ohne Eisenzusatz, aufgewachsene Pflanze nur 1.5 respective 8.3 pCt. Eisenoxyd enthält. Auch entwickelt sich die Pflanze aus eisenreichem Boden so viel besser, dass sie nach einer gewissen Zeit die andere um das Doppelte an Gewicht übertrifft. Die mikroskopische Untersuchung zeigte, dass in allen Pflanzen in den Zellen dicht bei den Chlorophyllkörperchen Krystalle von Eisensulfat vorhanden waren; aber in den aus eisenreichem Boden gewachsenen Pflanzen fanden sich zehn bis zwölf mal mehr krystallhaltige Zellen als in den andern. Ob die Krystalle im lebenden Zellenprotoplasma oder erst post mortem ausgeschieden werden und ob die Krystalle in Beziehung zur Bildung des Blattgrüns stehen, soll die weitere Untersuchung ergeben.

Schotten.

Ueber das Vorkommen von Mannit im normalen Hundeharn von M. Jaffé (*Zeitschr. physiol. Chem.* VII, 287—305). Der im normalen Hundeharn bei Fütterung der Hunde mit Brot gefundene Mannit entsteht nicht aus andern Kohlehydraten durch Reduktion im Darm, was durch besondere Versuche nachgewiesen wurde, sondern er ist bereits im Roggenbrot fertig gebildet. Die Darstellung aus Roggenbrot geschah, indem an der Luft getrocknetes, gepulvertes Brot (ca. 3 Pfund) wiederholt mit 80 pCt. Weingeist ausgekocht, die Lösung eingedampft und mit absolutem Alkohol extrahirt wurde. Der Abdampfrückstand wurde in Wasser gelöst und der Dialyse durch vegetabilisches Pergament unterworfen. Das Dialysat wurde mit Thierkohle entfärbt, eingedampft, wieder mit heissem Alkohol aufgenommen

und mit Aether fraktionirt gefällt. Nachdem zuerst ein Syrup ausgefallen war, schied sich bei längerem Stehen unter Aether der Mannit krystallinisch ab. Die Isolirung des Mannits aus dem Harn geschieht am besten auf folgende Weise: Von den alkoholischen Auszügen des eingedampften Harns einer 8—14 tägigen Fütterungsperiode wird der Alkohol abdestillirt, der Rückstand in Wasser gelöst und mit Bleiessig gefällt. Der Bleiniederschlag enthält die grösste Menge des Mannits, eine kleinere Menge fällt aus dem Filtrat auf Zusatz von Ammoniak. Beide Niederschläge werden, in Wasser suspendirt, durch Schwefelwasserstoff zersetzt, der Schwefelwasserstoff aus dem Filtrat verjagt, durch Silberoxyd Chlor entfernt, durch Schwefelwasserstoff überschüssiges Silber, durch vorsichtigen Zusatz von Barytwasser Schwefelsäure. Das so gereinigte Filtrat wird eingedampft, mit Alkohol ausgezogen, filtrirt und bis zur Krystallisation eingeengt. Auf diesem Wege gelang es aus einem 8tägigen Urin 0.4 g reinen Mannit darzustellen, aus einem 14 tägigen Urin eines Hundes, der ausserdem täglich Morphium erhielt, sogar nahezu 3 g. Der wirkliche Mannitgehalt des Harns ist aber jedenfalls weit grösser, da bei dem beschriebenen Reinigungsprocees viel verloren geht.

Schotten.

Ueber die Tyrosinhydantoinsäure von M. Jaffé (*Zeitschr. physiol. Chem.* VII, 306—314). Mit der Frage beschäftigt, ob bei Tyrosinfütterung ein Theil des Tyrosins im Organismus die Elemente der Cyansäure aufnimmt, um als Tyrosinhydantoinsäure im Harn auszutreten, hat der Verfasser diese Säure zunächst synthetisch dargestellt. Zu dem Ende wurde Tyrosin in Wasser aufgeschwemmt, bis fast zum Kochen erhitzt und so lange mit cyansaurem Kali versetzt, bis alles in Lösung gegangen war und auf Zusatz von Essigsäure zu einer Probe kein Tyrosin mehr abgeschieden wurde. Dann wurde die Lösung mit Essigsäure neutralisirt, zum Syrup eingedampft, mit absolutem Alkohol ausgekocht, der nach Verdunsten des Alkohols bleibende, zum Theil krystallisirende Rückstand in Wasser aufgenommen und mit Bleiessig gefällt. Der Bleiniederschlag wurde durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit und die wässrige Lösung zur Krystallisation eingedampft. Aus concentrirter Lösung scheidet sich die Tyrosinhydantoinsäure, $C_{10}H_{12}N_2O_4$, in dicken, glashellen Nadeln ab, aus verdünnten in rhombischen Prismen, die eine Länge von $\frac{1}{2}$ Zoll erreichen. Die Säure ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, unlöslich in reinem Aether. Ihre Lösung besitzt stark saure Reaktion und sauren Geschmack. Sie beginnt bei 154° zu schmelzen, ist aber bei 170° noch nicht vollständig flüssig. Das Kaliumsalz der Säure wird aus alkoholischer Lösung durch Benzol in durchsichtigen Blättchen und Tafeln ausgeschieden, die ein Molekül Krystallwasser enthalten. Mit den Oxyden der schweren Metalle bildet die Säure in

Wasser unlösliche oder schwer lösliche Salze. Mit Millon's Reagens erwärmt färbt sich eine Lösung der Säure roth und scheidet einen dunkelrothen Niederschlag ab. Mit Barytwasser im Rohr auf 170° erhitzt zerfällt die Säure in Tyrosin, Kohlensäure und Ammoniak.

Schotten.

Analytische Chemie.

Eine neue Methode zur Bestimmung des Schwefels in organischen Körpern von P. Claësson (*Zeitschr. anal. Chem.* 22, 177). Die Methode gründet sich auf die völlige Oxydation der Substanzen in einem aus Sauerstoff und Stickoxyd gemischten Gasstrom. Das Stickoxyd wird in einem Kipp'schen Apparat aus Kupfer und Salpetersäure entwickelt. Das Verbrennungsrohr wird in im Originale näher beschriebener Weise mit Platinspiralen und einem Schiffchen mit rauchender Salpetersäure beschickt. Die Verbrennung wird in gleicher Weise wie eine Elementaranalyse ausgeführt. Die Führung des Rohres zwischen dem Schiffchen, das die Substanz trägt, und dem, welches mit Salpetersäure gefüllt ist, zeigt, ob noch überschüssiger Sauerstoff vorhanden ist. Die gebildete Schwefelsäure wird in einem mit Wasser gefüllten Kolben aufgefangen und kann, wenn wenigstens die zu analysirende Substanz kein Metall enthält, durch Titration mit Alkali bestimmt werden, nachdem der Inhalt der Vorlage (mit dem Waschwasser des Verbrennungsrohres) 2—3 mal mit Salzsäure auf dem Wasserbad zur Trockne verdunstet worden ist.

viii.

Zur Bestimmung des Schwefels im Leuchtgas von Th. Poleck (*Zeitschr. anal. Chem.* 22, 171). Der Verfasser beschreibt einen Apparat zur Bestimmung des Schwefels im Leuchtgas, der vor andern zu diesem Zwecke vorgeschlagenen Apparaten die Vorzüge hat, dass er sehr leicht zusammen zu stellen ist, ohne Unterbrechung funktioniert, kaum der Ueberwachung bedarf und die Verbrennung grösserer Gasmenge gestattet. Im Uebrigen stimmt das Verfahren im Princip mit den meisten hierher gehörigen überein, nämlich in der vollständigen Verbrennung sämtlicher Schwefelverbindungen in atmosphärischer Luft zu schwefliger Säure, Oxydation derselben durch bromirte Natronlauge zu Schwefelsäure und Bestimmung der letzteren als Baryumsulfat.

Eine mit dem Gasmesser verbundene Bunsen'sche Lampe wird unter ein weites, unten offenes Rohr in der Art gestellt, dass der Brenner etwa 2 cm hineinragt und das Gas mit nicht leuchtender und nicht allzu hoher Flamme verbrennt. Durch Aspiration mittelst einer

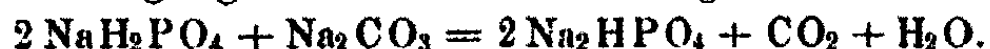
Wasserstrahlpumpe werden die Verbrennungsprodukte in 3 U-Röhren geführt, von denen die beiden ersten mit bromirter Kalilauge, die dritte mit nicht bromirter Lauge beschickt sind. Nach Beendigung des Versuches wird der Gasverbrauch am Gasometer abgelesen und die Schwefelsäure als Baryumsulfat bestimmt.

Auf diese Weise kann sowohl im Rohgase, wie im gereinigten Leuchtgase die Gesamtmenge des Schwefels bestimmt werden. Wird dann der Schwefelwasserstoff und der Schwefelkohlenstoff in besonderen Operationen bestimmt und dann von dem Gesamtgehalt des Schwefels abgezogen, so entspricht die Differenz der Schwefelmenge, welche in Form von geschwefelten Kohlenwasserstoffen im Leuchtgas vorhanden ist.

Der Schwefelkohlenstoff wurde durch Ueberführung in die Triäthylphosphinverbindung bestimmt. Eine Untersuchung des Schwefelgehalts des Leuchtgases in den verschiedenen Stadien seiner Darstellung und Reinigung ergab: In 100 L Gas, unmittelbar an der Retorte, 0.600 g Schwefel, vor den Scrubbern 0.540 g, hinter denselben 0.464 g, hinter den Condensatoren 0.440 g und im gereinigten Gase, das frei von Schwefelwasserstoff war, 0.276 g Schwefel. wm.

Eine neue Methode zur maassanalytischen Bestimmung der Phosphorsäure in Superphosphaten von A. Mollenda (*Zeitschr. anal. Chem.* 22, 155). Zur Bereitung von Superphosphat werden Knochen oder Rohphosphate mit so viel Schwefelsäure zersetzt, dass aus dem normalen phosphorsauren Kalk gerade saurer phosphorsaurer Kalk entsteht, so dass das käufliche Superphosphat nur selten noch freie Phosphorsäure oder Schwefelsäure enthält.

Der Verfasser hat versucht, die Menge der Phosphorsäure des sauren phosphorsauren Kalkes für solche Superphosphate, welche keine freie Säure enthalten, durch Titration mit kohlensaurem Natron zu ermitteln, indem der saure phosphorsaurer Kalk mit dem Alkali so weit neutralisirt wird, dass sich nur das gewöhnliche phosphorsaurer Natron bildet. Hierzu ist es nöthig, den Kalk des in der Superphosphatlösung vorhandenen Sulfats vor der Titration durch oxalsaures Natron auszufüllen. Das kohlensaure Natron wird zu der zum Sieden erhitzten, zu titirenden Lösung so lange zugesetzt, bis die mit Lakmus gefärbte Flüssigkeit auch nach dem Erkalten blau bleibt. Die Art der Berechnung ergibt sich aus der Gleichung:



Die nach dieser Methode erhaltenen Resultate zeigen eine gute Uebereinstimmung mit den auf gewichtsanalytischem Wege oder durch Titration mit essigsäurem Uranoxyd erhaltenen. Noch einfacher als mit kohlensaurem Natron lässt sich die wasserlösliche Phosphorsäure mit Halbnormal-Aetznatronlösung titiren. Diese kann in der

Kälte ausgeführt und deshalb auch zur Analyse der Ammoniaksuperphosphate verwendet werden. Enthält ein Phosphat freie Säure, so muss man der Lösung vor dem Zusatz des oxalsauren Natrons so viel Kalkwasser oder kohlensaures Natron zusetzen bis eben eine Spur einer Trübung sichtbar wird. Bei der Titrirung mit Aetznatronlösung verwendet man zweckmässig Phenolphthaleïn oder Phenacetolin als Indicator.

Wm.

Bestimmung der Phosphorsäure in präcipitirtem phosphorsaurem Kalk, sogenanntem Leimkalk von Alex. Stelling (*Repert. d. anal. Chem.* 1883, 105). Um eine genaue Bestimmung der Phosphorsäure in dem Präparate zu erlangen, muss dasselbe mit Soda und Salpêter geschmolzen werden.

Schertel.

Beitrag zur Kenntniss des Phosphorsäuregehalts baltischer Ackerböden und Torfarten von G. Thoms (*Sep.-Abdr. aus d. balt. Wochenschr.* 1883, No. 7, 1—33). Im Hinblick auf die in Tabelle No. I (s. d. Orig.) zusammengestellten und sonstigen zahlreichen Phosphorsäurebestimmungen spricht Verfasser seine Meinung folgendermaassen aus: 1. Der Phosphorsäuregehalt eines Bodens ist nicht allein maassgebend für die Fruchtbarkeit desselben, aber es steht wenigstens fest, dass alle sehr fruchtbaren Ackerböden auch einen hohen Phosphorsäuregehalt besitzen und zwar nicht unter 0.1—0.2 pCt. 2. Die Ackerböden der baltischen Ostseeprovinzen besitzen nur selten einen Phosphorsäuregehalt von 0.1 pCt. (in der Regel weniger), und es hängt damit zusammen, dass von derselben die höchste Fruchtbarkeitsstufe kaum jemals erreicht worden ist. — In einer zweiten Tabelle finden wir den Kali-, Phosphorsäure- und Stickstoffgehalt baltischer Torfarten zusammengestellt.

Gabriel.

Prüfung des bromsauren Kaliums von G. Vulpius (*Arch. Pharm.* 21, 186—190) geschieht bekannter Weise durch Zusammenbringen mit Jodkalium und Salzsäure und Titration des in Freiheit gesetzten Jodes.

Gabriel.

Ueber die maassanalytische Bestimmung des Zinks mit Schwefelnatrium und Phenolphthaleïn, als Indicator, von Carl A. M. Balling (*Chem. Ztg.* 1883, 453—454). Die nach der Entfernung der eventuell begleitenden Metalle resultirende saure Zinklösung wird genau neutralisirt, indem man sie mit einem Tropfen Rosolsäure gelb färbt und vorsichtig so lange Alkali hinzufügt, bis die Lösung entfärbt und schliesslich klar und wasserhell geworden ist. Darnach titrirt man mit Natriumsulfid unter Zusatz von Phenolphthaleïn (vergl. diese Berichte XIV, 1728). Gleichzeitig vorhandenes Eisenoxyd ist durch Füllen mit Baryumcarbonat (die zinkhaltige Fällung muss abfiltrirt, gelöst und nochmals gefällt werden) zu entfernen und aus

den vereinigten Filtraten die freie Kohlensäure durch Kochen auszutreiben; ein Auskochen mit Brom wird nothwendig, wenn Mangan anwesend ist.

Gabriel.

Pyrological Notes von W. A. Ross (*Chem. News.* 47, 186). Eine mit Titansäure in der Reduktionsflamme gesättigte Boraxperle kann emailblau geflattert werden. Verfasser schlägt vor, die umgekehrte Reaktion zur Auffindung von Borsäure zu benutzen, indem in eine mit Titansäure gesättigte Sodaperle die zu untersuchende Substanz eingetragen wird. Bei Untersuchung von Turmalin war das feine Pulver derselben zuvor mit glasiger Phosphorsäure auf Holzkohle aufgeschlossen und dann mit der Titansäureperle zusammengeschmolzen worden. Die schwach blaue Färbung zeigte sich nach Behandlung der Schmelze mit Wasser.

Schertel.

Ueber die quantitative Bestimmung sehr kleiner Silbermengen von C. F. Föhr (*Zeitschr. anal. Chem.* 22, 195). Das Verfahren besteht in einer Combination der Tiegelschmelzprobe oder der Concentrationsprobe mit der Löthrohrmessprobe und gestattet eine fast beliebige Genauigkeit, z. B. bei einer Einwage von 100 g für die Tiegelschmelzprobe eine Genauigkeit von 0.000005 pCt. Die Methode bewährt sich gerade für Silicate (z. B. ganz arme Dürrerze) sehr gut und nimmt nur 4½ bis 5 Stunden in Anspruch. Der Verfasser hofft dieselbe bei den von Sandberger angeregten Untersuchungen über die Entstehung der Erzgänge zweckmässig verwerthen zu können.

WIII.

Ueber Trennung von Kupfer und Zink durch Schwefelwasserstoff von E. Berglund (*Zeitschr. anal. Chem.* 22, 184—195). Eine ausführliche Untersuchung über die Möglichkeit Kupfer und Zink durch einmaliges Füllen mit Schwefelwasserstoff zu trennen hat im Wesentlichen in Uebereinstimmung mit den Mittheilungen von G. Larsen (*diese Berichte* XIV, 545) zu folgendem Verfahren geführt. Man bringt die gemischte Metallsalzlösung (Sulfat oder Chlorid) auf eine Concentration von circa 5 mg Metall (Kupfer und Zink) in 1 ccm. Die Lösung darf verdünnter, aber nicht concentrirter sein. Man setzt 1/5 Vol. Salzsäure (specifisches Gewicht 1.10) hinzu und fällt mit Schwefelwasserstoff in mässigem Ueberschuss. Der Salzsäurezusatz kann beliebig bis auf wenigstens 1 Volum erhöht werden. In zinkreichen Mischungen kann er auch auf 1/10 bis 1/15 und noch weiter herabgesetzt werden. Das gefällte Schwefelkupfer ist unmittelbar zu filtriren, zuerst mit verdünnter schwefelwasserstoffhaltiger Salzsäure (10 bis 20 Volum verdünntes Schwefelwasserstoffwasser auf 1 Volum Salzsäure), dann mit verdünntem Schwefelwasserstoffwasser (100 bis 120 Volum Wasser auf 1 Volum Schwefelwasserstoffwasser) auszuwaschen. Bei Mischungen,

welche weniger Zink als Kupfer enthalten, kann man bei Berechnung der Concentration der Lösung die Zinkmenge gleich der des Kupfers annehmen und $\frac{1}{10}$ Volum Salzsäure zusetzen, sonst aber in eben angegebener Weise verfahren. wiii.

Ueber das Kupferoxydhydrat von J. Löwe (*Zeitschr. anal. Chem.* 22, 220). Der Verfasser bestreitet die Angabe von Soxhlet, dass das Kupferoxydhydrat einer freiwilligen Zersetzung unter Wasserabgabe unterliege und glaubt unter Hinweis auf frühere diesbezügliche Mittheilungen, dass dasselbe zur Darstellung von Kupferlösungen für Zuckerbestimmungen den Vorzug vor Kupfervitriol verdiene. wiii.

Empfindliche Reaktionen auf Iridiumsälze von Lecoq de Boisbaudran (*Compt. rend.* 96, 1336). Verfasser beschreibt drei derartige Reaktionen. 1. Man erhitzt die Iridiumlösung (Chlorid oder Sulfat) mit etwas concentrirter Schwefelsäure oder mit Kaliumbisulfat in einem Goldtiegel, bis weisse Dämpfe entweichen, löst die Masse in heissem Wasser und setzt Kalilauge bis fast zur Neutralität hinzu. Beim Aufkochen scheidet sich rosafarbenes Iridiumsulfat ab. Die Reaction tritt noch ein, wenn $\frac{1}{40}$ mg Iridiumsälz in 50 g Kaliumbisulfat vertheilt ist. 2. Man erhitzt das Iridiumsälz mit etwas concentrirter Schwefelsäure bis die Dämpfe der Schwefelsäure nicht mehr reichlich auftreten und fügt zu der vom Feuer entfernten Masse Ammoniumnitrat in kleinen Portionen hinzu. Die Masse färbt sich blau und löst sich in Wasser mit blauer Farbe. $\frac{1}{1000}$ mg Iridiumsälz genügt, um die Färbung hervorzurufen. 3. Man setzt zu dem mit Schwefelsäure erhitzten Iridiumsälz etwas Salmiak und gleich darauf Ammoniumnitrat und nimmt vom Feuer, wenn noch etwas Nitrat unzersetzt ist. Die Masse färbt sich rosenroth und ist in reinem Wasser löslich, nicht in gesättigter Ammoniumbisulfatlösung. Zu erkennen ist noch $\frac{1}{1000}$ mg Iridiumsälz. Pinner.

Chemische Untersuchung Kiew'scher Thone von S. Bogdanow (*J. d. russ. phys. chem. Gesellsch.* 1883 (1) 159). Verfasser untersuchte folgende drei verschiedene Thone, die alle in den Schichten der tertiären Formation des Gouvernements Kiew verbreitet sind. 1. Weissen Porzellanthon von Zwenigorodsk. 2. Bunten Kiew'schen Thon und 3. Blauen Kiew'schen Thon. Ausserdem wurde auch noch 4. der Löss von Kiew, der die oberste Schicht des dortigen Diluvialniederschlages bildet, untersucht. Die Bestimmung des hygroskopischen Wassers geschah durch Trocknen der Thone über Schwefelsäure, da mit Hilfe derselben, wie durch besondere Versuche festgestellt worden war, bequemere und genauere Resultate erzielt wurden, als durch Anwendung von Pottasche, Calciumchlorid, entwässertem Gypse, Erwärmung oder Luftverdünnung. Folgende Tabelle zeigt die elementare Zusammensetzung der Thone:

	Weisser	Bunter	Blauer	Löss
H ₂ O (hygroskopisches)	0.84	6.19	1.91	1.09 pCt.
H ₂ O (Hydrat-)	14.10	7.44	2.76	1.43 »
SiO ₂	46.17	60.73	49.96	76.98 »
Al ₂ O ₃	37.95	16.02	7.33	6.96 »
Fe ₂ O ₃	0.46	7.24	3.39	2.18 »
FeO	—	—	0.47	— »
P ₂ O ₅	—	Spuren	0.11	0.11 »
CaO	0.39	1.25	16.74	4.82 »
MgO	Spuren	0.63	1.03	1.23 »
K ₂ O	—	0.30	1.24	0.66 »
Na ₂ O	—		0.94	0.80 »
CO ₂	—	Spuren	12.80	3.62 »
SO ₃	—	—	0.92	— »
Cl	—	Spuren	0.15	Spuren
NH ₃	—		Spuren	
Organische Stoffe	Spuren	0.26	Spuren	Spuren
Summa	99.91	100.06	99.75	99.88 pCt.

Weiterhin spricht Verfasser im Allgemeinen über die Bestimmung der näheren Bestandtheile der Thone, über die Methoden die dazu benutzt werden und giebt endlich in folgender Tabelle eine vergleichende Uebersicht über die wichtigsten der näheren Bestandtheile der Thone:

	Weisser	Bunter	Blauer	Löss
CaCO ₃ + MgCO ₃	—	Spuren	29.56	8.08 pCt.
Brauneisenstein	0.54	8.67	4.04	1.53 »
Kaoline	96.87	48.89	17.28	5.44 »
Quarzsand	1.45	31.82	32.71	84.42 »
Andere Silikate	0.83	10.28	13.71	
Nichtsilikate	—	0.28	2.52	0.25 »
Summa	99.69	99.94	99.82	99.72 pCt.

Unter Kaolin ist das Hydrat des kieselsauren Aluminiums von der Formel $Al_3O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ zu verstehen, wobei jedoch das Verhältniss 1:2:2 bedeutend wechseln kann. Jawein.

Zusammensetzung des das Erdöl begleitenden und aus Schlammvulkanen ausströmenden Wassers von A. Potilitzin II. (*J. d. russ. phys. chem. Gesellsch.* 1883 (1) 179). Verfasser theilt weitere Analysen von, das kaukasische Erdöl (Naphtha) begleitendem Wasser mit (*diese Berichte* XV, 3099). Untersucht war diesmal Wasser aus dem Schlammvulkan von Nabambrebis und aus der Erdölquelle »Blaschebi«, welche beide im Gouvernement von Tiflis liegen. Als Bestandtheile wurden bestimmt:

	Nabambrebis	Blaschebi
Fester Rückstand nach dem Trocknen bei		
	100° 4.032	4.2849 pCt.
	120° 3.7927	4.0984 »
Natriumchlorid	3.3273	3.7898 »
Kohlensaures Natrium	0.0798	0.0140 »
Calciumchlorid	0.0648	0.1046 »
Magnesiumchlorid	0.05156	0.0620 »
Magnesiumbromid	0.0092	0.0105 »
Magnesiumjodid	0.00385	0.0341 »
Kohlensaures Magnesium	0.2337	0.0058 »
Eisenoxyd	0.0029	0.0009 »
Kieselerde	0.0077	0.0020 »

Organische Stoffe, allem Anscheine nach gleichfalls Salze von Fettsäuren wurden, in ganz unbedeutender Menge, nur im Wasser von Nabambrebis aufgefunden. Vorliegende Analysen bestätigen wieder den schon früher vom Verfasser hervorgehobenen Umstand, dass die das Erdöl begleitenden Wasser ein besonderes Interesse durch ihren reichen Jodgehalt erwecken.

Jawein.

Zur Wasseranalyse von Leroy W. Mc. Cay (*Chem. News* 47, 195). Bei Anwendung von Tidy's Verfahren wird der Ueberschuss von Permanganat nicht durch Jodkalium und Natriumhyposulfit, sondern durch das Eisendoppelsalz zurückgemessen.

Schortel.

Die Bestimmung des Zuckers in der Rübe geschieht, wie Edmund v. Lippmann (*Chem. Ztg.* 1883, 435) mittheilt, nach Stammer in der Weise, dass man das Untersuchungsobject durch einen (später zu beschreibenden Apparat) in einen salbenartigen, unfühlbaren Brei verwandelt, 100 g desselben mit 92procentigem Alkohol auf 386 ccm verdünnt (inclusive 8 ccm Bleiessig), filtrirt und polarisirt. Bezüglich der Zahl 386 sei bemerkt: da im Polarisationsinstrument 26.048 g Zucker zu je 100 ccm gelöst 100 anzeigen, so entfällt auf 100 g Substanz unter Berücksichtigung des Umstandes, dass das in 26.048 g Rübenbrei enthaltene Mark 0.6 ccm einnimmt, um welchen Betrag man am besten den Inhalt des Messgefässes direct vermehrt, ein Volumen von 386 ccm.

Gabriel.

Nachweisung und Bestimmung der Pikrinsäure von G. Christel (*Arch. Pharm.* 21, 190—200). $\frac{1}{20}$ mg. Pikrinsäure in 5 ccm Wasser giebt mit Bleiessig starke Opalisierung, später schwachen aber noch deutlich gelben Niederschlag. Behufs Nachweises der Säure im Bier wird selbiges zur Syrupconsistenz verdunstet, der Rückstand mehrmals mit Alkohol extrahirt, die nach der Verdunstung der Extrakte bleibenden Rückstände mit Schwefelsäure versetzt und mit Aether aus-

geschüttelt, welcher die Pikrinsäure aufnimmt. Zur quantitativen Bestimmung wird die Lösung der Säure durch Cyankalium in Phenylpurpursäure [Isopurpursäure] verwandelt und die auftretende Färbung mit der in Lösungen von bekanntem Gehalt an Pikrinsäure entstehenden verglichen.

Gabriel.

Bericht über Patente

von Rud. Biedermann.

Edw. Bramwell in St. Helens. Rösten von Pyriten. (Engl. P. 2748 vom 12. Juni 1882.) Der Erfinder bezweckt, die Kiese möglichst vollständig abzurösten, möglichst concentrirte schweflige Säure zu erhalten, das Chargiren und Entleeren der Oefen zu erleichtern und das Entweichen von schwefliger Säure aus den Oefen zu verhindern. Um dies zu erreichen, kommt die Röstluft mit verschiedenen Mengen Kies in Berührung, zuerst mit schwefelreichen, zuletzt mit nahezu erschöpften (so ist es in der Patentschrift angegeben, vermuthlich ist das Umgekehrte gemeint). Ein System von Oefen ist deshalb ringförmig oder in parallelen Reihen angeordnet, durch welche die Verbrennungsluft strömt. Dabei wird die Verbindung der Oefen durch Röhren hergestellt oder unterbrochen, so dass jeder Ofen in dem System einmal der erste für den Eintritt der frischen Luft wird. An den Oefen sind oberhalb der Roste noch Oeffnungen vorgesehen, um, wenn nöthig, noch mehr Luft einzulassen.

F. J. Bolton in London. Darstellung von Aetznatron und Strontiumcarbonat aus Coelestin. (Engl. P. 2708 vom 9. Juni 1882.) Der Coelestin wird wie gewöhnlich reducirt. Beim Ablaugen mit heissem Wasser geht das Sulfid theilweise in Aetzstrontian und Polysulfid über. Ersteres krystallisirt beim Abkühlen der heissen Lösung aus. Die von den Krystallen getrennte Lösung wird mit Kohlensäure behandelt. Um den jetzt noch in Lösung befindlichen Strontian zu gewinnen, lässt man von dem gefällten Carhonat die Lösung in ein Gefäss fließen, wo sie mit Ammoniumcarbonat oder Kohlensäure und Ammoniak in Berührung kommt. Aus den entstandenen Ammoniumsulfiden wird durch Destillation mit Kalk das Ammoniak wiedergewonnen. Wenn kein Aetzstrontian gewonnen werden soll, so behandelt man das gepulverte Sulfat angefeuchtet mit Kohlensäure und Ammoniak oder man behandelt das Reduktionsprodukt ebenso.

F. J. Bolton und J. A. Wanklyn in London. Behandlung von ammoniakhaltigen Gasen zur Gewinnung von Ammoniaksalzen und künstlichem Dünger. (Engl. P. 2709 vom 9. Juni 1882.) Die Gase von Koksöfen, Hohöfen u. dergl. werden durch Röhren geleitet, in welche Hochdruckdampf injicirt wird, Hier werden die Gase abgekühlt und von Theer befreit. Wenn die Gase viel Russ enthalten, so werden in den ersten Röhren, in welche Dampf injicirt wird, parallel zur Axe der Röhren Platten von Drahtnetzen oder gewellte Platten angebracht, so dass diese leicht sammt darauf abgelagertem Theer und Russ herausgenommen werden können. Die Gase werden dann durch Schichten von Superphosphat oder Gips oder Koks geleitet, welche mit Schwefelsäure befeuchtet sind. Ammoniakreiche Gase werden erst über flache mit Schwefelsäure gefüllte Bleibehälter geleitet. Eine Anwendung dieser Erfindung besteht in der Verwerthung der Haufen von Kohlenabfällen.

Fr. Hornig in Dresden. Neuerungen an den Apparaten zur Gewinnung von Theer und Ammoniak bei der Koksbereitung. (D. P. 21908 vom 16. Juli 1882.) Je zwei Koksöfen sind durch einen Querkanal verbunden, in dessen Mitte eine Wechselklappe liegt. Diese wird so gestellt, dass bald der eine, bald der andere Koksöfen mit einer Rohrleitung in Verbindung kommt, in der Theer, Ammoniak u. s. w. aus den Koksöfengasen ausgeschieden werden. Die Trennung des ausgeschiedenen Theers und Ammoniakwassers geschieht in doppelwandigen Behältern, in welche Theer und Ammoniakwasser vereinigt aus den Condensatoren gelangen. Diese Behälter werden durch die Koksöfengase, welche deren Doppelwände auf ihrem Wege nach den Condensatoren durchstreichen, erhitzt.

G. A. Dick in London. Metalllegirungen. (Engl. P. 2484 vom 25. Mai 1882.) Die Erfindung bezieht sich auf die Herstellung von Legirungen von Kupfer, Zink und Eisen, wobei das Eisen zunächst in bestimmten Verhältnissen mit dem Zink legirt wird, da geschmolzenes Zink bis zu 5 pCt. Schmiedeeisen auflöst. Oxyde in diesen Legirungen werden durch Zusatz von Mangankupfer entfernt. Dabei kann noch mehr Mangan eingeführt werden, als zur Reduktion der Oxyde erforderlich ist.

E. A. Parnell in Swansea. Gewinnung von Metallen aus Erzen. (Engl. P. 2715 vom 9. Juni 1882.) Das Patent bezieht sich auf die Behandlung des Schmelzproduktes edelmetallhaltiger Pyrite. Dasselbe wird mit Salzsäure behandelt, welche nur das Schwefeleisen zersetzt. Die unlöslichen Kupfer-, Blei-, Silber- und Goldsulfide werden dann in gewöhnlicher Weise behandelt. Oder als Lösungsmittel wird Eisenchlorid gebraucht. Dabei gehen Eisen und Kupfer als

Chlorüre in Lösung und Schwefel scheidet sich ab. Bleisulfid geht in Bleichlorid über, welches grösstentheils ungelöst zurückbleibt. Die gebrauchte Lösung wird nach Ausfällung des Kupfers wieder zu Eisenchlorid oxydirt.

Percy Ino Ogle in Ynisedwyn, Swansea Fabrikation von schmiedbarem Eisen. (Engl. P. 2700 vom 8. Juni 1882.) Der Erfinder will das Eisen aus Schmelzabfällen und den Schlacken von Puddel- und Frischöfen gewinnen. Das fein gepulverte Material wird mit Stoffen gemischt, welche eine bei niedriger Temperatur flüssige und zugleich basische Schlacke geben. Es wird z. B. ein Gemisch hergestellt aus 700 Theilen Hammerschlag, 140 Theilen Anthracit, 84 Theilen Kalk, 35 Theilen Thon und 3 Theilen Salz. Aus diesem Gemisch werden 2 Zoll dicke, 18 Zoll hohe Cylinder geformt, die nach dem Trocknen in einem Puddelofen möglichst rasch erhitzt werden.

Rafael Meldola in London. Fabrikation von blauen Farbstoffen. (Engl. P. 2471 vom 24. Mai 1882.) Die Lauth'sche Reaktion — Oxydation bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff — wird angewendet auf gewisse Diazofarben, die sich von den Amidosulfosäuren des Naphtalins und von tertiären Monaminen ableiten.

β -Amidonaphtalinsulfosäure wird in die Diazoverbindung umgewandelt und diese lässt man auf Dimethylanilin oder dergleichen einwirken, so dass man einen Körper von der Formel $C_{10}H_8 \cdot HSO_3 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot N \begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \end{cases}$ erhält. Derartige Körper sind alle orange Farbstoffe. Die ammoniakalische Lösung, welche das Ammoniumsalz des Diazofarbstoffes suspendirt enthält, wird mit einer Lösung von gelbem Schwefelammon vermischt und bei 80 bis 90° erwärmt, bis der Farbstoff völlig reducirt ist. Durch Zusatz von etwas Zinkstaub wird die Reduktion beschleunigt. Nach rascher Abkühlung wird angesäuert. Die Fällung von Schwefel und Amidonaphtalinsulfosäure wird abfiltrirt. Die Lösung wird dann mittelst Eisenchlorid oxydirt, bis der Farbstoff sich bildet, der durch Zusatz von Chlorzink und Kochsalz ausgesalzen wird. Der Farbstoff wird durch Filtriren von einem löslichen, rothen Körper befreit, in heissem Wasser gelöst und wiederum ausgesalzen; er färbt die Gespinnstfasern schön blau.

J. Hern Loder in Leiden. Rother Farbstoff. (Engl. P. 2235 vom 11. Mai 1882.) Der Farbstoff soll durch die gleichzeitige Reduktion verschiedener Farbhölzer — z. B. eines Gemisches von 20 kg Gelbholz- oder Fustikextrakt mit 10 kg Rumex-Extrakt (Sorrel) und 100 L Wasser — mittelst Zink und Salzsäure erhalten werden.

J. H. Loder in Leiden. Fabrikation von Wein. (Engl. P. 3323 vom 13. Juli 1883.) Der Erfinder hat ein Patent darauf erhalten

durch Gährung von Rohr- und Traubenzucker unter Zusatz pflanzlicher Farbstoffe, wie Sauerampfer, »Wein« zu fabriciren.

Karl Daniel Ekman in Bergvik, Schweden. Verfahren zur Isolirung von Pflanzenfasern. (D. P. 21943 vom 1. August 1882.) Behufs Herstellung von Einzelfasern von praktisch reiner Cellulose aus Flachstengeln und ähnlichen faserigen Pflanzentheilen werden dieselben unter Druck in Lösungen von schwefligsaurer Magnesia oder schwefligsaurem Natron gekocht, wobei ein Ueberschuss der Basis vorhanden sein kann.

J. Störmer in Paris. Wiedergewinnung des Natrons bei der Fabrikation von Holzzellstoff u. dgl. (D. P. 21398 vom 3. Februar 1882.) Die Lauge wird in einer Reihe hinter einander liegender Kessel verdampft, von denen der erste durch direktes Feuer erwärmt wird, jeder folgende durch die heissen Abdämpfe der vorhergehenden. Die Lauge kommt zunächst in den über der Feuerung stehenden Kessel und durchfließt der Reihe nach die andern. Von dem letzten wird sie durch ein Rohr auf den Calcinirherd geführt, der sich unterhalb des ersten Kessels direkt über der Feuerung befindet.

E. Brochon und Co. in Mailand. Gewinnung von Glycerin aus Seifenunterlaugen. (Engl. P. 2758 vom 12. Juni 1882.) Die Laugen werden zunächst mit Kochsalz versetzt, so viel in dem vorhandenen Wasser sich lösen will. Nachdem seifige Stoffe abgeschieden sind, wird die Lösung klar abgezogen. Dieselbe wird dann angesäuert, um die Fettsäuren aus ihren Verbindungen abzuscheiden. Diese werden durch Coagulation von Eiweiss, Blut, durch Gelatine, Chlorzink u. dgl. gefällt. Die abgezogene klare Flüssigkeit wird dann eingedampft, oder zunächst werden durch Kalkmilch die Metallsalze gefällt und nach der Filtration durch Soda der Kalk. Die Concentration wird in einem System von Kesseln ausgeführt, wobei man von Zeit zu Zeit die Salze auskrystallisiren lässt, ehe weiter eingedampft wird. Wenn der Siedepunkt auf 150° gestiegen ist, schreitet man zur Destillation des Glycerins.

Samuel H. Cochran in Everett, Massachusetts, V. S. A. Verfahren zur Reinigung von thierischen oder vegetabilischen Fetten oder Oelen zu Speisezwecken. (D. P. 22638 vom 5. September 1882.) Thierische oder vegetabilische Fette oder Oele werden auf 65° bis 95° C. erwärmt und unter fleissigem Umrühren mit geringen Mengen gepulverter oder geschliffener Ulmenrinde versetzt. Die Ulmenrinde soll den unangenehmen Geruch der Fette und Oele beseitigen und den daraus hergestellten Fettmischungen einen angenehmen Geruch verleihen.

Otto Braun in Berlin. Verfahren zur Abscheidung und Reinigung von Wollfett in Form einer Lanolin genannten

Verbindung desselben mit Wasser. (D. P. 22515 vom 20. Oktober 1882.) Wollfett vereinigt sich bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasser zu einer salbenartigen Substanz (Lanolin), welche sich bei gewöhnlicher Temperatur wie eine homogene Masse verhält, beim Erhitzen oder Kochen mit Wasser aber in Wollfett und Wasser zerfällt. In dieser Form ist das Wollfett in dem Wollwaschwasser suspendirt. Es wird nach diesem Verfahren gewonnen, indem man das Wollwaschwasser einer Centrifuge continuirlich zuführt, welche das Roh-Lanolin und den Schmutz in getrenntem Zustande zurückbehält und das gereinigte Seifenwasser continuirlich abfließen lässt. Das so erhaltene Roh-Lanolin wird mit Wasser geknetet und dann mit Wasser erhitzt, wobei man das Wollfett abschöpft. Dieses wird längere Zeit mit Wasser durchgeknetet, wobei es sich in weisses, salbenartiges Lanolin verwandelt. Käufliches Wollfett giebt mit Wasser, kohlensaurem Natron, Natronhydrat, Seife u. s. w. eine Milch, aus der Lanolin wie oben gewonnen werden kann.

Robert Taverner Wall in Longfleet. Neuerung in der Photographie. (D. P. 22568 vom 2. September 1882.) Diese Neuerung besteht in der Anfertigung einer empfindlich machenden Lösung aus weissem Pfeffer und analogen Stoffen, die man mit Aether, Terpentin, Alkohol, Naphta, Chloroform oder Benzin und dergl. oder mit ätherischen und flüchtigen Oelen, Phenol, Säuren oder mit Mastix, Copal, Sandrak oder photographischem Weingeistfirniss macerirt. Man stellt z. B. eine Tinctur aus $\frac{1}{2}$ kg weissen Pfeffer und $\frac{3}{2}$ bis 1 L Aether her. Beim Gebrauch wird etwas Terpentinöl oder Terpentinfirniss zugesetzt. Die Lösung wird auf die empfindlich zu machende Fläche gegossen und diese wie gewöhnlich exponirt.

G. Friedr. Schlegelmilch in Manebach. Neuerungen an Barometern. (D. P. 21500 vom 19. Juli 1882.) Um Luftdruckschwankungen in $\frac{1}{10}$ oder noch kleineren Theilen des Millimeters ablesen zu können, ist in die Röhre des Quecksilber-Barometers eine horizontal liegende Spirale eingefügt, deren Querschnitt $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{20}$ des Querschnitts am oberen Ende der Röhre beträgt. Sobald sich also das obere Ende der Quecksilbersäule um 1 mm bewegt, muss in der Spirale sich ein durch eine Luftblase markirter Punkt der Säule um 10—20 mm verschieben, was an einer der Spirale entsprechenden Scala abgelesen werden kann.

Berichtigungen:

- Jahrgang XVI, No. 5, S. 677, Z. 7 v. u. lies: »Stickstoff« statt »Sauerstoff«.
 » » » 5, » 678, » 8 v. o. lies: » $C_2H_4N_2(OH) \cdot COH$ « statt
 » $C_2H_4N_2(OH^1) \cdot CO_2H$ «. B
 » » » 5, » 688, » 15 und 31 v. o. lies: »gewöhnlichen« statt
 »gemischten«.
 » » » 5, » 774, » 5 v. u. lies: »stets Salzsäure« statt »Sal-
 miak«.
 » » » 5, » 774, » 12 und 13 v. u. lies: »in das gleiche Vo- ie
 lumen an Stickstoff (durch
 den Funken) oder in das
 doppelte Volumen an Kohlen-
 säure« statt »in das doppelte
 Volumen an Stickstoff u. s. w.«
 » » » 7, » 1103, » 5 v. u. lies: »Kingzett« statt »Krafft«.
 » » » 7, » 1104, » 2 v. o. lies: »Kingzett« statt »Krafft«.
 » » » 7, » 1104, » 15 v. o. lies: »Fixation de la force« statt
 »Fixation de la farce«.
 » » » 8, » 1208, » 10 v. u. lies: »Wandungen« statt »Anwen-
 dungen.«

Nächste Sitzung: Montag, 11. Juni 1883 im Saale der
 Bauakademie am Schinkelplatz.

Sitzung vom 11. Juni 1883.

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

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Alfred Wohl, Berlin;

F. H. Gruny, Bern;

Otto Preu,

Edelhard Grevinck,

} Mülhausen i/E., Chemie-Schule;

Edouard Mieg, Mülhausen, Rue de Riedesheim 8;

Frédéric Mottet, 17 Cours Gambetta, Lyon;

Otto Korn, Berlin;

Richard Marburg, Strassburg;

Gregorius Wachtel, Assistent, Technologisches Institut,
St. Petersburg;

Lieut. John P. Wisser, U. S. Army., Fort Monroe,
Virginia;

William E. Moses, University of Tennessee, Knoxville,
Tenn., U. S. A.;

Alfred Kees, Berlin;

Dr. Paul Spindler, Chemnitz;

Moritz Schur, Chemiker, Wien VI, Marchettigasse 3;

Julius Baerlocher,

Friedrich Seitz,

Ferdinand Gerdeissen,

Ernst Engelhardt,

Theodor Fleitmann,

Leonhard Wacker,

Franz Eckhardt,

Simon Kudysch,

Herrmann Schauche,

Joh. Wieland,

Hugo Weil,

R. Geith,

Leopold Hanff,

Rud. Flessa,

J. Zwick,

Theodor Kramer.

Oscar Miller,

München, chem. Laboratorium
der techn. Hochschule;

Hans Kobek, Berlin;
 Simon Studer, Clayton near Manchester, Church View,
 North Road;
 Alfred M. Peter, Assistent, Lexington, Ky., U. S. A.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Dr. Hugo Erdmann, Strassburg i./E. (durch G. Schultz und E. Erdmann);
 Konrad Kerez, }
 Carl Klotz, } Chem. Hauptlaborator. der Uni-
 Wilhelm Schweitzer, } versität Tübingen (durch Lothar
 Clarence Bancroft, Fluntern-Zürich, Plattenstr. 29 III Meyer und Karl Seubert);
 (durch K. Markel und F. P. Treadwell);
 Dr. Hinsberg, Assistent am chem. } Freiburg i./B. (durch
 Laborator. der Universität, } Ad. Claus und C.
 Karl Motz, stud. chem., } Willgerodt);
 Dr. G. Neumann, Assistent am anorgan. Laborator. der
 techn. Hochschule, Friedrichshagen bei Berlin (durch J.
 Philipp und Fr. Rüdorff);
 L. Weitz, stud. chem., Zürich, Laborator. des Hrn. Prof.
 V. Meyer (durch V. Meyer und Treadwell);
 J. Mašin, stud. chem., k. k. böhm. Polytechn. Prag (durch
 B. Rayman und Ferd. Tiemann);
 Dr. Alexander Veith, Beamter der Fin- }
 maner Mineralölraffinerie-Gesellschaft, } (durch Carl von
 Wukasin Panaotovic, Magister der } Than und Ferd.
 Pharmacie in Zombor [Ungarn] per } Tiemann).
 Adr. Simon Bikár,

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

74. Berichte über die Thätigkeit der chemischen Gesellschaft zu Würzburg. I—XVII (1872 bis Sommer-Semester 82). Würzburg.
92. Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen. VII, Heft 8.
23. Chemisches Centralblatt, Jahrg. 1854, 1855 (No. 1—30), 1856—1859 (No. 32—62), 1875 (von Hrn. Dr. A. Heller).
27. Rudolf von Wagner's Jahresbericht über die Leistungen der Chemischen Technologie für das Jahr 1882. Fortgesetzt von Ferd. Fischer. Leipzig 1883.
460. Hjelt, Edv. Grunddragen af allmänna organiska Kemin. Helsingfors 1883.
1435. Guareschi, J. et A. Mosso. Les Ptomaines, recherches chimiques, physiologiques et médico-légales. I. Turin 1883. Sep.-Abdr.

1436. Mixtor, W. G. On some reductions with zink and ammonia. Sep.-Abdr.
 1437. v. Lill, Max. Analysen, ausgeführt im Laboratorium des k. k. General-Probiramtes in Wien im Jahre 1883.
 1438. Wüsten, Michael. Ueber die Verwendung des Kaliumhydrogensulfats als Condensationsmittel. Inaug.-Diss. Bonn 1883.
 1439. Zulkowsky, Karl. Optische Prüfung eines Gemisches von Rohrzucker und Invertzucker. Sep.-Abdr.

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

Mittheilungen.

268. L. Brieger: Zur Kenntniss der Fäulnissalkaloide.

[Vierte Mittheilung.]¹⁾

[Aus der chemischen Abtheilung des physiologischen Instituts zu Berlin.]

(Eingegangen am 30. Mai.)

In dem letzten Hefte dieser Berichte habe ich einen aus faulendem Fleische dargestellten basischen Körper beschrieben, dessen salzsaure Verbindung die Formel $C_5H_{14}N_2H_2Cl_2$ zukommt und dessen Platinsalz die Zusammensetzung $C_5H_{16}N_2PtCl_6$ hat. Wird die salzsaure Verbindung $C_5H_{14}N_2H_2Cl_2$ mit feuchtem Silberoxyd behandelt, das überschüssige Silber entfernt, so bleibt beim Verdunsten eine gelatinöse Masse zurück, die äusserst widrig riecht, ähnlich menschlichem Sperma. Ich sprach in meiner letzten Abhandlung die Vermuthung aus, dass dieser Körper wahrscheinlich ein Oxydationsprodukt der ursprünglichen Base sei, doch ergab die Analyse der daraus dargestellten, salzsauren Verbindung für $C_5H_{14}N_2H_2Cl_2$ scharf stimmende Werthe. Es geht daraus hervor, dass jene eigenthümlich riechende Substanz die freie Base ist, deren specifischer Geruch den Salzen aber nicht mehr anhaftet. Die freie Base in krystallinischem Zustande zu gewinnen, ist bisher noch nicht gelungen. Die freie Base ist unlöslich in Aether, ebenso in absolutem Alkohol, schwer löslich in Amylalkohol, sehr leicht löslich in Wasser. Mit Quecksilberchlorid, neutralem und

¹⁾ Erste Mittheilung: Zeitschr. f. physiol. Chemie, Bd. VII, S. 274. Zweite Mittheilung: Verhandlungen d. physiolog. Gesellsch. zu Berlin, Jahrg. 1882—1883, No. 11., 6. April 1883, S. 36. Dritte Mittheilung: diese Berichte XVI, 1186.

basischem Bleiacetat giebt die Base weisse, mit Kaliumcadmiumjodid gelbe, mit Kaliumwismuthjodid rothe Niederschläge, während mit den anderen Alkaloidreagentien weder Niederschläge noch Farbenveränderungen erfolgen. Ausser dieser Base, welche übrigens nicht giftig ist, entsteht bei der Fäulniss des Fleisches, wie ich bereits in meiner letzten Abhandlung angegeben habe, noch eine andere äusserst giftige Base, die wahrscheinlich die Zusammensetzung $C_5H_{11}N$ besitzt. Dieselbe wird nicht nur durch Quecksilberchlorid, sondern auch durch basisches Bleiacetat gefällt. Diese giftige Substanz ist äusserst leicht löslich in Aether und Alkohol. Dieselbe übt sowohl auf Kaninchen, als auch auf Meerschweine und Katzen eine eigenthümliche Wirkung aus. Constant ist immer der Speichelfluss als erstes Symptom, sowie vermehrte Secretion von Seiten der Nasenschleimhaut. Der abgesonderte Speichel zeigte bei allen drei zur Verwendung gekommenen Thierspecies alkalische Reaction und dickflüssige Beschaffenheit, stammte also vorzugsweise aus der Submaxillardrüse. Erst nachdem der Speichelfluss abundant war, wurde eine vermehrte Herzthätigkeit, Peristaltik der Därme und Zunahme der Athemfrequenz, die sich bis zur Dyspnoë steigerte, bemerkt. Auf ein sehr wichtiges bei Katzen sehr prägnant hervortretendes Symptom muss ich noch aufmerksam machen: Die vor dem Versuche trockenen Pfoten der Katze bedeckten sich zu gleicher Zeit, als vermehrte Speichelsecretion begann, mit Schweiss, der ebenfalls auf der Höhe der Intoxication sehr reichlich wurde und stets alkalisch reagirte. Auch innerlich wirkt das Gift in der gleichen Weise, doch bedarf es hierzu mindestens der 10 fachen Dosis, als wie die zur Hervorrufung der Symptome auf subcutanem Wege betrügt. Nach grösseren Dosen sterben die Thiere stets unter vorausgehenden, kurzdauernden, tonischen und klonischen Krämpfen.

In dem letzten Hefte dieser Berichte erschien eine Mittheilung der HHrn. E. und H. Salkowsky, welche gleichfalls betitelt ist: »Ueber basische Fäulnissprodukte«, worin sie einen Körper von der Zusammensetzung der Amidovaleriansäure beschreiben, der allerdings keine giftigen Eigenschaften besitzt, dessen basische Eigenschaften die HHrn. Salkowsky aber auch nicht näher definiren. Sie geben nur an, er unterscheide sich von den Amidosäuren, die sich ja bekanntlich bei der Fäulniss der Eiweisskörper stets in grosser Zahl bilden, ohne aber für diese ihre Behauptung einen anderen Beweis anzuführen, als dass ihr Körper kein Kupferhydroxyd löst und weder mit einer Lösung von Kupferacetat, noch mit einer ammoniakalischen Silberlösung eine Fällung beziehungsweise blaue Färbung giebt. Die HHrn. E. und H. Salkowsky benutzen diese Mittheilung, um am Eingange derselben zu behaupten, ich hätte mit meinen Untersuchungen ihr Untersuchungsgebiet gestreift. Da die Erfahrung gelehrt hat, dass Collisionen der Arbeitsgebiete mit den HHrn. E. und H. Salkowsky unvermeidlich

sind, so sehe ich mich genöthigt, dieses Mal schon beim Beginn derselben den Angaben Salkowsky's entgegen zu treten.

Der Aufsuchung von basischen Fäulnisprodukten haben eine Reihe von Forschern ihre Kräfte besonders in den letzten Jahren gewidmet, ohne dass es ihnen gelungen ist, klar definirbare Produkte dabei zu erzielen. Dass E. und H. Salkowsky nunmehr, wo klar greifbare Ergebnisse dieser Untersuchungen vorliegen, mit Publikationen über diesen Gegenstand hervortreten, ist an sich nicht wunderbar, noch ist es neu. Aehnliches hat sich schon öfter ereignet. Da aber E. und H. Salkowsky dieses Untersuchungsgebiet als das ihrige beanspruchen und behaupten, ich hätte mit meinen Untersuchungen dasselbe gestreift, so halte ich es für meine Pflicht, diese Ansprüche in die richtigen Grenzen zurückzuweisen. Die Untersuchung der Fäulnisprodukte vom Eiweiss überhaupt geben ja E. und H. Salkowsky auch als ihr Untersuchungsgebiet aus. Ich erinnere indessen daran, dass die HHrn. E. und H. Salkowsky sich auf diesem Gebiete gerade in einem Momente ausgebreitet haben, wo von anderer Seite sehr wesentliche und neue Gesichtspunkte für die Bearbeitung desselben aufgestellt worden waren. Die Darstellung des Indols (Nencki), Phenols (Baumann), Skatols (Brieger) und die vorangegangenen Untersuchungen über die Entstehung der aromatischen Substanzen im Thierkörper hatten auch gerade damals recht greifbare Resultate in die allernächste Aussicht gestellt. Und bald nachdem E. und H. Salkowsky sich auch wieder an diesen Untersuchungen betheilig hatten, gewannen sie die Meinung, dass dieses ganze Untersuchungsgebiet ihr eigenstes sei, eine Meinung, die schon damals von mehreren Seiten widerlegt worden ist.

Um späteren Consequenzen, die sich hier jetzt schon vorbereiten, vorzubeugen, halte ich es für meine Pflicht, mitzutheilen, dass ich das Gebiet der HHrn. Salkowsky weder gestreift, noch mich demselben genähert habe, sondern eben nur Untersuchungen weiterführe, denen ich seit Beginn meiner wissenschaftlichen Thätigkeit vor etwa 8 Jahren obgelegen habe.

269. A. Ladenburg: Darstellung der Chlorhydrine.

(Ringegangen am 4. Juni.)

Die bekannten Methoden zur Darstellung von Chlorhydrinen liefern theils mangelhafte Ausbeuten, theils sind sie unbequem in der Ausführung, oder sie geben, wie die Methode von Carius mittelst Glycol und Chlorschwefel, meist ein unreines schwefelhaltiges Produkt.

Das folgende Verfahren, das sich in meinem Laboratorium bei der Darstellung von Chlorhydrinen vielfach bewährt hat, ist eine Modi-

fikation der von Wurtz in seiner berühmten Abhandlung über die Glycole angegebenen Methode. Ich werde sie hier für die Gewinnung von Aethylenchlorhydrin beschreiben. Herr Dr. Berend hat dieselbe auch zur Darstellung von Trimethylenchlorhydrin verwerthen können, worüber er später selbst berichten wird.

Glycol wird in einem Destillationsapparat auf 148° erhitzt und gleichzeitig ein langsamer Strom trockner Salzsäure hindurchgeleitet. Das gebildete Wasser und Glycolchlorhydrin destilliren ab und werden in tubulirten Vorlagen aufgefangen. Nach und nach wird die Temperatur des Bades bis etwa 160° gesteigert, wo dann bis auf einen unbedeutenden Rückstand die angewandte Glycolmenge vollständig zerlegt wird. Bei der Verarbeitung von 100 g Glycol sind etwa 16 Stunden nöthig.

Das Destillationsprodukt wird mit dem 2–3fachen Volum Aether versetzt und durch Kaliumcarbonat zunächst von vorhandener Salzsäure befreit. Dann wird die ätherische Lösung abgesaugt und über frisch geschmolzenem Kaliumcarbonat vollständig getrocknet. Zwei Destillationen liefern ein reines zwischen 128° und 131° siedendes Produkt und zwar etwa 60 pCt. der theoretischen Ausbeute.

270. A. Ladenburg: Ueber das Hydrotropidin.

(Eingegangen am 4. Juni.)

Vor einiger Zeit habe ich mitgetheilt¹⁾, dass das Tropin unter dem Einfluss von rauchender Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor in ein schwerlösliches Jodür übergehe, dessen Analysen nur die Wahl zwischen den Formeln



liessen. Ich glaubte damals die letztere Formel für die wahrscheinlichere erklären zu müssen, habe aber keine entscheidenden Gründe für diese beibringen können. Neuerdings habe ich durch Reduktion des Jodürs den bestimmten Nachweis geführt, dass die Formel $C_8H_{15}NJ_2$ die richtige ist. Der Name des Körpers muss daher jetzt in Tropinjodür verändert werden (früher Hydrotropinjodür).

Verschiedene Reduktionsmittel entziehen dem Jodür das Halogen, weitaus am besten wirkt aber Zinkstaub und verdünnte Salzsäure. Man setzt zweckmässig das gepulverte Jodür nach und nach zu dem Gemisch und fügt erst neue Mengen hinzu, wenn alles Jodür in Lösung gegangen ist. Die Masse erwärmt sich mässig und erst zuletzt findet

¹⁾ Diese Berichte XIV, 227.

Wasserstoffentwicklung statt. Man erwärmt schliesslich auf dem Wasserbad und zwar so lange, bis selbst bei starker Kühlung keine Trübung mehr entsteht. Dann wird vom Zink abgegossen und mit überschüssigem Natron destilliert. Es geht zunächst eine klare, stark basische Flüssigkeit über, später trennt sich das Destillat in zwei Schichten, schliesslich destilliert reines Wasser, was man daran erkennt, dass die klare Flüssigkeit sich auch beim Erwärmen nicht trübt. Aus den ersten Portionen wird durch Zusatz von festem Kalihydrat die Base abgeschieden und dann über Kali getrocknet.

Bei der Destillation geht die ganze Menge zwischen 165° und 170° über, das meiste siedet zwischen 167° und 169° . Die Analyse dieser Base führte zur Formel $C_8H_{15}N$.

	Gefunden	Berechnet
C	76.2	76.8 pCt.
H	12.2	12.0 »

Die Dampfdichte nach Hofmann im Anilindampf ergab auf Wasserstoff gleich 2 berechnet 123.9, während das Molekulargewicht 125 beträgt.

Die Base, die ich Hydrotropidin nenne, ist in Wasser nicht leicht löslich, in kaltem Wasser aber löslicher als in warmem, so dass selbst verdünnte Lösungen sich beim Erwärmen mit der Hand trüben. Der Geruch der Base erinnert an Tropidin, ist aber weit schwächer.

Das Hydrotropidin ist eine starke Base, welche die stärksten Säuren neutralisiert und meist krystallinische Salze bildet. Ihr spezifisches Gewicht beträgt bei 0° : 0.9366; bei 15° : 0.9259 pCt. Sie ist isomer mit dem Paraconin von Schiff und den von Hofmann aus dem Coniin dargestellten Basen $C_8H_{15}N$.

Das Chlorhydrat bildet weisse, etwas zerfliessliche Krystalle. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{15}NHCl$
C	58.91	59.4 pCt.
H	10.22	9.9 »

Das Sulfat krystallisiert auch, ist aber noch hygroskopischer. Das Platindoppelsalz ist in Wasser mässig löslich und krystallisiert daraus in orangegelben, wohlausgebildeten Tafeln, deren Analyse zur Formel $(C_8H_{15}NHCl)_2 PtCl_4$ führten:

	Gefunden	Berechnet
C	28.88	29.14 pCt.
H	5.18	4.9 »
Pt	29.3	29.5 »

Das Golddoppelsalz ist in kaltem Wasser schwer löslich. Aus heissem Wasser krystallisiert es in hübschen gelben Krystallen, doch findet beim Umkrystallisieren meist Reduktion statt. Das Pikrat ist

auch schwer löslich und krystallisirt aus heissem Wasser in feinen Nadeln.

Giebt man dem Tropin die von mir aus meinen Versuchen gefolgerte Formel $C_5H_7(C_2H_4OH)NCH_3$, so wird die Constitution des Hydrotropidins durch die Formel $C_5H_7(C_2H_5)NCH_3$ ausgedrückt, es erscheint demnach das Hydrotropidin als ein Methylderivat eines Tetrahydroaethylpyridins.

Ich behalte mir vor, über die Reaktionen der Verbindung später weitere Mittheilungen zu machen.

271. A. Ladenburg: Methode zur Synthese in der Pyridinreihe.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 4. Juni.)

Nachdem ich erkannt hatte, dass das Tropin sich von einem Tetrahydropyridin durch den Eintritt kohlenstoffhaltiger Radikale ableitet, war es mein Bestreben, eine Methode zu finden, um aus dem Pyridin in kohlenstoffreichere Basen dieser Reihe überzugehen, denn erst, nachdem eine solche gefunden war, konnte die Synthese des Tropins mit Aussicht auf Erfolg versucht werden.

Ich werde hier davon absehen, auf die vielen Versuche einzugehen, die ich in dieser Richtung meist ohne positives Resultat ausgeführt habe und mich damit begnügen, diejenige Methode anzugeben, welche, wie ich glaube, gestatten wird, das Problem zu lösen. Es beruht dieselbe in der Anwendung einer Reaction, welche A. W. Hofmann zur Darstellung der Homologen des Anilins führte.

Erhitzt man Pyridinäthyljodür über den Schmelzpunkt des Bleis, so erhält man eine schwarze Masse, die bei der Destillation mit überschüssigem Natron, neben Wasser, ein darin nicht lösliches, stark alkalisch reagirendes farbloses Oel liefert. Dasselbe wurde von dem Wasser getrennt, über Kali getrocknet und der Destillation unterworfen. Es fängt bei etwa 130° zu sieden an und destillirt bis 170° , ohne dass Anzeigen eines constanten Siedepunktes beobachtet werden konnten, was auch nach wiederholtem Fraktioniren nicht möglich war. Es wurde daher die Fraktion $150-160^\circ$ in Chlorhydrat¹⁾ verwandelt, wobei eine kleine Menge Oel¹⁾ ungelöst blieb und dann mit

¹⁾ Dieses Oel hat sich bei näherer Untersuchung als ein Gemenge aromatischer Kohlenwasserstoffe (Siedepunkt $80-140^\circ$) erwiesen. Die Wichtigkeit dieser Thatsache brauche ich wohl nicht näher zu begründen, da durch dieselbe für den bereits formulirten Zusammenhang zwischen Pyridin und Benzol eine sichere Grundlage gewonnen wird.

AuCl_3 gefällt. Es entstand ein krystallinischer Niederschlag, der aus heissem Wasser in hübschen gelben Prismen krystallisirte. Die Goldbestimmung desselben ergab 45.6 pCt. Gold, während Pyridingoldchlorid 46.9 pCt. und Aethylpyridingoldchlorid 44.0 pCt. verlangt. Die Mutterlauge dieses Salzes wurde durch Schwefelwasserstoff von Gold befreit und in ein Platindoppelsalz verwandelt, welches erst aus der sehr concentrirten Lösung auskrystallisirte. Dasselbe hinterliess 31.6 pCt. Platin, während Pyridinplatin 34.5 pCt. Platin und Aethylpyridinplatin 31.2 pCt. Platin verlangt.

Ferner wurde die Fraktion 160—170°, nachdem sie noch mehrfach mit Wasser ausgeschüttelt worden war (zur Entfernung von etwa beigemengtem Pyridin) in Platindoppelsalz verwandelt, welches erst bei längerem Stehen der sehr concentrirten Lösung auskrystallisirte. Dieses gab 31.3 pCt., während die Formel $(\text{C}_7\text{H}_9\text{NHCl})_2\text{PtCl}_4$ 31.2 pCt. Platin fordert.

Wenn auch diese Zahlen ziemlich genau auf die Formel eines Iridinsalzes stimmen, so bin ich doch nicht der Ansicht, dass ich eine reine Base in Händen hatte. Immerhin aber scheint mir durch diese vorläufigen, mit kleinen Mengen von Material ausgeführten Versuche hinreichend erwiesen, dass es möglich sein wird, mittelst dieser Reaction von dem Pyridin zu kohlenstoffreicheren Basen zu gelangen, welche ich in Anbetracht ihrer Eigenschaften als wahre Homologe des Pyridins anzusehen geneigt bin.

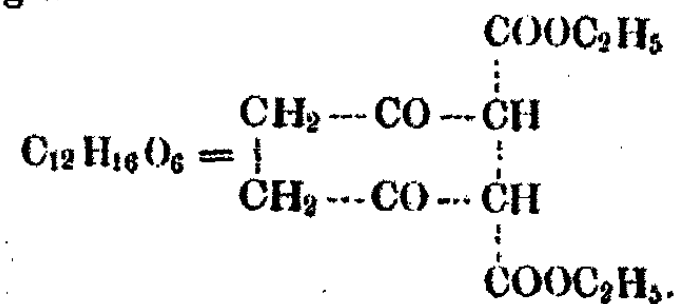
Ich will hier noch ausdrücklich hinzufügen, dass ich mir das weitere Studium dieser Reaction vorbehalte und dass ich augenblicklich Einrichtungen treffe, um dieselbe in grösserem Maassstab auszuführen. Auch erwähne ich, dass bereits Versuche im Gange sind, sauerstoffhaltige Radikale wie $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})$ etc. in ähnlicher Weise in das Pyridin einzuführen.

272. F. Herrmann: Ueber die Constitution des Succinylbernsteinsäureesters.

(Eingegangen am 22. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

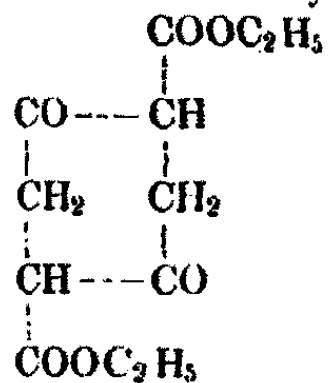
Dem Produkt der Einwirkung von Alkalimetallen auf den Bernsteinsäureäthylester hatte ich den Namen »Succinylbernsteinsäurediäthylester« beigelegt und diesen Körper als den Ester der zweibasischen Bernsteinsäure betrachtet, in welcher zwei Wasserstoffatome durch das Radical der Bernsteinsäure selbst vertreten sind.

Dieser Anschauung wurde durch die folgende Constitutionsformel¹⁾ Rechnung getragen:



A. a. O. heisst es unmittelbar anschliessend weiter: »Durch den gewählten Namen wird zwar die Vorstellung über die Vertheilung der Atome im Molekül in der Weise angedeutet, wie sie sich durch die Untersuchung ergeben hat, allein das chemische Verhalten entspricht dem Namen nicht. Durch eine einfache Reaktion lässt sich der Körper in Bernsteinsäure nicht zurückverwandeln, er besitzt vielmehr einen den Benzolderivaten sich nähernden Charakter, der durch die geschlossene Kette von sechs Kohlenstoffatomen bedingt ist.«

Es ist in der That höchst auffallend, dass bei der leicht vor sich gehenden Entstehung des Körpers die Rückbildung von Bernsteinsäure bei der Verseifung desselben durch Aufnahme von Wasser nicht stattfindet, wie es doch bei der angenommenen Constitution nach Analogie ähnlicher Verbindungen zu erwarten wäre. In einem kürzlich erschienenen Aufsatz²⁾ hat C. Duisberg die Identität seines aus Monobromacetessigester erhaltenen »Oxytetrolsäureesters« mit dem Succinylbernsteinsäureester nachgewiesen. Bei dieser Gelegenheit werden Betrachtungen über die verschiedenen Möglichkeiten der Bildungsweise des Körpers angestellt und Duisberg nimmt unter der Bezeichnung III. die folgende Constitutionsformel für den Succinylbernsteinsäureester an³⁾:



welche meiner Meinung nach dem chemischen Charakter des Körpers besser entspricht, als die bisher von mir angenommene. In analoger Weise, wie Duisberg dies für die Bildung seines Oxytetrolsäureesters aus Monobromacetessigester ausführt, kann man sich den Zusammentritt zweier Moleküle Bernsteinsäureester zu der oben formulirten Verbindung zur Vorstellung bringen. Diese Formel unterscheidet sich von der bisher von mir angenommenen sehr wesentlich dadurch, dass

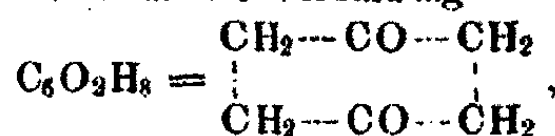
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 211, 308.

²⁾ Diese Berichte XVI, 133.

³⁾ A. a. O. S. 137.

der so constituirte Körper als ein einfaches Derivat der Bernsteinsäure nicht mehr erscheint, während seinem übrigen Verhalten vollauf Rechnung getragen wird, insbesondere auch dem Umstande, dass von der Chinonhydrodicarbonsäure, welche den Derivaten, die einen Mindergehalt von zwei Wasserstoffatomen im Kerne zeigen, angehört, trotz ihrer Beständigkeit ein Anhydrid nicht erhalten werden konnte. Ein positiver Beweis für die Richtigkeit der von Duisberg aufgestellten Formel wird zu erbringen sein durch das Studium der Produkte, welche bei Einwirkung von nasceirendem Wasserstoff auf den Succinylobernsteinsäureester in alkalischer Lösung entstehen. Es wird diese Untersuchung, an deren Fortführung ich behindert bin, demnächst von befreundeter Seite von Neuem in Angriff genommen werden.

Es ist selbstverständlich, dass der Name »Succinylobernsteinsäureester« bei Annahme der Formel von Duisberg nicht mehr zu Recht besteht. Die rationelle Benennung des Körpers, wobei weitschweifige und übelklingende Ausdrücke kaum zu vermeiden sind, begegnet verschiedenen Schwierigkeiten, da leider die Nomenklatur der Carbon- und Sulfosäuren nicht mit Consequenz durchgeführt ist, indem die Gruppe CO_2H oder SO_3H bald als Addendum bald als Substituens zu verstehen ist. Die Beziehungen, welche der Körper zum Chinon zeigt, werden in erster Linie bei seiner Benennung maassgebend sein. Er erscheint als ein Derivat der Verbindung



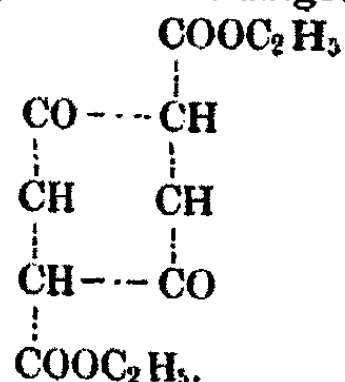
welche ich mit dem Namen Chinontetrahydrür bezeichne habe, wenn man sich in derselben zwei Wasserstoffatome (und zwar solche, die in dem geschlossenen Ring von sechs Kohlenstoffatomen in der Parastellung zu einander befindlich sind) durch zwei Gruppen, $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, ersetzt denkt. Der auf diese Beziehung Rücksicht nehmende Name für die in Frage stehende Verbindung würde sein Chinontetrahydrürdicarbonsäurediäthylester. Durch unvollkommene Verseifung entsteht aus diesem Körper zunächst der Monäthylester der Chinontetrahydrürdicarbonsäure und aus letzterem durch Abspaltung von Kohlensäure der Chinontetrahydrürmonocarbonsäureäthylester, welcher früher mit dem Namen »Succinylopropionsäureester« belegt worden ist.

Aus dem Chinontetrahydrürdicarbonsäurediäthylester entsteht durch Herausnahme von zwei Wasserstoffatomen der früher als Chinonhydrodicarbonsäurediäthylester¹⁾ bezeichnete Körper. Bezüglich der durch Oxydationsmittel herausgenommenen Wasserstoffatome ist man zunächst berechtigt, dieselben in analoger Stellung im Molekül befindlich an-

¹⁾ In dem erwähnten Aufsatze von Duisberg findet sich mit Consequenz der Name Chinhydrodicarbonsäure(ester) gebraucht, wohl aus Veranlassung eines Schreibfehlers.

zunehmen. Da der resultierende Körper noch die dem ursprünglichen Ester zukommende Eigenschaft besitzt, dass in ihm zwei Wasserstoffatome vorhanden sind, welche durch Metallatome ersetzt werden können, so erscheint die Annahme plausibel, dass nicht solche Wasserstoffatome austreten, denen durch die Nachbarschaft von negativen Gruppen die eben erwähnte Eigenschaft (ähnlich wie im Acetessigester und Malonsäureester) verliehen wird.

Die Constitution des entstehenden Körpers würde also am deutlichsten durch die folgende Formel ausgedrückt:

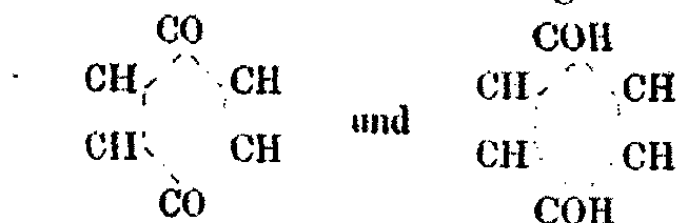


Der Name für diese Verbindung müsste schärfer präcisirt werden als bisher. Dieselbe erscheint als Derivat des hypothetischen Körpers

$\text{CH} \text{ --- } \text{CO} \text{ --- } \text{CH}_2$
 $\text{CH}_2 \text{ --- } \text{CO} \text{ --- } \text{CH}$,

welcher Chinondihydrür zu benennen und vom Hydrochinon, in welchem Hydroxylgruppen angenommen werden müssen, wohl zu unterscheiden ist.¹⁾ Der rationelle Name würde also sein: Diäthylester der Chinondihydrürdicarbonsäure.

Weiterhin ergeben sich ungezwungen die Constitutionsformeln für das Chinon und das Hydrochinon als die folgenden²⁾:



Alle hier besprochenen Verbindungen besitzen einen Kern von 6 Kohlenstoffatomen, der bei den einfachen bei gewöhnlicher Temperatur verlaufenden Reaktionen, welche den Uebergang der einen Körperklasse zur andern vermitteln, intakt bleibt. Die Summe der

¹⁾ Vgl. Ann. Chem. Pharm 211, 330.

²⁾ In den zuletzt erwähnten Formeln einzelne Kohlenstoffatome durch Striche mit einander zu verbinden, erachte ich als *signum observationis* für den Umstand, dass die betreffenden Atome mit weniger Elementaratomen oder Gruppen von solchen in Bindung stehen, als sie im Maximo zu binden vermögen, für überflüssig. Unberechtigt und verwerflich erscheint jedoch eine solche Beziehungsweise deshalb, weil dadurch die Vorstellung erweckt wird, als ob zwischen so bezeichneten Atomen irgend welche durch thatsächliche Beobachtung nachgewiesene Beziehung bestände. Durch die folgenden Schemata würden im Sinne der modernen Theorie, die auf dem Dogma von der

Werthigkeiten der Atome oder Atomgruppen, welche an diesen Kern von 6 Kohlenstoffatomen angelagert sind, beträgt bei den Derivaten des Chinontetrahydrürs 12, bei denen des Chinondihydrürs 10, bei denen des Chinons 8, und endlich bei denen des Hydrochinons 6. Den Körpern der beiden ersten Klassen kommt die Eigenschaft der Fluorescenz in Lösung sowohl als in Krystallen zu, sobald an dem Kern von 6 Kohlenstoffatomen Carboxylgruppen angelagert sind. Die Widerstandsfähigkeit des Kernes von 6 Kohlenstoffatomen, gewissen Reaktionen gegenüber, scheint mit dessen abnehmender Werthigkeit zu wachsen.

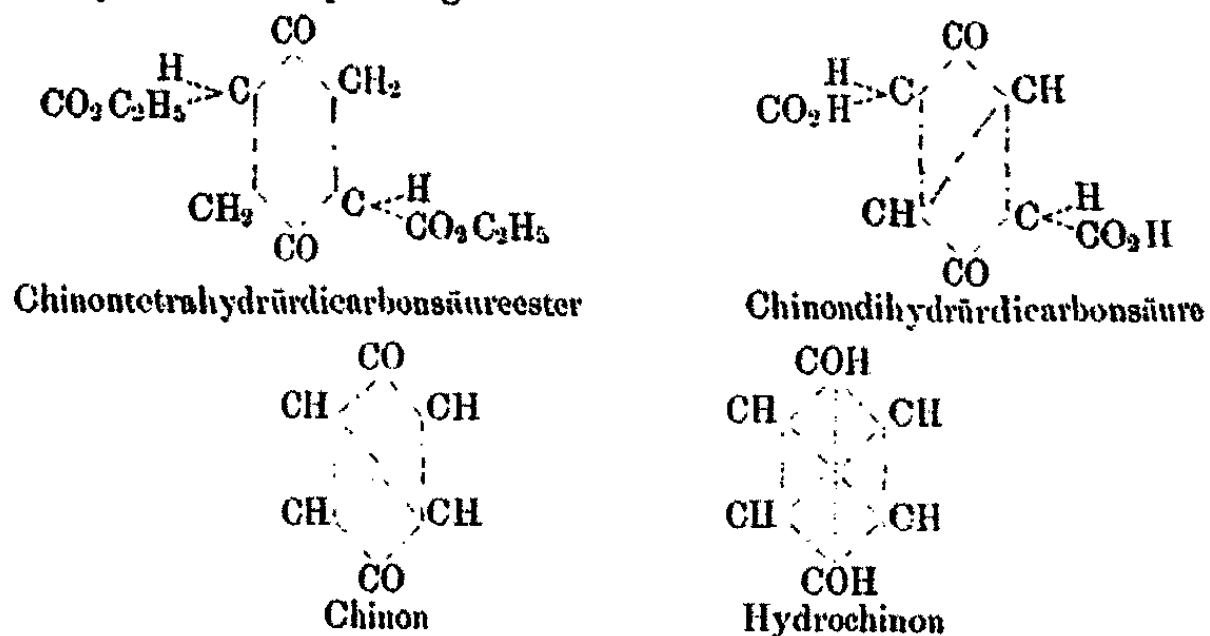
Griesheim a/Main, Mai 1883.

273. E. Lippmann und F. Fleissner: Zur Kenntniss der Azyline.

[Mittheilung aus dem Universitäts-Laboratorium im Conviktgebäude in Wien.]
(Eingegangen am 4. Juni; vorgetragen in der Sitzung vom 21. Mai vom Verfasser.)

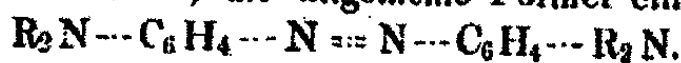
Wir theilen hiermit die Resultate der fortgesetzten Untersuchungen über die von uns vor einiger Zeit dargestellten Azyline, erhalten durch Einwirkung von Stickoxyd auf tertiäre Amine, mit. Das merkwürdige Verhalten dieser Farbstoffe, das sich theilweise von jenem der Azoverbindungen unterscheidet, hat uns veranlasst, für die Körper-

constanten Vierwerthigkeit des Kohlenstoffatoms fasst, die Constitutionsformeln der besprochenen Körper ausgedrückt:

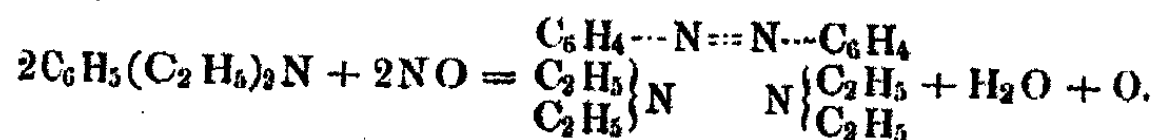


Die oben ausgesprochene Meinung verbietet mir der wohl leicht sich geltend machenden Ansicht beizupflichten, als ob durch die vorstehenden Formeln eine Stütze oder gar ein Beweis für die Constitution des Benzols erbracht ist in dem Sinne, dass in demselben jedes Kohlenstoffatom mit drei anderen gleichzeitig in Bindung stehe.

klasse die Formel $R_2N \cdots C_6H_3 \cdots N \cdots N \cdots C_6H_3 \cdots R_2N$, wo R irgend einen Alkylrest bedeutet, aufzustellen. Neuordings fortgesetzte Studien dieser Verbindungen lehren jedoch, dass die für die Azyline charakteristische Stickstoffgruppe mit jener der Azokörper gleich angenommen werden muss $\cdots N \cdots N \cdots$; die allgemeine Formel eines Azylius wäre dann:



Diese Formel unterscheidet sich, wie leicht ersichtlich, durch einen Mehrgehalt von zwei Atomen Wasserstoff. Stickoxyd wirkt dann auf tertiäre Basen Wasserstoff entziehend ein, während Stickstoff an seine Stelle tritt:



Natürlich tritt der Sauerstoff nicht frei auf, er wird zur Oxydation der unverändert gebliebenen Base verwendet. Dafür sprechen die in den alkoholischen Mutterlaugen gefundenen harzigen Oxydationsprodukte und die nicht der Theorie entsprechende Ausbeute¹⁾.

Die mit wiederholt gereinigtem Material sorgfältigst ausgeführten Elementaranalysen ergaben die Richtigkeit der zuletzt ausgeführten Anschauung und tritt der Unterschied zwischen den beiden in Frage stehenden Formeln, namentlich in der Kohlenstoff- und Wasserstoff-Bestimmung der Anfangsglieder der Reihe auf, während er bei den trockenen Homologen verschwindet.

Was die Eigenschaften dieser Körper betrifft, so sind dieselben unverändert geblieben und haben die in unserer ersten Abhandlung angeführten Daten ihre volle Gültigkeit behalten. Wir lassen nur die Analysen der Anfangsglieder der Reihe folgen:

Dimethylanilinazylin.

I. 0.1602 g gaben, nach Kupfer verbrannt, 0.4186 g Kohlensäure und 0.113 g Wasser.

II. 0.2152 g gaben 0.5633 g Kohlensäure und 0.146 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	$C_{16}H_{18}N_4$	$C_{16}H_{20}N_4$
C	71.3	71.3	72.18	71.6 pCt.
H	7.8	7.54	6.76	7.41 »

Diäthylanilinazylin.

I. 0.2163 g gaben 0.587 g Kohlensäure und 0.1704 g Wasser.

II. 0.219 g gaben 0.5973 g Kohlensäure und 0.1746 g Wasser.

¹⁾ Das Diäthylanilin liefert 50 pCt. der theoretischen Ausbeute an Azylin, weshalb die nachfolgenden Versuche beinahe ausschliesslich hiermit ausgeführt wurden.

In 100 Theilen:

	Versuch		Berechnet für	
	I.	II.	$C_{20}H_{26}N_4$	$C_{20}H_{28}N_4$
C	74.0	74.38	74.53	74.07 pCt.
H	8.7	8.86	8.07	8.64 »

Dipropylanilinazylin.

- I. 0.228 g gaben 0.6351 g Kohlensäure und 0.2013 g Wasser.
 II. 0.1975 g gaben 0.5488 g Kohlensäure und 0.1739 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Versuch		Berechnet für	
	I.	II.	$C_{24}H_{34}N_4$	$C_{24}H_{36}N_4$
C	75.96	75.78	76.2	75.78 pCt.
H	9.0	9.47	8.9	9.47 »

Herr Prof. Schrauf war so freundlich, die Messungen der Krystalle des Diäthylanilinazylins vorzunehmen, und theilte uns hierüber folgendes mit:

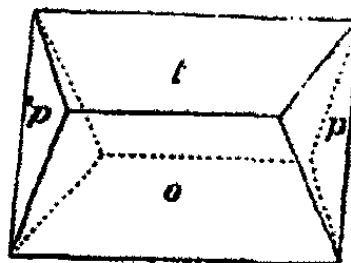
Diäthylanilinazylin.

Monosymmetrisch $\eta = 90^\circ 30'$ $a : b : c = 1 : 0.7108 : 0.9493$. Beobachtete Flächen. $a(100)$; $m(110)$; $t(101)$; $e(\bar{5}01)$; $p(321)$; $\pi(\bar{3}21)$; $\sigma(\bar{4}27)$ — $b(010)$ nur als Spaltfläche beobachtet. Vorherrschende Combinationen: $atemp\pi$ — atp — $atp\sigma$ (σ meist gekrümmt).

Berechnet	Beobachtet
$am = 54^\circ 18'$	$54^\circ 16'$
$at = 42 \quad 2$	$42 \quad 2$
$ae = 12 \quad 8$	$12 \quad 20$
$pp = 79 \quad 54$	$79 \quad 58$
$ap = 43 \quad 17$	$43 \quad 24$
$tp = 45 \quad 26$	$45 \quad 24$
$mp = 18 \quad 52$	$19 \quad 0$
$a\pi = 46 \quad 15$	$46 \quad 30$
$m\pi = 17 \quad 39$	$17 \quad 50$
$a\sigma = 69 \quad 33$	$69 \quad 50$
$p\sigma = 80 \quad 11$	$80 \quad 11$

Die Krystalle dieser Substanz sind bei einer Grösse von circa 4 mm lichtröthlichbraun und fluoresciren mit blauem Schiller. Sie sind dichroitisch, für Schwingungen parallel der Symmetrieebene dunkelbraun, senkrecht dagegen hellgelb. $\beta_g = 1.507$. Axenausstritt nicht beobachtet. Volumgewicht bestimmt mit 0.12 g Substanz annähernd 1.107 bei $15^\circ C$.

Fig. 1.



Derivate der Azyline.

Chloroplatinat des Dimethylanilinazyline.

Die salzsaure Lösung der Base wurde mit Platinchlorid gefüllt. Der mit der Pumpe abgesaugte Niederschlag wurde mit salzsäurehaltigem Wasser gewaschen. Dichroitisches Krystallpulver, das im auffallenden Licht grün, im durchfallenden roth erscheint.

I. 0.2712 g gaben 0.2827 g Kohlensäure und 0.0875 g Wasser.

II. 0.2718 g gaben 0.2840 g Kohlensäure und 0.0733 g Wasser.

I. 0.2667 g gaben geglüht 0.0765 g Platin.

II. 0.2432 g gaben geglüht 0.0702 g Platin.

0.4500 g gaben bei 21° C. und 745 mm 35 ccm N.

0.2816 g lieferten mit CaO geglüht u. s. w. 0.363 g Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{16}H_{20}N_4 + PtCl_6H_2$
	I.	II.	
C	28.5	28.42	28.44 pCt.
H	3.57	2.98	2.94 »
Pt	28.65	28.86	28.69 »
N	8.73	—	8.26 »
Cl	31.83	—	31.44 »

Chloroplatinat des Diäthylanilinazyline.

Mikroskopisch kleine braunrothe, kupfergrün schillernde Täfelchen sechseitigen Umrisses.

Trimetrisch; $c(001)$ die Fläche der Tafel begrenzt durch die Tracen von $a(100)$ $m(110)$.

$$am = 57\frac{1}{2}.$$

$$am' = 58\frac{1}{2} \text{ beobachtet unter dem Mikroskop.}$$

$$mm' = 63.$$

Dichroitisch; für Schwingungen parallel der Kante ac dunkelbraunroth, senkrecht hellgelb. (Schraub.)

0.2687 g gaben 0.2687 g Kohlensäure und 0.0973 g Wasser.

0.228 g gaben mit CaO geglüht u. s. w. 0.2638 g Chlorsilber.

0.2466 g gaben bei 18° C. 745 mm Bar. 18 ccm N.

0.3053 g gaben 0.0805 g Platin.

0.2770 g gaben 0.0730 g Platin.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{20}H_{28}N_4 + PtCl_6H_2$
C	32.82		32.72 pCt.
H	4.02		4.09 »
Cl	28.6		29.04 »
N	8.1		7.65 »
Pt	26.36	26.36	26.35 »

Ferrocyanwasserstoffsäures Diäthylanilinazylin.

Eine alkoholische Lösung der Base wurde durch eine solche von Ferrocyanwasserstoffsäure nach Liebigs Methode bereitet, gefüllt, durch Decantation gewaschen und mit der Pumpe abgesaugt.

Braune, rhomboëdrische Blättchen mit dem Winkel von 30°. Für die Schwingungen parallel der kürzeren Diagonale dunkel, für dieselben parallel der längeren hellgelbbraun.

0.4539 g gaben geglüht 0.0694 g Fe_2O_3 .

	Gefunden	Berechnet für $[(\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_2)_2]\text{H}_4\text{FeCy}_6$
Fe	10.7	10.4 pCt.

Pikrat des Dipropylanilinazylins.

Durch Fällen einer kalten alkoholischen Lösung des Azylins mittelst Pikrinsäure, in Alkohol gelöst, erhalten, stellt es orangerothe in kaltem Wasser vollkommen unlösliche Krystalle vor.

0.2006 g gaben 0.3803 g Kohlensäure und 0.0898 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{2}[\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3\text{O}_3]$
C	51.7	51.51 pCt.
H	4.94	5.1 »

Pikrat des Diamylanilinazylins

bildet kleine citronengelbe Krystalle, die in Alkohol, Wasser sehr schwer löslich sind: ihre Analyse ergab Folgendes:

0.2000 g gaben 0.406 g Kohlensäure und 0.1087 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{33}\text{H}_{52}\text{N}_4\text{2}[\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3\text{O}]$
C	55.36	55.58 pCt.
H	6.04	6.1 »

Perjodide.

Dieselben werden durch Fällung einer alkoholischen Lösung der Base durch eine gleiche Jodlösung erhalten. Meistens metallisch glänzend, zeichnen sie sich durch Dichroismus aus. Aehnliche Verbindungen gehen gewisse Derivate der Ammoniumbasen, z. B. das Tetraäthylammoniumjodür, ein¹⁾; aber auch Alkaloide, wie Chinin, Cinchonin u. s. w. bilden analoge Verbindungen, welche Joergensen²⁾, der dieselben sehr ausführlich untersucht hat, Acidperjodide genannt hat.

¹⁾ Weltzien, Ann. Chem. Pharm. 86, 91.

²⁾ Journ. f. pract. Chem. 2, 3, 14, 15 N. F.

Die Perjodide der Azyline sind in Wasser unlöslich, werden von Alkalien, HgO, Silbernitrat vollkommen zersetzt, indem sich durch Einwirkung der ersteren Jod und jodsaures Kalium bildet und das Azylin regenerirt wird.

Sie sind als Additionsprodukte, nicht als Substitutionsderivate der Azyline aufzufassen. (Ob nicht nach dem Vorgange von Joergensen ein Theil des Jod als Jodwasserstoff gebunden ist, mag dahin gestellt bleiben.)

1.0025 g Perjodid wurden durch Kochen mit Natronlauge zersetzt, mit Chloroform das Azylin ausgeschüttelt und die Lösung am Wasserbade in einer tarirten Schale verdunstet.

Der bei 100° C. getrocknete Rückstand wog 0.464 g, dies entspricht 45.95 pCt., während die Formel $2C_{20}H_{28}N_4 + 6J$ 46.28 pCt. Azylin verlangt. In der wässrigen Lösung befindet sich Jodkalium mit Kaliumjodat gemengt.

Diäthylanilinazylin-Perjodid.

Das aus Amylalkohol umkrystallisirte Präparat stellt, nach einer Mittheilung von Prof. Schrauf, sehr kleine mikroskopische Flitterchen vor, die unter dem Mikroskop gelegentlich Krystallcontouren zeigen. Die Form ist ähnlich einer sechsseitigen, nach der Makroaxe verzogenen Tafel trimetrischer Symmetrie. An den kleinsten Flitterchen konnte der Winkel von 60° beobachtet werden. Eine kleine Tafel zeigt eine Bruchfläche mit scharf verlaufender Contour, die gegen die Makroaxe den Winkel von 45° bildete. Ueberaus wichtig ist an diesem Körper der grosse Unterschied in der Stärke der Lichtabsorption, welche für eine bestimmte Schwingungsrichtung selbst Undurchsichtigkeit des Körpers hervorruft. Und zwar erfolgt das Maximum der Absorption für Vibrationen parallel der Makroaxe. Hier ist der Körper undurchsichtig und tief dunkelschwarzblau. Für Vibrationen senkrecht dagegen ist der Körper hell lavendelgrau ins grüne und durchsichtig. Der Strich ist smaragdgrün, der Flächenschiller bläulich violett.

0.3947 g gaben 0.4877 g Kohlensäure und 0.126 g Wasser.

0.2764 g gaben mit Kalk geglüht u. s. w. 0.2777 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $4C_{10}H_{14}N_2 + 6J$
C	33.69	34.04 pCt.
H	3.54	3.9 »
J	54.27	54.04 »

Dipropylanilinazylin-Perjodid.

Prachtvoll violette glänzende Nadeln, die man aus Alkohol umkrystallisiren kann.

0.2811 g gaben 0.3947 g Kohlensäure und 0.1282 g Wasser.
0.2513 g gaben, mit CaO geglüht u. s. w., 0.2319 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet $4C_{13}H_{18}N_2 + 6J$
C	38.2	37.8 pCt.
H	5.0	4.73 »
J	49.87	50.06 »

Dibutylanilin-Perjodid.

Dunkle Krystalle mit blauem Flächenschimmer.
0.1961 g gaben, mit CaO geglüht u. s. w., 0.1675 g Jodsilber.

	Gefunden	Berechnet $4C_{14}H_{22}N_2 + 6J$
J	46.2	46.6 pCt.

Diamylanilinazylin-Perjodid.

Schwarze Kryställchen mit violetter Flächenschimmer.
0.246 g gaben 0.3961 g Kohlensäure und 0.1356 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $4C_{16}H_{26}N_2 + 6J$
C	43.9	43.98 pCt.
H	6.1	5.95 »

Einwirkung von salpetriger Säure auf die Azyline.

Zu der Lösung der Base in Eisessig wurde tropfenweise eine wässrige, berechnete Mengen Kaliumnitrit enthaltend, zugesetzt. Die ursprünglich dunkelgrüne Farbe der Lösung geht in eine rothbraune über, wodurch das Ende der Reaktion angezeigt wird. Als wir diesen Versuch mit dem Dimethylanilinazylin anstellten, erhielten wir, nachdem die saure Lösung mit Soda neutralisirt ward, einen Krystallbrei aus kleinen Nadelchen bestehend. Dieser wurde abgesaugt, aus Alkohol umkrystallisirt, schliesslich in diesem Mittel gelöst und mit Ligroïn gefällt. Gelbe, stahlblau glänzende Nadeln. Schmelzpunkt 162 bis 163° C., die sich nicht mit Säuren verbinden und in jeder Beziehung identisch befunden wurden mit dem von Schraube zuerst dargestellten, später von Weber¹⁾ und Wurster²⁾ genauer studirten Paranitrodimethylanilin.

- I. 0.1754 g gaben 0.3738 g Kohlensäure und 0.102 g Wasser.
II. 0.1825 g gaben 0.3898 g Kohlensäure und 0.0964 g Wasser.
0.2243 g gaben bei 22° C. und 733 mm 34.5 ccm Stickstoff.

¹⁾ Diese Berichte VII, 714: X, 761.

²⁾ Diese Berichte XII, 528.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_8H_9(NO_2)(CH_3)_2N$ 57.88 pCt.
	I.	II.	
C	58.11	58.15	57.88 pCt.
H	6.4	5.95	6.0 »
N	16.8	—	16.9 »

Zur Verallgemeinerung dieser Reaktion wurde nun auch das Diäthylanilinazylin, genau auf dieselbe Weise, in das bisher noch unbekannte Nitroprodukt des Diäthylanilins übergeführt und desshalb mit dem durch Oxydation aus dem Nitrosodiäthylanilin dargestellten Präparat verglichen. Auch hier wurde vollkommene Identität constatirt.

Darstellung des Nitrodiäthylanilins aus Nitrosodiäthylanilin.

Letzteres wurde genau nach den Angaben von Kopp¹⁾ aus salpetrinsaurem Natrium, Salzsäure und Diäthylanilin dargestellt. Es zeigte nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den richtigen Schmelzpunkt von 84° C. Dieses so bereitete Nitrosoderivat wurde in schwefelsaurer Lösung mit berechneten Mengen Kaliumpermanganat versetzt, längere Zeit stehen gelassen und mit Aether ausgeschüttelt, dann aus Alkohol und Ligroin umkrystallisirt. Ausbeute: das Gewicht der angewandten Nitrosoverbindung.

Das so erhaltene Präparat zeigte genau den Schmelzpunkt von 76° C., wie das aus Azylin bereitete. Beide krystallisiren in schwefelgelben Nadeln; die schwach blau fluoresciren sind in heissem Alkohol leicht, in Ligroin schwierig löslich.

Professor Schrauf theilt mir über die Krystallform des aus dem Azylin dargestellten Nitroprodukts Folgendes mit:

»Beobachtete Flächen $a(100)$, $c(001)$, $m(110)$, $d(10\bar{1})$, $b(010)$. Spaltfläche; ac sind vorherrschend entwickelt. Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1.0342 : 1 : 0.8245 \quad \eta = 99^\circ 27'$$

beobachtet:

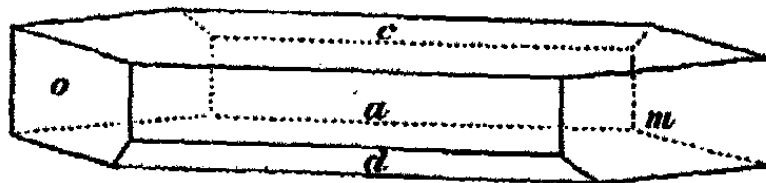
$$ac = 80^\circ 33'$$

$$ad = 51 \quad 6$$

$$am = 45 \quad 34$$

$$cm = 83 \quad 16 \quad \text{berechnet } 83^\circ 24'$$

Fig. 2.



¹⁾ A. Kopp, diese Berichte VIII, 621.

Die Substanz ist schwach dichroitisch; für Schwingungen parallel der Orthoaxe (Kante ac) gelbbraunlich, für Schwingungen senkrecht dagegen, lichtscharf gelb. Axenaustritt nicht beobachtet.*

- I. 0.1984 g gaben 0.452 g Kohlensäure und 0.1281 g Wasser.
 II. 0.2554 g gaben bei 741 mm und 20° C. 31 ccm N.
 III. 0.2429 g » » 749 mm » 18° C. 31 »
 IV. 0.2243 g » 0.5072 g Kohlensäure und 0.147 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_6H_4(NO_2)(C_2H_5)_2N$
	I.	II.	III.	IV.	
C	62.1	—	—	61.66	61.85 pCt.
H	7.1	—	—	7.28	7.21 »
N	—	14.1	14.5	—	14.3 »

Die zu den Analysen I und II verwendete Substanz wurde aus dem Azylin durch NHO_2 , jene zu den Analysen III und IV aus Nitrosodifäthylanilin durch Oxydation bereitet.

Beide Nitroprodukte zeigen einen stärkeren basischen Charakter als jenes des Dimethylanilin, sie geben beide eine krystallisirte Platinsalz, welches sich in dünnen, säulenförmigen Kryställchen mit Prismenwinkel von 61° ausscheidet und asymmetrisch krystallisirt (Schrauf).

0.3049 g gaben 0.074 g Platin.

Pt	Gefunden		Berechnet für $2[C_6H_4(NO_2)(C_2H_5)_2N] + H_2Cl_6Pt$	
	Pt	24.27	Pt	24.37 pCt.

Die Ausbeute an der Nitroverbindung aus Azylin ist, wenn man die Lösung des Kaliumnitrits langsam unter Kühlung einfließen lässt, eine befriedigende.

1.9491 g gaben, mit NHO_2 behandelt, nachdem die Flüssigkeit mit Potasche neutralisirt war, wobei etwas Substanz in die alkalische, stark gelb gefärbte Lösung übergang, einen Niederschlag, der abgesaugt, getrocknet 1.5 g wog. Dies entspricht, da die Theorie 2.5 verlangt, einer Ausbeute von 65.6 pCt.

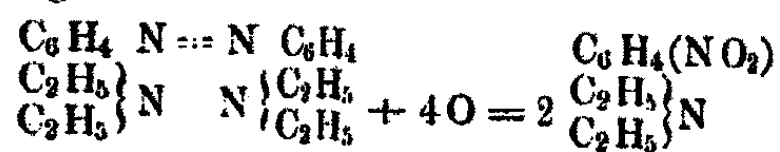
Die salpetrige Säure wirkt bei dieser Reaktion oxydirend, indem sie selbst zu NO reducirt wird; ähnlich wie bei der Reaktion auf Protocatechusäure und Brenzkatechin¹⁾ wird ein Aminflügel zum Theil oxydirt zu Kohlensäure und Wasser und wenig harzigen Produkten.

Die Spaltung eines Azylins von nachfolgender Struktur



¹⁾ Barth, Monatsh. 1880; Gruber, Sitzb. d. Wien. Akad. 79.

konnte in der Weise vor sich gehen, dass sich 2N loslösen und 2NO, respective 2NO₂ an ihre Stelle treten, oder dass die doppelte Bindung in der Richtung der punktierten Linie gelöst wird und sich je 2O an 1 Atom N anlagern:



In der That musste, wenn die Reaktion nach dieser letzteren Gleichung vor sich ging, bei dem Process kein oder nur eine sehr kleine Menge Stickgas frei werden. In einem mit Kohlensäure gefüllten Apparat, wo die Säure durch Glühen von Natriumbicarbonat entwickelt wurde, bewerkstelligte man die langsame Zersetzung von 0.5602 g Diäthylanilinazylin durch einen Ueberschuss von salpetrig-saurem Kalium.

Die Kohlensäure wurde durch Kalilauge in 2 Waschflaschen, das NO durch eine Lösung von 50 g Chromsäure in 100 g verdünnter Salpetersäure¹⁾ absorbiert. Das sich etwa entwickelnde Gas wurde in einem Eudiometer, welches mit einer mit Eisenvitriol gesättigten Lösung gefüllt war, aufgefangen. Wir erhielten eine kaum messbare Menge Stickstoff anstatt der berechneten 38.5 cm. Hieraus ergibt sich unzweifelhaft, dass sich an den Stickstoff Sauerstoff anlagert, um ein Paranitroderivat zu bilden, was nur erklärt werden kann, wenn sich schon vorher im Azylin der Stickstoff in der Parastellung befand.

Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustand.

Von den Wasserstoffentwicklern benutzten wir bald das Zinnchlorür, obgleich Zinn und Salzsäure, Jodwasserstoffsäure und amorpher Phosphor, Kupferchlorür auch reducirend wirken. Diäthylanilinazylin wurde in concentrirter Salzsäure gelöst, mit einer sehr concentrirten Zinnchlorürlösung²⁾ bis zur Entfärbung versetzt, kurze Zeit gekocht, schnell erkalten gelassen und in concentrirte überschüssige Natronlauge eingegossen, um das Zinnoxid zu lösen und schliesslich mit Aether extrahirt.

Nach Entfernung desselben erhielten wir eine ansehnliche Menge eines Oels, 91 pCt. der theoretischen Ausbeute, welches einen constanten Siedepunkt 260—262° C. (uncorr.) zeigte. Das so erhaltene Reduktionsprodukt, im Vacuum noch einmal destillirt, stellt ein farbloses Oel vor, welches sich wie Anilin an der Luft schnell bräunt.

0.2823 g gaben 0.7586 g Kohlensäure und 0.2469 g Wasser.

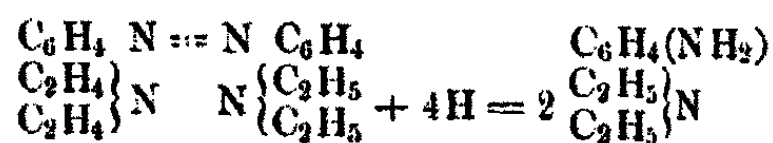
¹⁾ Böhmer, Zeitschr. f. anal. Chem., 21, 212.

²⁾ Hierbei bildet sich nicht die geringste Menge Anilin.

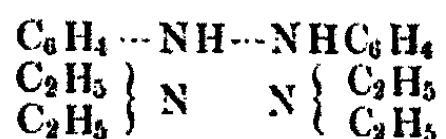
In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_4(NH)_2(C_2H_5)_2N$
C	73.28	73.6 pCt.
H	9.71	9.75 »

Es hatten sich demnach 4H an die beiden Stickstoffatome angelagert, um 2 Moleküle Diäthylparaphenyldiamin zu bilden.



Indessen hätte die Anlagerung von Wasserstoff die Bildung einer Hydrazoverbindung veranlassen können, die ähnliche Zahlen in der Analyse verlangen würde.



Zur Entscheidung dieser Frage wurde aus Nitrosodiäthylanilin mittelst Zinnchlorür das bisher noch nicht bekannte Diäthylparaphenyldiamin dargestellt. Dasselbe zeigte sofort den constanten Siedepunkt 260—262° C. (uncorr.).

Beide Basen, jene aus Azylin wie die aus Nitrosodiäthylanilin zeigten nun gegenüber Sauerstoff und verschiedenen Reagentien vollkommen gleiches Verhalten.

- Mit Eisenchlorid Rothfärbung, dann Fällung,
- » unterchlorigsaurem Natrium Braunfärbung,
 - » chromsaurem Kalium violette Färbung,
 - » Pikrinsäure in Alkohol Grünfärbung, später gelben körnigen Niederschlag,
 - » Jodlösung und Kupfervitriollösung, Rothfärbung.

Zum Behafe weiterer Identificirung stellten wir aus beiden Amido-derivaten verschiedener Abkunft die Platinsalze dar und verglichen dieselben. Die salzsaure Lösung liefert mit Platinchlorid versetzt nach längerer Zeit ein schönes krystallinisches Platinsalz, das langsam auskrystallisirt, rothe, schnell aus der Lösung herausgefallen, gelbe Farbe zeigt.

Prof. Schrauf war so freundlich, uns hierüber Folgendes mitzutheilen:

»Die Form der vorliegenden Krystalle versinnlicht Fig. 3. Es sind 2 mm grosse, sehr dünntafelförmige Individuen von gelbbrauner Farbe und mit theilweise gekrümmten Flächen. Nimmt man die nachfolgenden Indices der Flächen an: a (100), b (010), p (111), s (133), t (103), so folgt aus den möglichen Beobachtungen:

$$at = 62^{\circ} 5'$$

$$ap = 47 45$$

$$as = 75 0$$

$$ps = 61 5$$

$$bs = 38 5$$

$$bp = 51 40$$

$$ts = 58 30$$

$$bt = 96 30$$

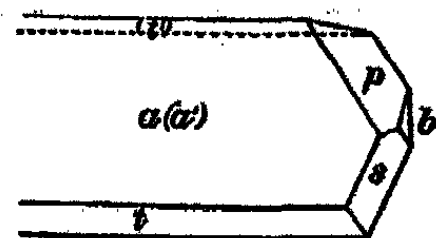
$$ab = 92 5$$

$$\text{Kante } \frac{a}{t} : \frac{a}{s} = 62^{\circ}$$

$$\frac{a}{t} : \frac{a}{p} = 52$$

$$\frac{a}{s} : \frac{a}{p} = 66$$

Fig. 8.



das Parametersystem:

asymmetrisch; (100) (010) = $92^{\circ} 5'$; (010) (001) = $82^{\circ} 30'$
 (100) (001) = $86 30$

$$a : b : c = 0.94 : 1 : 1.58,$$

welches theilweise ähnlich ist jenem des Tetraäthylphenylendiamins.

Auf der Fläche a (100) ist eine der Schwingungsrichtungen, nahe parallel der Kante $\frac{a}{p}$, und bildet mit der Kante $\frac{a}{t}$ den Winkel 43° .

Für diese Richtung ist die Axenfarbe braun, für die darauf senkrechte Richtung ist hingegen der Farbenton hell bräunlich gelb.

- I. 0.3337g gaben 0.3598g Kohlensäure und 0.1272g Wasser.
 II. 0.3244g » 0.4624g Chlorsilber.
 III. 0.2031g » 0.2913g »
 IV. 0.3485g » 0.0838g Platin.
 V. 0.3338g » 0.0802g »
 VI. 0.2790g » 0.0673g »
 VII. 0.253g » 0.0603g »
 VIII. 0.3640g » 0.0873g »
 IX. 0.3657g » 0.3946g Kohlensäure und 0.1471g Wasser.
 X. 0.2068g » 0.2960g Chlorsilber.

	Gefunden									
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.
C	29.4	—	—	—	—	—	—	—	29.43	—
H	4.2	—	—	—	—	—	—	—	4.47	—
Cl	—	35.04	35.38	—	—	—	—	—	—	35.38
Pt	—	—	—	23.98	24.03	24.10	23.91	23.93	—	—

Berechnet für $2[\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}] + 4\text{HCl} + \text{PtCl}_4$

29.61 pCt.

4.19 »

35.04 »

23.98 »

Analysen I bis inclusive VII dieses sauren¹⁾ Platinsalzes wurden mit Präparaten gemacht, die aus dem Azylin, während jene von VIII bis X aus Nitrosodiäthylanilin dargestellt worden sind.

Einwirkung der Alkyljodide auf die Azyline.

Dieselbe geht bereits bei 100°C . vor sich, die dunkelgrüne Farbe der Lösung verwandelt sich in eine dunkelrothe, wenn man 1 Molekül der Base mit 4 Molekülen des betreffenden Alkyljodids z. B. Diäthylanilinazylin und etwas Alkohol im zugeschmolzenen Rohre erhitzt. Nach einigen Stunden erstarrt der Röhreninhalt zu einer festen Masse. Derselbe wird mit der Pumpe abgesaugt, dann in wenig Wasser gelöst und mit Aetheralkohol gefällt. Man erhält das Gewicht des angewandten Azylins oder 33 pCt. der theoretischen Ausbeute. Allerdings kann man aus der durch freies Jod braun gefärbten Mutterlauge durch Eindampfen und Fällen mit Aetheralkohol neue Mengen gewinnen, allein die Reinigung ist dann schwierig und umständlich. Es ist vortheilhafter, die Jodide anzuwenden, als die analogen Bromide oder Chloride, weil die Reinigung von unerquicklichen Nebenprodukten noch schwieriger wird.

Der Röhreninhalt wurde in der oben angegebenen Weise gereinigt, das krystallinische Jodid in Wasser gelöst, mit Aetheralkohol wiederholt gefällt.

I. 0.3843 g gaben 0.499 g Kohlensäure und 0.185 g Wasser.

II. 0.3976 g gaben 0.516 g Kohlensäure und 0.1971 g Wasser.

III. 0.3985 g gaben, mit CaO geglüht etc., 0.3971 g Jodsilber.

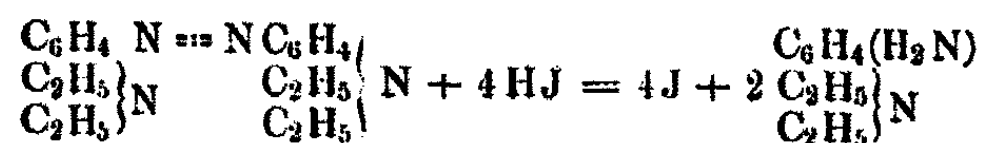
In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_4\left\{\begin{array}{l} \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{HJ} \\ \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{HJ} \end{array}\right.$
C	35.39	35.49	—	35.3 pCt.
H	5.6	5.38	—	5.48 »
J	—	—	53.93	53.5 »

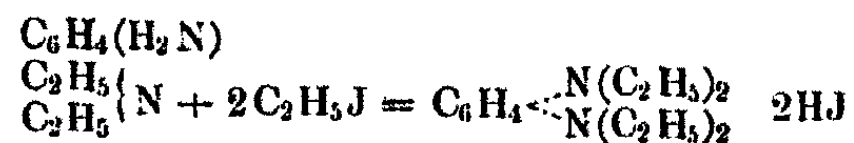
Dieses Jodid ist also aus dem Azylin durch Lösung der doppelten Bindung und Anlagerung von Aethylgruppen und Jodwasserstoff entstanden.

¹⁾ Dass hier wirklich ein solches Salz vorliegt, wird durch das Verhältniss von Platin zu Chlor bewiesen, welches hier genau 1:8, während es in den gewöhnlichen Chloroplatinaten bekanntlich 1:6 ist.

Sehr wahrscheinlich bildet sich anfangs ein den Perjodiden ähnlich zusammengesetztes aber unbeständiges Additionsprodukt des Azyliins mit dem Alkyljodid. Dieses zerfällt nach einiger Zeit in Jodwasserstoffsäure und harzartige Nebenprodukte. Wie direkt angestellte Versuche nun zeigen, ist die Jodwasserstoffsäure im Stande unter Jodabscheidung die Azobindung zu lösen, so dass sich 2H an den Azylinstickstoff anlagern und zunächst Diäthylparaphenylendiamin entsteht:



2 Moleküle Jodäthyl wirken aber noch weiter ein, so dass schliesslich das Endprodukt das Jodhydrat des Tetraäthylphenylendiamins vorstellt.



Dieses Jodid bildet ein wirres Krystallaggregat, leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich, färbt sich unter Jodausscheidung an der Luft violett.

Tetraäthylphenylendiamin.

Diese Base entsteht durch Behandlung des betreffenden Jodids mit Kalilauge.

Man schüttelt mit Aether, entfernt diesen und destillirt. Bei 280° C. (uncorr.) siedet dieselbe und erstarrt im Destillirrohre schon zu schönen Krystallen. Dieselben sind in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Ligroin sehr leicht löslich, mussten deshalb aus Weingeist und Wasser unkrystallisirt werden.

So erhielten wir bei 52° C. schmelzende, sich an der Luft ein wenig bläuernde Krystalle.

Wir verdanken Prof. Schrauf folgende Mittheilung über dieselben:

»Von dieser Substanz liegen theils weisse, limpide, papierdünne, bis 1 cm grosse Blättchen, theils bräunlich und undurchsichtig gewordene, dicktafelförmige oder, durch das Vorherrschen der 3 Pinacoide, würfelförmige Formen vor. Die Ausbildung der Krystalle ist schlecht. Die Mehrzahl derselben hat gestreifte, gekrümmte, vertiefte Flächen; ebene Flächen sind sehr selten. Die Substanz ist wegen ihrer Pseudosymmetrie in morphologischer und optischer Beziehung sehr interessant und zeigt ähnliche Phänomene, wie das bekannte gelbe Blutlaugensalz.

Monosymmetrisch, mit klinoquadratischem Habitus

$$\eta = 90^\circ 30' \quad a : b : c = 0.99 : 1 : 1.833.$$

Beobachtete Flächen:

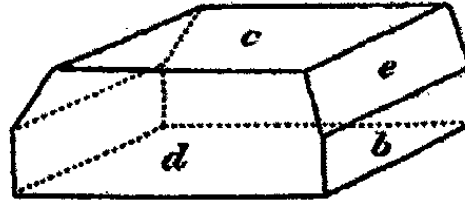
$c(001)$, $a(100)$, $b(010)$, $d(201)$, $e(011)$.

$ed = 74^{\circ} 50'$ beobachtet.

$ce = 61^{\circ} 15'$

$ca' = 90^{\circ} 32'$

Fig. 4.



Die optischen Axen liegen in der Symmetrieebene, die Bissectrix fällt (mit geringer Differenz) mit der Normale auf die Basisfläche $c(001)$ zusammen. Schwache Doppelbrechung negativ. Ausgezeichnete Dispersion inclinée in Verbindung mit $\rho < v$. Im Tageslicht beobachtet, zeigt die vordere (im Intervall $(001)(201) = cd$) Axe eine schmale, schwarze Hyperbel; die abgewendete Axe hingegen, die im Intervall $(001)(100)$ liegt, ist hingegen farbenprächtiger und der convexe Innenrand der Hyperbel breit blau gesäumt.

Aus den Messungen mit dem Schneider'schen Polarisationsmikroskop folgt für den scheinbaren Axenwinkel in Luft

EE_1 für roth $21^{\circ} 10'$

EE_1 für blau $22^{\circ} 40'$.

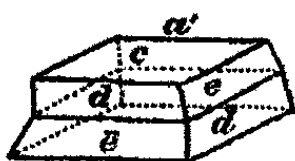
Die Bissectrix für blau ist circa 1° geneigt gegen die Bissectrix für roth, und zwar liegt erstere näher an der blaugesäumten rückwärtigen Axe.

Ausser diesen zweiaxigen Blättchen kommen auch sehr häufig einaxige Krystalle vor. Man findet solche theils unter den papierdünnen Lamellen, theils unter den dicktafelförmigen; ihr Querschnitt ist ebenfalls quadratisch. Sie unterscheiden sich durch kein besonderes, etwa leicht erkennbares äusseres Merkmal von den zweiaxigen, gleichen denselben vollkommen und ein und derselbe Krystallanschluss aus der Mutterlauge lieferte beide Varietäten.

Die einaxigen Blättchen sind keine einfachen Krystalle, sondern sind entstanden durch Uebereinanderlagerung zweier Individuen in gekreuzter Stellung, so dass die Axen a und b ihre Stellen tauschen. Das Phänomen gleicht deshalb jenem vollkommen, welches zwei kreuzweise übereinandergelagerte (schwach zweiaxige) Glimmerblättchen zeigen, wenn sich deren Axenebenen unter 90° schneiden.

Für solche kreuzweise Uebereinanderlagerung genüge wohl im Allgemeinen für einen klinoquadratischen Körper, dessen Prismenwinkel ∞P nahe 90° ist, das Zwillingsgesetz: Die Prismenfläche ist die Zwillingsfläche, die Basis der Juxtapositionsfläche. Drehungswinkel 180° .

Fig. 5.



Die Austheilung der beobachteten Flächen stimmt jedoch nicht genau mit diesem ange deuteten Gesetze. Unter den zahlreichen zu diesem Behufe untersuchten Blättchen fand sich ein einziges, an dem sich durch Messungen der Aufbau der superponirten Lamellen genau bestimmen liess.

Das Blättchen, dessen Form Fig. 5 darstellt, ergab:

$$\begin{aligned} cd &= 74\frac{1}{2} & \overline{oe} &= 61^\circ \\ oe &= 61^\circ & \overline{cd} &= 75^\circ \\ \overline{ca'} &= 91^\circ & \overline{e:d} &= \text{einspringend } 14^\circ. \end{aligned}$$

Die Lage der Fläche \overline{d} stimmt nicht mit dem oben angeführten Zwillingsgesetz, demzufolge $\overline{cd} = 105^\circ$ sein würde. Das einfachste Zwillingsgesetz, welches sowohl dem optischen Phänomen in der Bildung einaxiger Formen aus zwei-axigen Krystallindividuen als auch diesen Messungen entspricht, lautet: Zwillingsene die Basisfläche (001), der Drehungswinkel 90° . Die Substanz reiht sich durch dieses Gesetz jenen Fällen an, in welcher durch Beobachtung nachgewiesen ist, dass der Drehungswinkel für Krystalle $\frac{180^\circ}{1 \dots 2 \dots 3}$ sein kann. Hier liegt der Fall $\frac{180^\circ}{2}$ vor, während z. B. den Beobachtungen von Henniges an den Krystallen von Tribrommesitylen $C_6Br_3(CH_3)_3$ der Drehungswinkel von 60° entsprach.*

Analysen.

- I. 0.1543 g gaben 0.432 g CO_2 und 0.15 g H_2O .
- II. 0.2071 g gaben 0.579 g CO_2 und 0.2008 g H_2O .
- III. 0.307 g gaben bei 20° und 737 mm 34 ccm N.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_6H_4 \begin{matrix} N(C_2H_5)_2 \\ N(C_2H_5)_2 \end{matrix}$
	I.	II.	III.	IV.	
C	76.35	76.23	76.54	—	76.36 pCt.
H	10.80	10.77	11.31	—	10.90 »
N	—	—	—	12.68	12.70 »

Chloroplatinat. Versetzt man eine salzsaure Lösung der Base mit Platinchlorid, so wird ein gut krystallinischer, hellgelber Niederschlag erhalten, der durch Lösen in heissem, salzsäurehaltigem Wasser gereinigt werden konnte. Kleine (1 mm) würfelförmige Krystalle von brauner Farbe. Tetragonal; beobachtete Flächen: $c(001)$, $a(100)$ untergeordnet $m(110)$. Einaxig positiv mit sehr schwacher Doppelbrechung (Schrauf).

0.3233 g gaben gegläht 0.0988 g Platin.

0.2994 g gaben 0.293 g CO₂ und 0.1198 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₆ H ₄ $\left\langle \begin{array}{l} \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array} \right\rangle + 2\text{HCl} + \text{PtCl}_4$
C	46.68	46.66 pCt.
H	4.2	4.13 »
Pt	38.86	30.88 »

Quecksilberdoppelsalz. Versetzt man eine salzsaure Lösung des Tetraäthylphenylendiamins mit HgCl₂, so erhält man eine schöne Krystallisation. Prof. Schrauf theilte mir über das so erhaltene, aber umkrystallisirte Salz folgendes mit: »Von dieser Substanz lagen 1 mm kleine, vollkommen durchsichtige, theils grosse, röthlichweisse, halb durchsichtige, unvollkommen und skelettartig entwickelte Krystalle vor. Morphologische Details machen es wahrscheinlich, dass die Substanz asymmetrisch mit Axenwinkel nahe gleich 90° krystallisirt. Den am vorliegenden Materiale möglichen Messungen genügt das Parametersystem:

Monosymmetrisch:

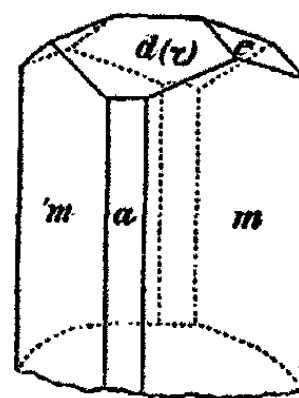
$$\eta = 90^\circ 20' \quad a : b : c = 0.8754 : 1 : 0.5655.$$

Beobachtete Flächen:

$$a(100), m(110), d(101), \tau(\bar{1}01), e(011).$$

Beob. Mittel	Berechnet
$ad = 56^\circ 53'$	—
$a\tau = 57^\circ 22'$	—
$'mm = 82^\circ 24'$	—
$md = 65^\circ 46'$	65° 44'
$'m'\tau = 66^\circ 11'$	66° 4'
$me = 71^\circ 4'$	70° 51'
$(010) : e =$	60° 30'.

Fig. 6.



Auf den Prismenflächen sind die Schwingungsrichtungen so orientirt, dass eine derselben nahe der Kante m/e zusammenfällt, die zweite bildet mit der Kante der Prismenfläche einen Winkel von 32 Grad.«

0.381 g gaben, mit CaO gegläht u. s. w., 0.1814 g Hg und 0.3849 g ClAg.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₆ H ₄ $\left\langle \begin{array}{l} \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array} \right\rangle + 2\text{HCl} + 2\text{HgCl}_2$
Hg	47.62	47.9 pCt.
Cl	25.28	25.32 »

War nun die vorher beschriebene Base wirklich identisch mit dem tetraäthylirten Phenylendiamin?

Obgleich Hofmann und später Wurster¹⁾ die methylyrten Abkömmlinge des Phenylendiamins untersucht hatten, mussten wir zum Vergleiche das Tetraäthylderivat desselben darstellen. Wir gingen vom Diäthylphenylendiamin aus Nitrosophenylendiamin mittelst SnCl_2 bereitet aus und reinigten dasselbe, wie bereits oben angegeben wurde. 2 Moleküle Jodäthyl vereinigen sich schon in der Kälte mit dem Diäthylphenylendiamin, die Reaktion wurde bei 100°C . im zugeschmolzenen Rohre vollendet.

Der feste Röhreninhalt wurde, nachdem er mit Aetheralkohol gewaschen, aus Wasser umkrystallisirt.

0.2561 g gaben 0.3318 g Kohlensäure und 0.1308 g Wasser. 0.214 g lieferten, mit CaO geglüht, 0.211 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_4\left\langle\begin{array}{l} \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array}\right\rangle + 2\text{HJ}$
C	35.33	35.37 pCt.
H	5.67	5.48 >
N	—	— >
J	53.28	53.5 >

Die Ausbeute an diesem Jodid ist eine reichliche. Als wir dieses Jodhydrat mit Kalilauge versetzten, erhielten wir eine Base, die den Schmelzpunkt von 52°C ., gleiche Krystallform, Siedepunkt 280°C . (uncorr.) zeigte. Ihr Platinsalz erwies sich mit dem vorhin beschriebenen, aus Azylin dargestellten, identisch. Mit Oxydationsmitteln wie Jod, chromsaures Kalium, Eisenchlorid u. s. w. Blau- oder Violetfärbung, genau wie mit jener aus dem Azylin bereiteten Base.

0.1878 g gaben 0.5259 g Kohlensäure und 0.1856 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_4\left\langle\begin{array}{l} \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array}\right\rangle$
C	76.38	76.36 pCt.
H	10.9	10.90 >

Chlorhydrat, Pikrat sind gut charakterisirt, konnten aber noch nicht im analysenreinen Zustande erhalten werden.

Perjodid. Man erhält dasselbe durch Fällen einer alkoholischen Lösung der Base mit 3 Atomen Jod, die ebenfalls in Alkohol gelöst sind.

Undurchsichtige, schwarze, prismatische Formen in Alkohol schwer löslich.

0.1671 g gaben, mit CaO geglüht, 0.1946 g Jodsilber.

¹⁾ Diese Berichte XII.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_4 \begin{matrix} N(C_2H_5)_2 \\ N(C_2H_5)_2 \end{matrix} + 6J$
J	62.95	64.39 pCt.

Durch Alkalien wird Jodkalium und Kaliumjodat gebildet, die ursprüngliche Base regenerirt.

Durch analoge Behandlung unter denselben Umständen von Diäthylanilinazylin mit Jodmethyl wurde ein ähnliches Jodid erhalten, das sich mit Alkalien nicht, wohl aber mit Silberoxyd unter wahrscheinlicher Bildung von Ammoniumbasen umsetzt.

Dimethylanilinazylin mit Jodäthyl liefert ein Jodid, welches mit Kalilauge in eine bei 275° C. siedende luftbeständige Base verwandelt wird.

Dipropylanilinazylin mit Jodäthyl giebt ein in kleinen Nadeln anschliessendes Jodid, das durch Alkalien in ein bei 295—300 C. (uncorr.) siedendes Oel zersetzt wird, welches auch bei gewöhnlicher Temperatur seine Consistenz beibehält.

Oxydation des Diäthylanilinazylins.

Weder in alkoholischer noch in saurer Lösung werden die Azyline an der Luft verändert; selbst über den Schmelzpunkt erhitzt behalten sie ihre ursprünglichen Eigenschaften.

Kaliumpermanganat wirkt in alkalischer Lösung langsam, in saurer weit heftiger und schneller, Chromsäure, Braunstein und Schwefelsäure sowie Bleisuperoxyd oxydiren hingegen stürmisch.

10 g des Azylius wurden in $\frac{1}{2}$ L Wasser suspendirt, dann wurde langsam eine Lösung, bekannte Mengen Kaliumpermanganat enthaltend, hinzugefügt, wobei anfangs die Farbe der Flüssigkeit verschwindet. Da die Reaktion aber bald träge wird, so muss sie durch Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt werden.

Nachdem 60 g Kaliumpermanganat im Laufe von 2 Tagen eingetragen waren, behielt die klare Lösung die rothe Farbe.

Die abfiltrirte Flüssigkeit reagirte stark alkalisch und enthielt kohlen-saures, oxalsaures, essigsäures Kalium sowie freies Ammoniak.

Nachdem dieselbe auf dem Wasserbade eingeengt war, wurde ein aliquoter Theil derselben, mit Phosphorsäure gemengt, der Destillation unterworfen. Das stark sauer reagirende Destillat wurde vorsichtig mit Ammoniak neutralisirt, mit Silbernitrat gefällt und mit der Pumpe abgesaugt.

Die Oxalsäure wurde durch die Analysen des Silber- und Calciumsalzes identificirt. Das erstere zeigte beim Glühen die für das Oxulat so charakteristische explosive Eigenschaft.

Silberacetat. 0.3035 g gaben 0.1955 g Silber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Ber. für $C_2H_3AgO_2$
Ag	64.41	64.67 pCt.

Der Nachweis der Aethylgruppen ist hiermit durch jenen der Essigsäure, welche sich bei der Oxydation in beträchtlicher Menge bildet, als erbracht anzusehen.

Silberoxalat. 0.303 g gaben 0.2857 g Chlorsilber.

	Gefunden	Ber. für $C_2O_4Ag_2$
Ag	70.83	71.05 pCt.

Calciumoxalat. 0.3234 g gaben geglüht 0.124 g Aetzkalk.

	Gefunden	Ber. für C_2O_4Ca
CaO	38.34	38.36 pCt.

Verwendet man als Oxydationsmittel Chromsäure, chromsaures Kalium und Schwefelsäure oder Braunstein, so bilden sich unter charakteristischem, dem Chlor ähnlichen Geruche kleine gelbe, mit Wasserdampf leicht flüchtige, in Aether lösliche Nadeln, die wir für Chinon halten; ihre Ausbeute ist aber eine spärliche.

Versuchen wir nun, aus den mitgetheilten Thatsachen einen Schluss auf die Constitution der Azyline zu ziehen, so drängt sich mit logischer Nothwendigkeit die Ansicht auf, dass der Stickstoff in diesen Derivaten die Parastellung einnimmt.

Demnach

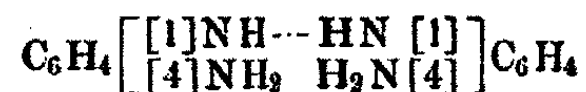


Als Ausgangspunkt wäre in dieser Reihe das noch unbekanntesymmetrische Paradiamidoazobenzol anzusehen:



welches nach Einführung der Alkylreste in beide Amidogruppen die Azyline liefern sollte.

Ob nun dieses Paradiamidoazobenzol aus dem Diphenin, welchem nach A. W. Hofmann bekanntlich folgende Strukturformel zukommt:



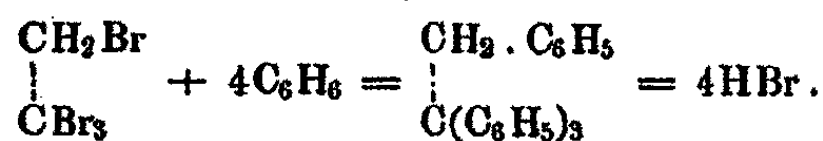
oder aus Dinitroazobenzol dargestellt werden kann, soll weiteren Versuchen vorbehalten bleiben.

274. R. Anschütz und F. Eltzbacher: Die Synthese des unsymmetrischen Tetraphenyläthans.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 4. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor Kurzem haben wir gezeigt, dass aus dem symmetrischen Tetrabromäthan und Benzol durch Aluminiumchlorid Anthracen¹⁾ entsteht. Diese Reaktion war unternommen worden, um das symmetrische Tetraphenyläthan zu erhalten. Während wir bis jetzt den letzteren Kohlenwasserstoff unter den Reaktionsprodukten nicht finden konnten, bildet sich aus dem unsymmetrischen Tetrabromäthan mit Benzol und Aluminiumchlorid in beträchtlicher Menge ein Kohlenwasserstoff, der seiner Bildungsweise und Zusammensetzung nach Tetraphenyläthan ist. In seinen Eigenschaften: Sublimationsfähigkeit, Löslichkeit in Alkohol und Benzol, Schmelzpunkt (209°), kommt er dem bekannten Tetraphenyläthan nahe. Man kann sich den Kohlenwasserstoff nach folgendem Reaktionsschema entstanden denken:



Diese Reaktion zusammengenommen mit der Bildung von Anthracen aus dem symmetrischen Tetrabromäthan lässt es zweifellos erscheinen, dass dem aus dem unsymmetrischen Tetrabromäthan entstandenen Tetraphenyläthan von den beiden denkbaren Tetraphenyläthanformeln die unsymmetrische zukommt. Das unsymmetrische Tetraphenyläthan aus Tetrabromäthan soll zunächst mit den Tetraphenyläthanen anderer Herkunft verglichen werden, erweist es sich, wie wir Grund haben zu vermuthen, mit dem von Thörner und Zincke²⁾ aus dem β -Benzpinakolin durch Jodwasserstoffsäure und Phosphor dargestellten Kohlenwasserstoff identisch, so empfängt damit die β -Benzpinakolinformel eine neue Stütze.

Die in der oben citirten und die in dieser Notiz mitgetheilten Thatsachen veranlassen uns, die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf die bekannten Chlor- und Bromsubstitutionsprodukte des Aethans, Aethylens und Acetylens in der Lösung von Benzol oder einem homologen Benzolkohlenwasserstoff zu untersuchen, einmal, um die Grenzen der Phenylirung kennen zu lernen, dann, um festzustellen, in welchen Fällen die Condensation die Anthracenrichtung einschlägt. Ferner soll

¹⁾ Diese Berichte XVI, 623.

²⁾ Diese Berichte XI, 67.

versucht werden, das symmetrische Tetraphenyläthan aus dem Tetraphenyläthylen durch Wasserstoffanlagerung zu gewinnen.

Ueber die Nebenprodukte oder vielleicht Zwischenprodukte der Reaktion, die bei diesen kurz skizzirten Aluminiumchloridsynthesen auftreten, hoffen wir, in Bälde berichten zu können.

Bonn, 1. Juni 1883.

275. Rudolph Fittig: Beiträge zur Kenntniss der Perkin'schen Reaktion.

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

Um die Schlüsse zu prüfen, welche ich aus früher publicirten Versuchen (Ann. Chem. Pharm. 216, 97 und 115) auf den Verlauf der bei den Perkin'schen Synthesen stattfindenden Reaktionen zog, sind im letzten Jahre im hiesigen Laboratorium eine Anzahl von Versuchen ausgeführt, deren Resultate sämmtlich meine Auffassung, entgegen der von Perkin ausgesprochenen, als richtig darstellen. Indem ich mir eine ausführliche Mittheilung dieser Versuche vorbehalte, will ich heute nur kurz über einige der wichtigeren der gewonnenen Resultate berichten.

Ich habe schon früher (l. c. 115) mitgetheilt, dass das Bittermandelöl bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid auch auf die Natriumsalze solcher zweibasischen Säuren einwirkt, die, wie Malonsäure und Isobernsteinsäure keine Anhydride bilden, dass die Reaktion hier mit ganz besonderer Leichtigkeit stattfindet, aber immer in dem Sinne verläuft, dass die Condensation zwischen dem Aldehyd und dem angewandten Natriumsalz eintritt und das zugesetzte Essigsäureanhydrid nicht direkt dabei betheiligt ist. Diese Versuche sind von Herrn Charles Stuart ausgeführt.

Gleiche Moleküle Benzaldehyd, malonsaures Natrium und Essigsäureanhydrid gemischt und bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, geben nur Zimmtsäure und Kohlensäure. Da Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von essigsauerm Natrium auf Benzaldehyd bei gewöhnlicher Temperatur nicht einwirkt, so kann die Zimmtsäure nur durch die Einwirkung des Aldehyds auf das malonsaure Salz unter gleichzeitiger Abspaltung von Kohlensäure entstanden sein. Dies wird dadurch bestätigt, dass, wenn man bei dem gleichen Versuchstheile des malonsauren Salzes isobernsteinsaures Natrium anwendet, sich glatt Phenylcrotonsäure (Schmp. 78°) und keine Spur von Zimmtsäure bildet.

Bei diesen Reaktionen kann das Essigsäureanhydrid durch Eisessig ersetzt werden. Die Einwirkung des Aldehyds auf das malonsaure Salz findet dann gleichfalls schon bei gewöhnlicher Temperatur statt, aber es entsteht keine Zimmtsäure, sondern die ungesättigte, zweibasische Säure $C_6H_5-CH=C \begin{matrix} \cdot CO-OH \\ \cdot CO-OH \end{matrix}$, welche in der Zwischenzeit auch von Claisen und Crismer dargestellt und genau untersucht ist. Hrn. Stuart's Beobachtungen stimmen grösstentheils mit den Angaben dieser Chemiker in dem eben erschienenen Heft von Liebig's Annalen (218, 129) überein. Wird die Mischung aber auf 100° erhitzt, so bildet sich viel Zimmtsäure.

Als bei dem gleichen Versuch isobornsteinsaures Natrium statt des malonsauren angewandt wurde, fand bei gewöhnlicher Temperatur keine Einwirkung statt, bei 100° aber zersetzt sich ein Gemisch von isobornsteinsauerm Natrium und Eisessig allein, schon unter Entwicklung von Kohlensäure und Bildung von propionsauerm Salz.

Auch bei den gewöhnlichen Synthesen mit den Salzen einbasischer Säuren kann das Anhydrid durch Eisessig ersetzt werden. Ein Gemisch von Benzaldehyd, propionsauerm Natrium und Eisessig auf $180-200^\circ$ erhitzt, gab Hrn. Stuart reichliche Mengen von Phenylcrotonsäure neben einer kleineren Quantität von Zimmtsäure. Offenbar hatte der Eisessig bei diesem Versuch einen Theil des propionsauren Natriums zersetzt und das Bittermandelöl hatte mit den beiden vorhandenen Natriumsalzen reagirt.

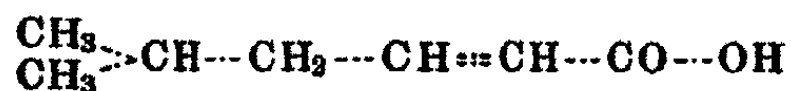
Die Bildung von Phenylcrotonsäure bei diesem Versuch liess Zweifel an der Richtigkeit der Angabe von Perkin entstehen, dass bei der Anwendung von Essigsäureanhydrid und propionsauren oder buttersauren Salzen immer nur Zimmtsäure entsteht. Herr F. L. Slo-cum hat deshalb diese Versuche wiederholt, dabei aber möglichst niedere Temperaturen angewandt, um secundäre Prozesse so viel wie möglich auszuschliessen. Es hat sich dabei ergeben, dass ein Gemisch von gleichen Molekülen Benzaldehyd, Essigsäureanhydrid und buttersauerm Natrium 60 Stunden auf 100° erhitzt, sehr beträchtliche Mengen von Phenylangelicasäure, aber keine Spur von Zimmtsäure giebt. Die Reaktion findet demnach nur mit dem Natriumsalz und durchaus nicht mit dem Anhydrid statt. Neben der Phenylangelicasäure bildet sich noch eine viel leichter lösliche Säure, welche bis jetzt noch nicht genau genug studirt ist, die, wie es scheint, aber das Acetylderivat einer Phenylxyvaleriansäure ist.

Dass Perkin bei der gleichen Reaktion Zimmtsäure erhielt, rührt nur daher, dass er bei viel höherer Temperatur arbeitete. In der That entsteht, wenn das obige Gemisch direkt auf 150° erhitzt wird, Zimmtsäure aber neben viel Phenylangelicasäure. Diese beiden Säuren lassen sich durch successive Krystallisation aus Ligroin und Wasser

sehr leicht vollständig von einander trennen. Eine approximativ quantitative Bestimmung ergab, dass bei 150° auf zwei Theile Zimmtsäure ein Theil Phenylangelicasäure gebildet wird. Mit der Steigerung der Temperatur nimmt die Bildung der Zimmtsäure zu und die der Phenylangelicasäure ab, aber die letztere Säure entsteht auch noch bei 180°, der Temperatur, bei welcher Perkin arbeitete, in ziemlicher Menge. Hr. Slocum erhielt bei dieser Temperatur ein Säuregemisch, welches 1 Theil Phenylangelicasäure auf etwa 10 Theile Zimmtsäure enthielt. Die Zimmtsäure verdankt ihre Bildung demnach nur einer erst bei höherer Temperatur stattfindenden secundären Reaktion und es kann wohl kaum zweifelhaft sein, dass sie aus essigsaurem Natrium gebildet wird, welches erst durch eine Reaktion zwischen Essigsäureanhydrid und buttersaurem Natrium, die bei 100° noch nicht stattfindet, entsteht.

Die Reaktion von Perkin ist übrigens nicht auf die aromatischen Aldehyde beschränkt. Wie Hr. Aug. Schneegans gefunden, reagiren Valeraldehyde und Oenanthol auf die Natriumsalze der Fettsäuren in der gleichen Weise wie das Bittermandelöl, nur findet die Reaktion erst bei 180° statt und bei dieser Temperatur polymerisirt sich der grösste Theil des Aldehyds. Deshalb ist die Ausbeute eine viel geringere, als bei Anwendung aromatischer Aldehyde.

Durch Erhitzen gleicher Moleküle Valeraldehyd, Essigsäure und essigsaurem Natrium erhielt Hr. Schneegans die ungesättigte Säure $C_7H_{12}O_2 =$



und bei Anwendung von Oenanthol die Säure $C_9H_{16}O_2 =$

$\text{CH}_3 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH} \text{::} \text{CH} \text{---} \text{CO} \text{---} \text{OH}$,
welche sehr gut charakterisirte Salze bilden. Beide Säuren sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, farblos, in Wasser wenig löslich und mit den Wasserdämpfen leicht flüchtig.

Strassburg, 5. Juni 1883.

276. Agostino Vigna: Ueber Bakteriengährung des Glycerins.

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

Angeregt einerseits durch die Versuche von F. König über die Gährung des Ammoniumtartrates (diese Berichte XIV, 211 und 1717), andererseits durch die Arbeiten von A. Fitz über Spaltpilzgährungen (diese Berichte XIV, 867) unternahm ich es, die in einer wässerigen Lösung von Ammoniumtartrat bei Gegenwart der nöthigen Nährsalze

sich entwickelnden Bakterien in ihrer Wirkung auf verschiedene Substanzen, zunächst auf Glycerin, zu studiren.

2200 g Glycerin wurden mit verdünnten wässerigen Lösungen von 22 g Kaliumphosphat und 44 g Ammoniumtartrat versetzt, das Ganze mit Brunnenwasser auf 40 L gebracht und dazu Calciumcarbonat, sowie einige Kubikcentimeter fermentirender Ammoniumtartratlösung (diese Berichte XIV, 211) gegeben. Das Ganze blieb an einem mässig warmen Ort bei 20—25° C zwei Monate stehen. Es erfolgte eine langsame, regelmässige Entwicklung von Gas, welches sich bei der Untersuchung als eine Mischung von Kohlensäure und Wasserstoff erwies. Nach Beendigung der Gasentwicklung wurde die Flüssigkeit destillirt und das Destillat wiederholt, zuletzt über Pottasche rektificirt. Ich erhielt 270 g Rohalkohole, welche durch fraktionirte Destillation in normalen Butylalkohol (116.5—117°) und Aethylalkohol getrennt werden konnten. Die Menge des ersteren betrug 196 g, also 9 pCt. des angewandten Glycerins. Wir haben somit in der Gährung des Glycerins mit den Bakterien des Ammoniumtartrates eine einfache und vortheilhafte Methode, normalen Butylalkohol darzustellen.

Der Destillationsrückstand der vergohrenen Flüssigkeit enthält flüchtige Säuren und indifferente Substanzen, über welche ich später berichten werde.

Asti, Piemont, Oenologische Versuchstation.

277. G. Meyer: Ueber einige anomale Reaktionen.

(Eingegangen am 10. Juni; vorlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wenn man die Salze einiger Säuren, der Salpetrigsäure, Schwefligsäure, Cyanwasserstoffsäure mit einem Alkyljodür behandelt, so erhält man bekanntlich ausser den normalen Aethern der Säure Isomere dieser Aether, also ausser Salpetersäure-, Schwefelsäure-, Cyanäthern, Nitro- und Sulfokörper und Nitrile. Man hat zur Erklärung dieser Thatsache zum Theil angenommen, dass mit der Reaktion eine Umlagerung im Molekül stattfindet, zum Theil, dass schon die Salze obiger Säuren in verschiedenen Modificationen existiren. Zerlegt man sich jedoch den Mechanismus der Reaktionen z. B. von Jodäthyl auf Silbernitrat, so findet man, dass die Verwandtschaft des Jods zum Silber doch wohl das Agens der Reaktion ist. Es bildet sich Jodsilber und zwei Reste NO.O und C₂H₅. Diese repräsentiren nach der Valenztheorie vier freie Valenzen, und es kann sich das Aethyl ebensowohl mit einer der freien Valenzen des Stickstoffs als mit der des Sauerstoffs verbinden, worüber andere Gesetze, wie das der geringsten

Arbeitsleistung, Ausschlag geben mögen. Entsprechendes gilt von der Schwefligsäure und der Cyanwasserstoffsäure, wenn man annimmt, dass in den Cyanüren die Atombindung $C \equiv N \text{---} R$ ist. In der That ist das Streben, Gründe für diese Annahme zu suchen, ein Hauptmotiv für diese begonnene Untersuchung gewesen. Ich sehe also den Grund für das Eintreten der bisher für anomal gehaltenen Reaktionen in der Nichtsättigung der Atomvalenzen in den betreffenden Säuren, und suche die Reaktionen so zu verallgemeinern, dass alle Salze ungesättigter Säuren mit beispielsweise Jodmethyl behandelt ausser eventuell den Methyläthern der Säuren Methylosäuren geben. Um diese Reaktion, Sättigung freier Valenzen durch Valenzen in statu nascendi, ganz allgemein aufzufassen, wird es nicht einmal nöthig sein, dass die nascirenden Valenzen sich an einem Atom desselben Moleküls mit den zu sättigenden befinden. So lässt sich die sehr leichte Methylierung von Aminen; z. B. des Glycins in alkalischer Lösung unter dieses Gesetz subsumiren. Durch $NaOH$ und JCH_3 entstehen unter Bildung von Jodnatrium die einwerthigen Gruppen $.OH$ und $.CH_3$, welche bei Gegenwart des Amins sich an den Stickstoff anlagern. Es spaltet sich dann Wasser ab, so dass die Methylierung sich bis zum Betain wiederholen kann. Wenn der Natur der angewandten Substanz entsprechend ausser der auseinander gesetzten Anschauung über den Mechanismus der Reaktion auch eine andere möglich bleibt, dass sich z. B. Jod und Methyl zunächst direkt an die ungesättigten Atome anlagern und dann durch Ersatz des Jods durch Hydroxyl der neue Körper entsteht, eine Frage die durch spätere Versuche entschieden werden kann, so ist mir durch einige zu beschreibende Versuche die Verallgemeinerung der Reaktion »Salze ungesättigter Säuren geben mit Jodmethyl behandelt gesättigte Methylosäuren«, bereits gelungen.

Arsenigsäures Natron und Jodmethyl.

Auf Natriumarsenit, bereitet durch Lösen von Arsenigsäure in 3 Molekülen Natronhydrat, liess ich in wässrig-alkoholischer Lösung 1 Molekül Jodmethyl einwirken. Alkohol wurde zugesetzt um die Löslichkeit des Jodmethyle zu erhöhen. (Von Natronhydrat und Jodmethyl war aus Versehen noch ein geringer Ueberschuss angewandt.) Nachdem ich die Masse in einem Rohr einige Stunden auf 75° erwärmt hatte, liess ich erkalten und fand dann den Inhalt des Rohrs fast vollständig krystallisirt. Das Rohr zeigte beim Oeffnen wenig Druck; die Krystallmasse wurde in warmem Wasser gelöst und die Lösung in zwei Theile getheilt. Ein Theil wurde mit Salzsäure angesäuert und Schwefelwasserstoff eingeleitet, wodurch ein schmieriger, gelber Niederschlag fiel. Derselbe zeigte den Asufötidageruch des Baeyer'schen Methylarsinsulphids, ich erwartete aber, dass sich ein Methylarsinbisulphid, CH_3AsS_2 , gebildet haben würde. Durch Behandeln mit

Schwefelkohlenstoff entfernte ich das Methylarsinsulphid und mitausgeschiedenen Schwefel, nahm den nicht gelösten Rückstand mit verdünntem Ammoniak auf und füllte wieder mit Salzsäure. Der gelbe Niederschlag wurde getrocknet und abermals mit Schwefelkohlenstoff behandelt, welcher einen blaugelben Rückstand ungelöst liess, der jedoch auch noch einen schwachen Asafötidgeruch bemerken liess. Der Analyse nach erwies er sich als nahezu reines Methylarsinbisulphid.

0.1660 g wurden in überschüssiger Kalilauge gelöst und bis zur Gelbfärbung mit Bromwasser in der Wärme versetzt. Es wurde mit Salzsäure angesäuert und Chlorbaryumlösung hinzugefügt. Gefunden 0.5079 g SO_4Ba , woraus sich berechnet $\text{S} = 0.06975 \text{ g} = 42.01 \text{ pCt.}$ Aus der vom Baryumsulfat filtrirten Lösung konnte Methylarsinbisulphid durch Schwefelwasserstoff wiedergewonnen werden.

0.1205 g Substanz wurden mit Salpeter und Kaliumnatriumcarbonat geschmolzen, die Schmelze in viel Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert, kurze Zeit zur Vertreibung der Salpetersäure gekocht, in der Wärme mit Schwefelwasserstoff gefällt, der Niederschlag gesammelt und in verdünntem Ammoniak gelöst, wieder ausgefällt und mit Wasser, Alkohol und Schwefelkohlenstoff ausgewaschen. Ich erhielt 0.0971 g Arsentrisulphid. Daraus: $\text{As} = 0.059207 \text{ g} = 49.13 \text{ pCt.}$

	Berechnet für CH_3AsS_2		Gefunden
CH_3	15	9.74	— pCt.
As	75	48.70	49.13 »
S_2	32	41.56	42.01 »
	154	100.00.	

Aus dieser Analyse folgt, dass nur wenig Arsenigsäure bei der Reaktion bestehen blieb, da alles Arsensulphid in das Methylarsinbisulphid übergehen musste.

Ueber die Eigenschaften des Methylarsinbisulphids, soweit sie sich nicht aus der Methode seiner Gewinnung ergeben, will ich nur noch hinzufügen, dass es beim Erhitzen im Röhrchen aufschäumt, wobei sich der heftige Geruch des Schwefelmethyls entwickelt. Diese Reaktion $2\text{CH}_3\text{AsS}_2 = \text{As}_2\text{S}_3 + \text{S}(\text{CH}_3)_2$ würde dem von Baeyer (Ann. Chem. Pharm. 107) beobachteten Zerfall des Methylarsintetrachlorids in Arsenchlorür und Chlormethyl völlig entsprechen.

Der zweite Theil der wässrigen Lösung des ursprünglichen Reaktionsproduktes wurde mit Magnesiummixtur versetzt. Dadurch entstand nur ein sehr geringer, flockiger Niederschlag. Die abfiltrirte Lösung blieb auch nach dem Versetzen mit Chlorcalciumlösung klar, jedoch schied sich nun beim Kochen ein krystallinischer Niederschlag aus. Derselbe wurde abfiltrirt, in mit Essigsäure angesäuertem Wasser gelöst, wieder ammoniakalisch gemacht, und durch Kochen abermals

ausgefällt. Nach dem Auswaschen mit heissem Wasser und Trocknen im Wasserbade wurde er analysirt.

0.4476 g Substanz verloren bei 150—170° an Gewicht 0.0429 g = 9.50 pCt. Der Rückstand wurde in Essigsäure gelöst und Oxalsäure hinzugefügt. Der Niederschlag wurde auf Calciumoxyd verarbeitet, wovon erhalten wurde 0.1323 g = 28.93 pCt.

0.3006 g Substanz wurden mit Salpeter und Carbonat geschmolzen, und in oben erwähnter Weise weiter behandelt. Gefunden $\text{As}_2\text{S}_3 = 0.1898$ g; $\text{As} = 0.11573$ g = 38.50 pCt.

	Berechnet für $\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$		Gefunden
As	75	38.26	38.50 pCt.
CaO	56	28.57	28.93 „
CH_3O_2	47	23.99	— „
H_2O	18	9.18	9.50 „
	196	100.00.	

Das Calciummethylarsinat giebt beim Erhitzen im Röhrchen Wasser, dann bei ziemlich hoher Temperatur Kohlenstoff und Arsen. Es liegt mir nicht ob die Methylarsinverbindungen weiter zu studiren, die angeführten Beobachtungen mögen die Baeyer'schen Resultate ergänzen.

Das oben erwähnte, bei der Behandlung der angesäuerten Lösung des ursprünglichen Reaktionsproduktes mit Schwefelwasserstoff entstandene Methylarsinmonosulphid verdankt seine Entstehung wohl der Gegenwart der Jodwasserstoffsäure, so dass die Reaktion ziemlich vollständig nach der Gleichung:



verlaufen ist. Versuche, welche ich im Winter mit Jodäthyl und Arsenit anstellte, zeigten wohl auch die Bildung von Aethylarsinsäure, doch bin ich damals, wie mir scheint, nicht zu reinen Produkten gelangt.

Zinnoxydulnatron und Jodmethyl.

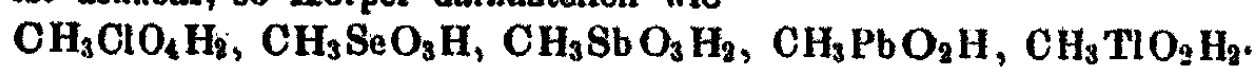
Jodmethyl wirkt in wässrig-alkoholischer Lösung auf Zinnoxydulnatron, bereitet durch Zutropfen von Zinnchlorür zu Natronlange, bis eben ein bleibender Niederschlag entstand, schon in der Kälte ein. Nachdem die Lösung einige Stunden gestanden hatte, wurde durch Aufkochen das überschüssige Jodmethyl und der grösste Theil des Alkohols verjagt und durch die heisse Lösung Kohlensäuregas geleitet. Die Flüssigkeit trübte sich und schied ein krystallinisches Pulver aus. Dieses wurde nach dem Auswaschen getrocknet, und stellte ein zartes, weisses Pulver vor, welches sich in Salzsäure ziemlich leicht löst. Aus der nicht zu stark sauren Lösung fällt Schwefelwasserstoff eine schneeweisse Verbindung. Das durch Kohlensäure aus der alkalischen Lösung gefällte Pulver schwärzt sich beim Erhitzen unter Verbreitung eines etwas bronzlichen Geruchs. Beim längeren Glühen,

zuletzt unter Zusatz von etwas Salpetersäure lieferte es eine 70.82 pCt. Zinn entsprechende Menge Zinnoxid. Dem würde ein Körper von der Zusammensetzung $\text{CH}_3\text{SnO}_2\text{H}$ entsprechen, welcher 71.08 pCt. Zinn verlangt. Andere Proben der bei 110° getrockneten Substanz enthielten 73.34 und 73.42 pCt. Zinn, was einer Pyrosäure $(\text{CH}_3\text{Sn})_2\text{O}_7\text{H}_2$, welche 73.06 pCt. Zinn fordert, nahe kommt. Einen constanten Wasserverlust habe ich durch Erhitzen nicht erzielt, da mit dem letzten Entweichen des Constitutionswassers bei 180° schon Oxydation (Gelbfärbung) stattzufinden scheint und bei 200° völlige Zersetzung eintritt.

Das Filtrat von diesem Methylstannsäure zu nennenden Körper wurde angesäuert und mit Schwefelwasserstoff längere Zeit in der Wärme behandelt. Der anfänglich entstehende weisse Niederschlag ging dabei in einen gelben über. Hiervon wurde abfiltrirt und in das erkaltete Filtrat weiter Schwefelwasserstoff eingeleitet, welcher eine grössere Menge des weissen Sulphids fällte. Dasselbe nahm beim längeren Verweilen in der Salzsäure und Schwefelwasserstoff enthaltenden Flüssigkeit krystallinische Struktur an. Es löst sich in starker und in heisser Salzsäure, sowie in Ammoniak. Beim Erhitzen entwickelt es Geruch nach Schwefelmethyl oder anderen organischen Schwefelverbindungen.

Die Lösung der Methylstannsäure und ihres Sulphids in Salzsäure hinterlässt beim Verdunsten über Aetzkalk einen krystallinischen, an der Luft schwach rauchenden Körper, wahrscheinlich Stannmethyltrichlorid CH_3SnCl_3 . Eine nähere Untersuchung der Derivate der Methylstannsäure werde ich folgen lassen.

Ausser der Methylstannsäure denke ich noch die Einwirkung von Jodmethyl auf andere ungesättigte Verbindungen zu behandeln. Es ist denkbar, so Körper darzustellen wie



Ferner ist es interessant zu ermitteln, ob auch die Salze ungesättigter organischer Verbindungen, in denen Doppelbindungen von Kohlenstoffatomen vorkommen, auf ähnliche Weise gesättigte Körper liefern, ob also fumarsaures Natron mit Jodmethyl für sich oder in Gegenwart von überschüssigem Alkali Methyläpfelsäure liefert. Hier würde man vielleicht finden, dass sich Jodmethyl auch an die freie Säure anlagerte, ein Fall, der aber als der direkten Anlagerung von Bromwasserstoff an ungesättigte Säuren entsprechend aufgefasst werden könnte, also nicht unter die Reaktion der Valenzen in statu nascendi fallen würde. Da ich jedoch nicht weiss, wieviel Zeit ich auf diese Arbeiten verwenden kann, will ich hierdurch dem Studium anderer Forscher keine Schranken gesetzt haben.

Wiesbaden, den 8. Juni 1883. Laboratorium des Hrn. Geh.
Hofrath Prof. Dr. R. Fresenius.

278. G. Meyer: Ueber Aldehydammoniumbasen.

(Eingegangen am 10. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bezüglich meiner Mittheilung in Heft 2 dieser Berichte über Aldehydammoniumbasen sehe ich mich zu der Nachricht genöthigt, dass sich meine Hoffnung, diese Basen würden sich so leicht darstellen lassen, nicht erfüllt hat. Ein Produkt, in welchem grössere Mengen Trimethylaldehydammoniumjodid dem Tetramethylammoniumjodid beigemischt waren, habe ich noch nicht wieder erhalten, und immer nur so geringe Mengen der Platinchloridverbindung, dass eine weitere Reinigung derselben durch Umkrystallisiren aus Wasser, wobei durch Zersetzung noch weitere Verluste stattfanden, nicht thunlich war. Es fehlt mir jetzt an Zeit und Material die Arbeit zu verfolgen.

279. S. Levy: Ueber Chlor- und Bromderivate des Chinons.

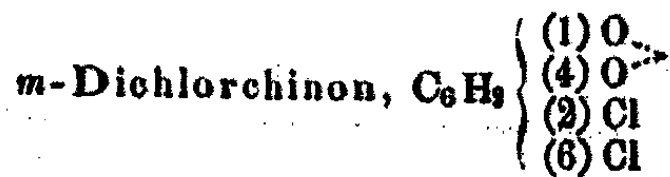
[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Strassburg i. Els.]

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

Die grosse Reaktionsfähigkeit des Chinons und seiner Derivate gegen die Halogene und Halogenwasserstoffsäuren gab mir Veranlassung, im Anschluss an die gemeinschaftlich mit G. Schultz¹⁾ in dieser Richtung angestellten Versuche, auch die Einwirkung von Brom auf die drei der Theorie nach möglichen Dichlorchinone zu studiren. Es schien wahrscheinlich, vermöge dieser Reaktion aus den drei Dichlorchinonen der Constitution nach völlig bekannte Dichlordibromchinone zu gewinnen, welche dann durch Behandeln mit ätzenden Alkalien in die entsprechenden Anilsäuren übergeführt werden könnten; ein Verfahren, wohl dazu geeignet, über die Frage nach der Stellung der beiden Hydroxylgruppen in der Chloranilsäure Aufschluss zu geben. In diesem Sinne ist dasselbe auch schon von A. Krause²⁾ am Schlusse seiner Arbeit »Zur Geschichte des Paraphenylendiamins« angedeutet und in Vorschlag gebracht worden.

Zum Ausgangspunkt für die vorliegenden Untersuchungen habe ich das *m*-Dichlorchinon gewählt, als die von den drei isomeren Dichlorchinonen am leichtesten in grösserer Menge zu erhaltende Verbindung, über deren Bildung hier noch einige Bemerkungen Platz finden mögen.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 210, 133.²⁾ Diese Berichte XII, 56.



Bekanntlich war es Aug. Faust ¹⁾, dem es zuerst gelang, durch Einwirkung von rother rauchender Salpetersäure auf das aus Phenol und Chlor darstellbare Trichlorphenol eine dem Staedeler'schen Dichlorchinon isomere Verbindung aufzufinden. Bei diesem Verfahren ist jedoch wegen der hierbei entstehenden Nebenprodukte (Oxalsäure, Pikrinsäure) die Ausbeute an Dichlorchinon eine sehr geringe, die sich nur erhöhen lässt und dann eine fast dem theoretischen Verhältniss entsprechende wird, wenn man, dem Vorschlage von P. Weselsky ²⁾ folgend, den zur Elimination der Salzsäure aus dem Trichlorphenol erforderlichen Sauerstoff anstatt der Salpetersäure der salpetrigen Säure entzieht.

Das nach den Angaben dieses Forschers dargestellte Chinon besitzt die von Faust beschriebenen Eigenschaften; besser als aus Alkohol lässt es sich, wie ich gefunden habe, aus Ligroin oder Benzol umkrystallisiren, aus welchen Lösungsmitteln es sich in gelben Krystallen ausscheidet, die dem rhombischen System angehören.

Die Krystalle dieses Körpers zeigen nur sehr selten Endflächen; ferner ist die Beschaffenheit der Flächen eine so ungünstige, dass die Messungen nur als approximative bezeichnet werden können. Meistens sind die Krystalle nach einer Richtung stark verlängert und werden an der Luft bald undurchsichtig, so dass auch die Bestimmung der optischen Eigenschaften schwierig war; sie wurden als rhombisch berechnet. Vielleicht gelingt es später, das System an besser ausgebildeten Krystallen genauer zu bestimmen.

Krystallsystem: rhombisch.

$$a : b : c = 0.7127 : 1 : 2.027.$$

Beobachtete Formen: $\bar{P}\infty$, $2\bar{P}\infty$, OP .

Die Krystalle sind nach der Axe a stark verlängert.

Beobachtet

$$001 : 011 = 63^\circ 44'$$

$$122 : 12\bar{2} = 109^\circ 1'$$

Eine deutliche Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet.

Durch schweflige Säure oder Zinnchlorür geht das mit einigen Tropfen Alkohol befeuchtete Chinon in die schon von Faust untersuchte Hydroverbindung über, die mit Essigsäureanhydrid eine bei 66.5° schmelzende, aus verdünntem Alkohol in haarfeinen, glänzenden

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 149, 149.

²⁾ Diese Berichte III, 646.

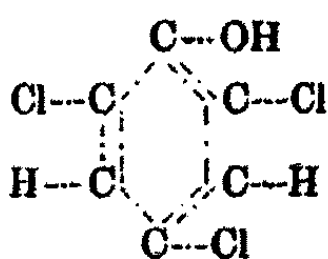
Nadelchen krystallisierende Diacetylverbindung, $C_6H_2Cl_2(OCOCH_3)_2$, liefert.

	Gefunden		Berechnet
Cl	27.5	27.4	26.99 pCt.

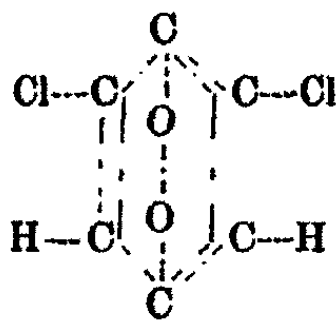
Die entsprechende Dibenzoylverbindung, $C_6H_2Cl_2(OCOC_6H_5)_2$, durch Kochen von *m*-Dichlorhydrochinon mit Benzoylchlorid am aufsteigenden Rohre erhalten, krystallisiert aus Alkohol in farblosen, undurchsichtigen Nadeln, die bei 105° schmelzen.

	Gefunden	Berechnet
C	62.37	62.01 pCt.
H	3.1	3.1 »
Cl	18.6	18.34 »

In Folge seiner Bildungsweise aus einem Trichlorphenol von der Constitution



kommt dem von Faust aufgefundenen Dichlorchinon die Constitution



zu, für deren Richtigkeit ich einen weiteren experimentellen Nachweis überdies noch dadurch erbracht zu haben glaube, dass es mir gelungen ist, den in Rede stehenden Körper bei der Oxydation von *m*-Dichlor-*p*-phenylendiamin mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure zu erhalten.

Der Verlauf der Oxydation dieser Base, die nach der Methode von O. Witt¹⁾ gewonnen wurde, ist nahezu derselbe wie in dem bei der Oxydation des Amido-*p*-dichlorbenzols von G. Schultz²⁾ und mir beobachteten Falle. Die nähere Untersuchung des Oxydationsprodukts, sein Schmelzpunkt, sein Verhalten gegen Lösungsmittel und bei der Reduktion durch Zinnchlorür lassen nicht den geringsten Zweifel, dass es identisch ist mit dem von Faust durch Oxydation von Trichlorphenol erhaltenen Dichlorchinon.

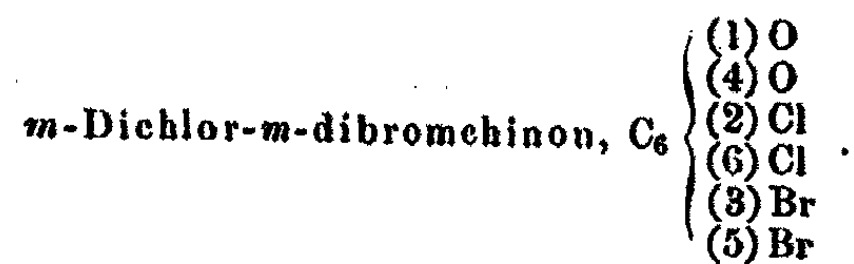
	Gefunden	Berechnet
Cl	40.29	40.11 pCt.

¹⁾ Diese Berichte VII, 1601.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 210, 152.

Auch die krystallographische Bestimmung ergab die Identität beider Substanzen hinsichtlich der Gleichheit der Hauptwinkel der Krystalle.

Versuche, welche die Isolirung des dritten, bisher nicht bekannten *o*-Dichlorchinons bezwecken, beschäftigen mich augenblicklich.



m-Dichlor-*m*-dibromchinon entsteht sehr leicht und in guter Ausbeute beim Kochen von in Eisessig gelöstem *m*-Dichlorchinon mit gleichfalls in Eisessig gelöstem Brom. Schon während des Kochens trübt sich die Lösung und scheidet goldgelbe, glänzende Blättchen aus, die, mit Essigsäure und warmem Alkohol ausgewaschen, am besten aus Benzol umkrystallisirt werden. So gereinigt, bildet es rothgelbe, tafelförmige Krystalle, die dem Tetrachlorchinon sehr ähnlich sind.

	Gefunden	Berechnet
Cl	21.4	21.19 pCt.
Br	47.56	47.75 »

Krystalssystem: monosymmetrisch.

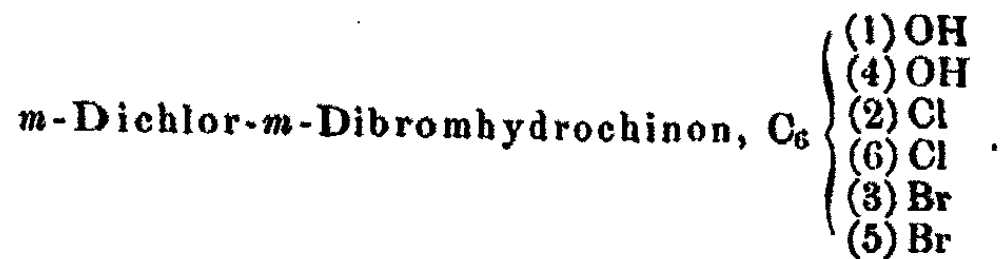
Isomorph mit Tetrachlorchinon und Trichlorbromchinon.

$$a : b : c = 1.445 : 1 : 3.0286$$

$$\beta = 74^\circ 31'$$

Beobachtete Formen: OP , ∞P , $+P\infty$, $+2P\infty$.

Tafelförmig nach OP und verlängert nach b . — Zwillinge nach OP häufig¹⁾.



Bei der Reduktion mit concentrirter Zinnchlorürlösung liefert das eben beschriebene Chinon die bereits von Krause erhaltene Hydroverbindung (Sdp. 230°); ein Versuch, der die Identität des von mir aus *m*-Dichlorchinon dargestellten *m*-Dichlor-*m*-dibromchinons mit der von Krause durch Bromiren von in Eisessig gelöstem Chinondichlordiimid erhaltenen Verbindung mit Evidenz nachweist. Es ist mir gelungen, das *m*-Dichlor-*m*-dibromhydrochinon in gut messbaren, fast wasserhellen

¹⁾ Die mitgetheilten Krystallmessungen verdanke ich der Güte des Hrn. Dr. Gruenling, der dieselben in Groth's »Zeitschrift für Krystallographie« ausführlich besprochen wird.

Krystallen durch Umkrystallisiren aus alkoholischem Chloroform abscheiden zu können.

	Gefunden	Berechnet
Cl	21.25	21.06 pCt.
Br	47.43	47.47 »

Die Krystalle sind monosymmetrisch, isomorph mit Tetrachlorhydrochinon und Trichlormonobromhydrochinon.

$$a : b : c = 2.9760 : 1 : 2.7813$$

$$\beta = 77^{\circ} 22'$$

Beobachtete Formen: OP , $\infty P \infty$, $-P$, $+P \infty$.

Die Krystalle sind schwach gelblich gefärbt und meist nach der Axe b prismatisch verlängert.

Ebene der optischen Axen senkrecht zu $\infty P \infty$. Erste Mittellinie Axe b . Spaltbarkeit sehr vollkommen nach der Basis. Zwillinge nach der Basis häufig¹⁾.

Monochlormonobromanilsäure, $C_6 Cl Br(OH)_2$ $\left\{ \begin{array}{l} (1) O \\ (4) O \end{array} \right.$.

Auch das Verhalten des m -Dichlor- m -dibromchinons gegen Alkalien und das dabei entstehende Zersetzungsprodukt mussten auf's Neue die Uebereinstimmung beider Dichlordibromchinone darthun. Zwischen der von mir aus dem m -Dichlor- m -dibromchinon mittelst Kalilauge nach der von Graebe gegebenen Vorschrift dargestellten Chlorbromanilsäure und der von Krause sorgfältig untersuchten, vermochte ich keinen Unterschied zu entdecken.

	Gefunden	Berechnet
Cl	14.45	14.00 pCt.
Br	31.02	31.56 »

Kaliumsalz der Chlorbromanilsäure:

	Gefunden	Berechnet
K	21.06	21.27 pCt.
H ₂ O	9.67	9.78 »

Die Untersuchung der aus dem p -Dichlorchinon entstehenden Bromprodukte ist in Angriff genommen.

280. Lewis T. Wright: Ueber Kupfersulfid im Colloidalzustande.

(Eingegangen am 8. Juni.)

Im XVI. Bande dieser Berichte Seite 1142 hat Hr. Spring eine vorläufige Mittheilung »Ueber Kupfersulfid im Colloidal-Zustande« publicirt. In einer früheren Mittheilung (Journal of Chemical Society 43, p. 163) habe ich den Colloidal-Zustand des Kupfersulfids sowohl als den des Eisensulfids schon erwähnt.

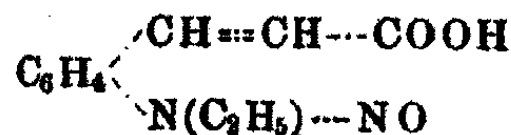
291. Emil Fischer und Hans Kuzel: Ueber Aethyl-Hydrocarbasostyryl.

[Aus dem chem. Laboratorium d. Universität Erlangen.]

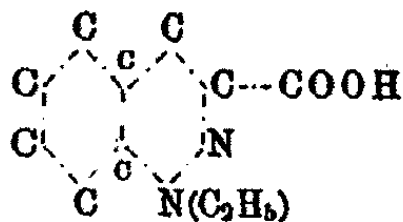
(Eingegangen am 12. Juni.)

Bei den aromatischen Orthoamidosäuren findet nach Baeyer nur dann innere Anhydridbildung statt, wenn ein aus fünf oder sechs Gliedern bestehender Kohlenstoff-Stickstoffring entstehen kann. Dasselbe ist der Fall bei den früher beschriebenen Hydrazinderivaten der Benzoësäure¹⁾ und Zimmtsäure²⁾. Es schien demnach die Existenzfähigkeit von siebengliedrigen Ringen sehr in Frage gestellt.

Noch zweifelhafter wurde dieselbe durch die vor Kurzem³⁾ von uns mitgetheilte Beobachtung, dass die Nitroso-Aethyl-*o*-Amidozimmtsäure

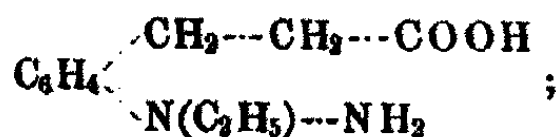


bei der Reduktion kein Hydrazin, sondern direkt die Aethyl-Chinazol-Carbonsäure liefert, in welcher aller Wahrscheinlichkeit nach folgender aus zwei Stickstoff- und vier Kohlenstoffatomen bestehender Ring enthalten ist:



Nichtsdestoweniger haben wir alle diese Versuche nicht für genügend gehalten, um die Unmöglichkeit siebengliedriger Ringe zu beweisen, und die nachfolgenden Versuche zeigen, wie sehr dieses Misstrauen gegen negative Resultate gerechtfertigt war.

Bei der Bildung der Chinazolverbindungen ist offenbar die ungesättigte Gruppe der Zimmtsäure $-\text{CH}=\text{CH}-$ beteiligt. Man durfte deshalb erwarten, dass die der Nitroso-Aethyl-*o*-Amidozimmtsäure entsprechende Hydroverbindung bei der Reduktion ein ganz anderes Verhalten zeigen wird. Das ist wirklich der Fall. Dieses Nitrosamin liefert mit Zinkstaub und Essigsäure reducirt in normaler Weise die dazu gehörige Hydrazinsäure

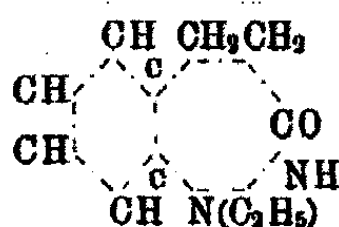


¹⁾ Diese Berichte XIII, 679.

²⁾ Diese Berichte XIV, 477.

³⁾ Diese Berichte XVI, 653.

und die letztere geht unter gewissen Bedingungen glatt in das dem Hydrocarbostyryl entsprechende Hydrazinanhydrid über, welchem nach seinem gesammten Verhalten folgende Constitution zugeschrieben werden muss:



Wir nennen diese Verbindung »Aethyl-Hydrocarbostyryl«.

Nitroso-Aethyl-Amidohydrozimmtsäure.

Das Ausgangsmaterial für die Gewinnung dieser Verbindung ist die *o*-Aethylamidozimmtsäure. Wie schon Friedländer und Weinberg¹⁾ angegeben haben, wird dieselbe durch Natriumamalgam in alkalischer Lösung in die Hydrosäure verwandelt, welche beim Ansäuern spontan in ihr Lactam übergehen soll. Diese Beobachtungen sind richtig, aber unvollständig.

In der Kälte lässt sich die Aethyl-Amidohydrozimmtsäure aus der alkalischen Lösung durch Säuren sehr leicht in Freiheit setzen und durch salpetrige Säure in die Nitrosoverbindung umwandeln.

Wir sind dabei in folgender Weise verfahren. 10 Theile reine Aethyl-Amidozimmtsäure werden in circa 15 Theilen Wasser und wenig Natronlauge gelöst und unter Umschütteln langsam Natriumamalgam eingetragen. Die Flüssigkeit erwärmt sich und die Reduktion ist beendet, wenn eine Probe auf Zusatz von Essigsäure keine Gelbfärbung mehr zeigt. Neutralisirt man jetzt die gut gekühlte alkalische Lösung vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure, so scheidet sich die Aethyl-Amidohydrozimmtsäure in weissen Flocken ab. In überschüssiger Schwefelsäure löst sich die Verbindung leicht auf und erst beim Erwärmen erfolgt die Bildung des Aethylhydrocarbostyryls, welches als Oel ausfällt.

Für die Darstellung der Nitrosoverbindung ist die Isolirung der Aethylamidohydrozimmtsäure nicht nöthig. Man kann hierzu direkt die mit überschüssiger Schwefelsäure versetzte Lösung der Hydrosäure benutzen. Trägt man in dieselbe salpetrigsaures Natron unter guter Abkühlung ein, so fällt das Nitrosamin als braun gefärbtes Harz aus, das nach Entfernung der Mutterlauge beim Waschen mit Wasser nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Die Verbindung wird zur weiteren Reinigung im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und in Benzol gelöst, wobei der grösste Theil der braun gefärbten Verunreinigungen

¹⁾ Diese Berichte XV, 2104.

zurückbleibt. Beim Verdampfen des Benzols bleibt das Nitrosamin als gelbliches Oel und erstarrt mit Ligroin versetzt sofort krystallinisch. Zur Analyse wurde die Verbindung aus verdünnter Essigsäure mehrmals umkrystallisirt, bis ihr Schmelzpunkt constant blieb und im Vacuum getrocknet.

	Berechnet	Gefunden
für $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---COOH} \\ \text{N}(C_2H_5)\text{---NO} \end{array}$		
C	59.45	59.35 pCt.
H	6.31	6.48 »

Die Nitroso-Aethyl-Amidohydrozimmtsäure krystallisirt in farblosen, oblongen, zu Gruppen vereinigten Blättchen, schmilzt bei 78° und zersetzt sich bei 150° unter Gasentwicklung. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Alkalien, weniger leicht in heissem Wasser, woraus sie beim Erkalten ölig ausfällt. Mit Phenol und Schwefelsäure giebt sie die Liebermann'sche Reaction. In kalten concentrirten Säuren löst sie sich langsam mit gelbbrauner Farbe unter gleichzeitiger schwacher Gasentwicklung.

Aethyl-Hydrazinhydrozimmtsäure.

Die Reduktion des Nitrosamins, welche in alkoholischer Lösung sehr träge vor sich geht, gelingt am besten in folgender Weise. Man löst die Substanz in überschüssigem Eisessig und fügt vorsichtig Zinkstaub hinzu. Die Flüssigkeit erwärmt sich von selbst; man erhält die Temperatur auf 60—70° und unterbricht die Operation, wenn eine Probe mit Phenol und Schwefelsäure keine Nitrosoreaction mehr zeigt.

Die vom Zinkstaub abfiltrirte Lösung ist schwach gelblich gefärbt, bleibt beim Uebersättigen mit Alkali klar und reducirt Kupferlösung beim Erwärmen sehr energisch. Sie enthält offenbar die Hydrazinsäure, welche später noch beschrieben wird. Wird die essigsäure Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, so verliert sie allmählich ihre Einwirkung auf Kupfersalze, weil die Hydrazinsäure unter diesen Umständen vollständig in das zugehörige Anhydrid übergeht.

Aethyl-Hydrocarbazostyryl. Die beim Verdampfen der zuvor erwähnten Lösung bleibende Krystallmasse wird zunächst zur Entfernung des Zinkacetats mit Wasser ausgelaugt und der teigartige Rückstand zwischen Filtrirpapier gepresst. Behandelt man dieses Produkt mit Aether, so geht das bei der Reduktion des Nitrosamins stets in geringerer Menge entstehende Aethyl-Hydrocarbostyryl in Lösung, während das Aethyl-Hydrocarbazostyryl als krystallinisches Pulver zurückbleibt. Die Menge des letzteren beträgt 60—70 pCt. vom Gewicht des angewandten Nitrosamins. Das Rohprodukt wird

am besten aus kochendem Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle umkrystallisirt. Es bildet weisse lange Nadeln, welche bei 165.5° schmelzen und nach dem Trocknen im Vacuum folgende Zahlen gaben:

	Berechnet	
für C_9H_{11}	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \text{---} \text{N} \end{array} \text{CO}$	Gefunden
C	69.47	69.39 pCt.
H	7.37	7.66 »
N	14.74	14.8 »

Die Verbindung ist in Alkohol leicht, in Aether und Wasser schwer löslich; von Alkalien wird sie nicht aufgenommen; beim vorsichtigen Erhitzen destillirt sie unzersetzt. In all diesen Eigenschaften ist sie dem Hydrocarbostyryl so ähnlich, dass sie leicht mit demselben verwechselt werden kann.

Scharf unterschieden sind jedoch beide Verbindungen durch ihr Verhalten gegen Säuren. In kalter concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure lösen sich beide leicht auf und werden durch Wasser wieder unverändert abgeschieden. Beim Erwärmen der sauren Lösung bleibt, wie später beschrieben wird, das Hydrocarbostyryl ebenfalls unverändert, dagegen wird das Aethyl-Hydrocarbostyryl unter denselben Bedingungen durch Wasseraufnahme in die Hydrazinsäure zurückverwandelt.

Salzsaure Aethyl-*o*-Hydrazinhydrozimmtsäure. Aethyl-Hydrocarbostyryl löst sich in kalter concentrirter Salzsäure leicht auf, wird aber durch sofortigen Zusatz von Wasser wieder abgeschieden. Lässt man dagegen die saure Lösung längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen, oder verdampft man dieselbe auf dem Wasserbade, so ist alles Aethyl-Hydrocarbostyryl verschwunden und in das leicht lösliche Hydrochlorat der Aethyl-Hydrazinhydrozimmtsäure verwandelt. Dasselbe bleibt hierbei als krystallinische Masse zurück, welche in Wasser sehr leicht löslich ist, beim Uebersättigen mit Alkali klar bleibt, und Kupferlösung energisch reducirt.

In Alkohol löst sich das Salz ebenfalls sehr leicht, wird aber daraus durch trocknen Aether in farblosen, concentrisch gruppirten Blättchen abgeschieden. Die Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz führt zu der Formel:

	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{COOH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \text{---} \text{NH}_2\text{HCl} \end{array}$	
	Berechnet	Gefunden
Cl	14.50	14.51 pCt.
N	11.45	11.3 »

Das Salz schmilzt bei 146° ohne Zersetzung, giebt aber zwischen 150 und 160° Salzsäure und Wasser ab und verwandelt sich wieder in das Hydrocarbazostyryl. Dieselbe Umwandlung in das Anhydrid findet statt, wenn man die wässrige Lösung des Salzes mit essigsaurem Natron auf dem Wasserbade verdampft. Die reducirende Wirkung auf Kupferlösung verschwindet allmählig und beim Aufnehmen mit Wasser bleibt reines Aethyl-Hydrocarbazostyryl zurück.

Die Versuche zur Isolirung der freien Hydrazinsäure und die Umwandlung ihres Anhydrids in eine dem Hydrochinolin entsprechende Base mit zwei Stickstoffatomen sind aus Mangel an Material noch nicht zum Abschluss gekommen.

Die leichte Rückverwandlung des Aethyl-Hydrocarbazostyryls in die Hydrazinsäure legte die Vermuthung nahe, dass das so ähnliche Hydrocarbostyryl in gleicher Weise durch Säuren in Amidohydrozimmtsäure übergeführt werden könne. Wir haben uns indessen durch den Versuch vom Gegentheil überzeugt. Hydrocarbostyryl wird von concentrirter Salzsäure selbst bei 150° nicht verändert. Anders schien die Schwefelsäure zu wirken. Erhitzt man nämlich Hydrocarbostyryl mit der 8—10fachen Menge concentrirter Schwefelsäure 15—20 Minuten auf dem Wasserbade, so tritt auf Zusatz von Wasser keine Fällung mehr ein; als die überschüssige Schwefelsäure mit Aetzbaryt entfernt wurde, blieb in der Lösung eine Barytverbindung, welche wir anfänglich für das Salz der Amido-*o*-Hydrozimmtsäure hielten. Die genauere Untersuchung zeigte indessen, dass eine Sulfosäure des Hydrocarbostyryls entstanden war.

Ihr Barytsalz bleibt beim Verdampfen der Lösung als weisse Krystallmasse zurück, welche in Wasser leicht, in Alkohol und Aether fast unlöslich ist. Zur Analyse wurde die durch Alkohol und Aether aus ihrer wässrigen Lösung gefällte Verbindung bei 125—130° getrocknet; sie lieferte folgende Zahlen:

Berechnet für $C_{18}N_2H_{16}O_2S_2O_6Ba$	Gefunden	
	I.	II.
Ba 23.26	23.10	23.18 pCt.

Ebenso beständig gegen Mineralsäuren ist das Carbostyryl und dasselbe gilt schliesslich auch noch von dem Anhydrid der Hydrazinbenzoësäure:



Auch dieses wird von concentrirter Salzsäure bis 110° nicht verändert.

Aus den mitgetheilten Versuchen ergibt sich als Hauptresultat, dass bei den Orthohydrazinsäuren der aromatischen Reihe durch einfache Anhydridbildung auch ein aus sieben Gliedern bestehender Ring

entstehen kann, dass aber die Beständigkeit dieser Anhydridform gegen Säuren ausserordentlich viel geringer ist, als die der bisher bekannten Anhydride mit fünf- oder sechsgliedrigen Stickstoffkohlenstoffringen.

Die Existenz des Aethylhydrocarbazostyrils macht es ferner wahrscheinlich, dass ähnliche Anhydride auch aus den Orthoamidoderivaten der Phenylcrotonsäure oder Phenylbuttersäure entstehen können. Allerdings wird man für die Gewinnung dieser Produkte ähnliche experimentelle Bedingungen herstellen müssen, wie wir sie für die Darstellung des Aethylhydrocarbazostyrils angewendet haben. In salzsaurer Lösung ist die Entstehung der Anhydride kaum zu erwarten, wohl aber beim Eindampfen der Amidosäuren mit essigsäuren Salzen.

282. B. Wittjen und H. Precht: Zur Kenntnis des blaugefärbten Steinsalzes.

(Eingegangen am 12. Juni.)

Als mineralogische Seltenheit tritt bekanntlich im Stassfurter Salzlager blaugefärbtes, durchsichtiges Steinsalz auf¹⁾, dessen Vorkommen — nach den bisherigen Aufschlüssen zu urtheilen — hauptsächlich an das jüngere (obere) Steinsalzlager gebunden ist. Im Salzbergwerke Neu-Stassfurt wurde diese Varietät vorzugsweise am Liegenden des jüngeren Steinsalzlagers beobachtet, wo letzteres durch Anhydrit begrenzt wird, und hier namentlich an solchen Punkten, wo die Verwerfungen des Anhydrit Veranlassung zur Bildung von Spalten und Hohlräumen gaben. In relativ geringerer Menge findet es sich auch mitten im eigentlichen Steinsalzlager, eingebettet im sogenannten Knistersalz, sowie in Spuren eingesprengt im Kainit der oberen Sohlen. Das an diesen Orten nun vorkommende Steinsalz zeigt nicht die grobkrySTALLINISCHE Struktur des Steinsalzlagers, sondern bildet durchgehends klare, durchsichtige Krystallmassen von fast chemisch reiner Beschaffenheit und ist auf Grund dieser Eigenschaften, und besonders des örtlichen Vorkommens wohl unzweideutig einer späteren durch Ausfüllung der Spalten und Hohlräume erfolgten Bildung zuzuschreiben.

In diesem, von zahlreichen kleinen, Gase einschliessenden Hohlräumen²⁾ durchsetzten, grosskrySTALLINISCHEN Salze treten nun die matt-

¹⁾ F. Bischof. Die Steinsalzwerte bei Stassfurt, p. 29.

²⁾ Die in diesen, hexaëdrisch ausgebildeten Hohlräumen eingeschlossenen Gase verursachen beim Lösen des Salzes ein heftiges Knistern. — 160 g Salz lieferten ungefähr 8.5 ccm nicht brennbaren Gases, dessen Hauptbestandtheil atmosphärische Luft ist.

bis dunkelblau, selten violett gefärbten Salzparthien wie wolkenartige Gebilde auf. Bei einer näheren Betrachtung der blauen Spaltungsstücke beobachtet man nicht selten dunklere, blaue Linien oder Streifen, welche in der Regel diagonal, also in der Richtung der Oktaëderflächen, bisweilen aber auch parallel den Hexaëderflächen verlaufen. Diese Streifen sind dadurch besonders interessant, dass sie, im durchfallenden Lichte betrachtet, nur dann dem Auge sichtbar werden, wenn das Spaltungsstück sich zu den gedachten Oktaëder-, resp. Hexaëderflächen in einer schrägen Stellung befindet und zwar derart, dass die Streifen bei der Drehung des Spaltungsstückes anfangs als feine Linien erscheinen, dann gleichmässig an Breite zunehmen bis sie plötzlich verschwinden. Es könnte aus Vorstehendem vielleicht gefolgert werden, dass die blauen Streifen durch einen Hauch eines blauen Farbstoffes, der sich während des Wachstums der Krystalle zeitweise auf den Flächen ablagerte, entstanden seien. Da nun aber, wie die im Weiteren mitgetheilten Versuche beweisen, im blaugefärbten Salze kein eigentlicher Farbstoff vorliegt, so halten wir es für wahrscheinlich, dass das betreffende Salz nach den erwähnten Richtungen von dünnen, parallelwandigen Hohlräumen¹⁾ mit Gaseinschlüssen durchsetzt ist, welch' letztere von den einfallenden Lichtstrahlen, durch das Medium in modificirter Weise gebrochen, nur die blauen reflectiren. Ob diese Annahme in Wirklichkeit zutrifft, bleibt noch durch exakte Untersuchungen zu entscheiden; vielleicht wird die, allerdings äusserst geringe Differenz im spezifischen Gewichte auf vorhandene Hohlräume zurückzuführen sein. Drei Bestimmungen²⁾ ergaben für das blaue Salz die gleiche Zahl 2.141 und für farblose, wasserhelle Spaltungsstücke 2.143. Nachdem wir hiermit die allgemeinen Eigenschaften erwähnt haben, theilen wir endlich die Versuche zur näheren Bestimmung der Natur der blauen Färbung mit und wollen zunächst versuchen, den Beweis zu liefern, dass in dem interessanten Vorkommen kein eigentlicher Farbstoff noch blaugefärbte, etwa beigemengte Verbindung vorliegt.

Wie bereits F. Bischof³⁾ angiebt, theilt sich die blaue Färbung nicht der wässrigen Lösung⁴⁾ mit, auch gelang es uns nicht durch eine gleichzeitige Behandlung mit Aether oder Schwefelkohlenstoff einen Farbstoff zu fixiren. Hiernach könnte die Farbe, nach S. W.

¹⁾ Die Grösse dieser Hohlräume kann eine äusserst geringe sein, da die Länge der Lichtwellen der blauen Lichtstrahlen bekanntlich nur 0.0043 mm beträgt.

²⁾ Die zu den Bestimmungen verwendeten Spaltungsstücke waren, soweit das Auge erkennen liess, frei von Hohlräumen und wogen 3—13 g.

³⁾ F. Bischof. Die Steinsalzwerke bei Stassfurt, p. 29.

⁴⁾ Dieselbe hinterlässt beim Eindampfen farbloses Salz.

Johnson's Ansicht¹⁾, von beigemengtem Natriumsubchlorid herrühren. Beim Vorliegen dieser Verbindung müsste die Farbe bei der Behandlung mit Chlor zerstört werden. Wir leiteten zu diesem Zwecke über das pulverisirte Salz anfangs bei gewöhnlicher Temperatur, dann bei 100° C einen Chlorstrom; da die Farbe aber nicht im geringsten verändert wurde und auch die wässrige Lösung nicht alkalisch reagierte, so ist damit die genannte Verbindung ausgeschlossen. Durch vorstehenden Versuch ist auch die Gegenwart von Schwefel, der Ochsenius²⁾ die blaue Farbe zuschreibt, ausgeschlossen.

Den klarsten Beweis, dass die Färbung auf eine rein optische Erscheinung zurückzuführen ist, glauben wir darin zu erblicken, dass das blaue Salz, zu staubfeinem Pulver gerieben, schneeweiss erscheint³⁾.

Eine weitere Begründung der obigen Annahme liefert das Verhalten der blauen Färbung beim Erhitzen. Schon Bischof erwähnt a. a. O., dass die blaue Farbe beim Erhitzen verschwindet; es resultirt dabei klares, farbloses Salz, welches in seiner äusseren Beschaffenheit keine Veränderung erlitten hat.

Die Temperatur, bei welcher nun diese Farbenveränderung eintritt, liegt nach unseren Versuchen unter 280° C.⁴⁾

Hierbei erleidet das Salz eine kaum nachweisbare Gewichtsabnahme; letztere betrug für 10 g intensiv blaugefärbte, zuvor sorgfältig getrocknete Spaltungsstücke nur 2.1 mg.

Diese Erscheinung, das Verschwinden der blauen Farbe, beim Erhitzen ohne merkliche Gewichtsabnahme dürfte folgern, dass die blaue Färbung durch einen Gehalt des Salzes an Gasen bedingt wird, eine Hypothese, die Bischof a. gen. O. für wahrscheinlich hält. Um nun diese Annahme zu prüfen, haben wir folgenden Versuch angestellt. 90 g intensiv blau gefärbte Spaltungsstücke wurden in einem Verbrennungsrohr im Kohlenofen allmählig bis zum Verschwinden der Farbe erhitzt⁵⁾.

¹⁾ Gmelin-Krauts Hdbch., Bd. II, p. 204.

²⁾ Ochsenius. Die Bildung der Salzlager und ihrer Mutterlaugensalze, p. 117.

³⁾ Als Vergleich dienten Kupfersulfatkrystalle, deren ähnliche blaue Farbe beim Zerreiben, wenn auch erheblich geschwächt, erhalten blieb; namentlich trat beim Befeuchten des Pulvers mit wenig Wasser die Farbe wieder lebhaft auf, während das Steinsalz, in gleicher Weise behandelt, auch nicht den geringsten bläulichen Farbenton erkennen liess.

⁴⁾ Ein bestimmter Grad lässt sich hierfür schwer ermitteln, da der Uebergang zum farblosen bei dieser Temperatur allmählig erfolgt; bei 120° C. bleibt dieselbe erhalten.

⁵⁾ Die in den erwähnten, sichtbaren Hohlräumen eingeschlossenen Gase kommen bei diesem Versuche nicht in Frage, weil dieselben nach dem Erhitzen noch vorhanden waren, indem die farblos gewordenen Stücke beim Lösen noch starkes Kuistern verursachten.

Die etwa auftretenden Gase wurden durch einen Aspirator abgesogen und traten alsdann, nachdem sie ein Chlorcalcium — (a) und ein Barytchlorcalciumrohr (a_1) passirt, in ein mit glühendem Kupferoxyd gefülltes Verbrennungsrohr, dem wiederum ein Chlorcalcium-(b) und ein Barytchlorcalciumrohr (b_1) vorgelegt waren. Der Versuch ergab folgende Zahlen:

$$\begin{array}{l|l} a = 41.2 \text{ mg H}_2\text{O} & b = 6 \text{ mg H}_2\text{O} \\ a_1 = 6 \text{ " CO}_2 & b_1 = 5.5 \text{ mg CO}_2. \end{array}$$

Diesen Zahlen würden also 2 mg CH_4 und 0.17 mg Wasserstoff entsprechen, Mengen, die uns im Vergleich zu der angewendeten Substanz verschwindend klein erscheinen, und halten wir es wenigstens für gewagt, die blaue Färbung — wie Bischof annimmt — ausschliesslich auf einen Gehalt an Kohlenwasserstoffen zurückzuführen. Auf andere Gase haben wir unsere Versuche nicht ausgedehnt, abgesehen von Ozon, welches nicht nachgewiesen werden konnte.

Auf Grund vorstehender Versuche und Erörterungen, glauben wir uns mithin zu der Annahme berechtigt, dass die blaue Farbeerscheinung nicht an einen blauen Farbstoff gebunden ist, sondern dass dieselbe vielmehr durch eine optische Erscheinung bedingt wird, über deren Natur vielleicht physikalische Untersuchungen Aufschluss geben könnten.

Neu-Stassfurt, im Juni 1883.

283. E. Erlenmeyer: Zur Constitution der Nitrosamine.

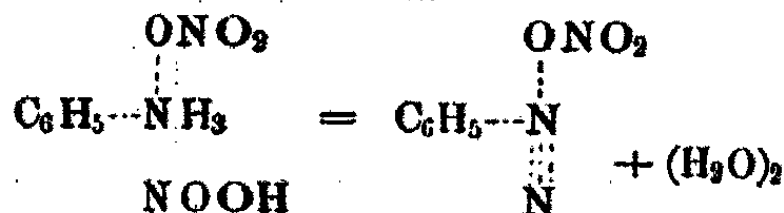
(Eingegangen am 12. Juni.)

Da ich im Augenblick kein Laboratorium habe, um verschiedene angefangene Arbeiten vollenden zu können, so bin ich veranlasst, einige vorläufige Mittheilungen zu machen. Bei Untersuchungen über die Bildungsweise und das chemische Verhalten der Nitrosamine bin ich zu der Ansicht geführt worden, dass die Constitution dieser Körper wahrscheinlich eine andere ist, als sie gewöhnlich angenommen wird. Man wird sich erinnern, dass ich vor mehreren Jahren¹⁾ die Anschauung über die Constitution der Diazoverbindungen, welche A. Strecker²⁾ ausgesprochen hatte, für wahrscheinlicher erklärte, als die von den meisten Chemikern bevorzugte von Kekulé herrührende. Ich dachte mir wie Strecker den Vorgang bei der Bildung der Diazoverbindungen so, dass z. B. bei der Einwirkung der Salpetrig-

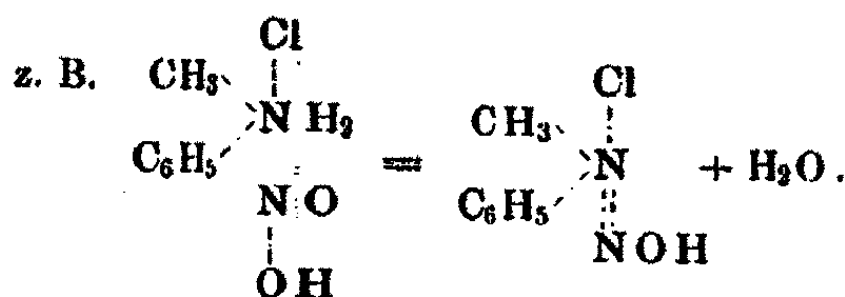
¹⁾ Diese Berichte VII, 1110.

²⁾ Ebendas. IV, 786.

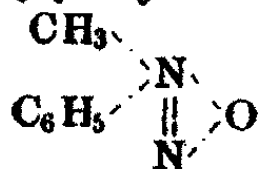
säure auf salpetersaures Anilin (Phenylammoniumnitrat) die drei Wasserstoffatome des (Phenyl-) Ammoniums durch das Stickstoffatom der Salpetersäure substituiert werden:



Wenn dieser Process in der That so verläuft — wie ich es noch heute für am wahrscheinlichsten halte, so könnte die Reaktion der Salpetersäure auf die Salze der Dialkylammoniumsalze so von Statten gehen:

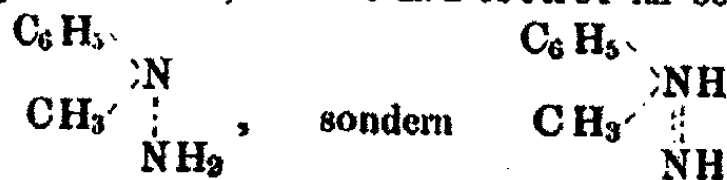


Diese Verbindung würde sich aber nach Art der Chlorhydrine zersetzen in HCl und Methylphenylnitrosamin,



Es würde hiernach in den Nitrosaminen nicht das bisher darin vorausgesetzte Radikal NO, sondern, wenn man will, ein Oxydiazoradikal anzunehmen sein.

Demgemäss würde der Uebergang der Nitrosamine in Hydrazine in der Substitution des an zwei Stickstoffatome gebundenen Sauerstoffatoms durch 2 Wasserstoffatome bestehen, so dass also z. B. das Methylphenylhydrazin nicht, wie es E. Fischer für bewiesen erachtet:

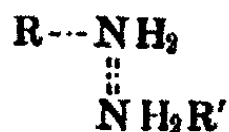


constituirt sein würde.

Die primären Hydrazine denke ich mir dann so constituirt, z. B.:



wie sie auch schon von Kolbe¹⁾ angenommen wurden. Die Salze der Hydrazine betrachte ich nach der Formel:



¹⁾ J. pr. Chem. [2] 13, 320.

zusammengesetzt. Wenn auf ein Hydrazin Halogenverbindungen von Säureradikalen von der Formel $R\text{---CO---X}$ oder $R\text{---SO}_2\text{---X}$ einwirken, dann wird zunächst 1 Atom Wasserstoff in dem NH_2 durch das Säureradikal ersetzt; wirken aber Halogenverbindungen von Alkylen ein, so wird der Wasserstoff des NH durch das Alkyl substituirt. Im ersten Falle entstehen bei der Oxydation Diazoverbindungen, im zweiten Fall Azoverbindungen u. s. w. Weitere Ausführungen behalte ich mir vor bis zur Vollendung meiner experimentellen Arbeit.

Frankfurt a/M., 10. Juni 1883.

284. Eug. Bamberger: Ueber Dicyandiamid (II).

[Mith. aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 14. Juni.)

Die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Dicyandiamid hat Baumann¹⁾ vor längerer Zeit studirt in der Absicht, das schwefelhaltige Analogon des Guanylharnstoffs²⁾ (Dicyandiamidins), den Guanylthioharnstoff zu erhalten; seine Versuche haben jedoch nicht zu Resultaten geführt. Einige Jahre später ist der gesuchte Körper von Rathke³⁾ auf anderem Wege isolirt worden, so dass es mir dadurch leicht gemacht war, bei Wiederaufnahme von Baumann's Versuchen das von ihm erstrebte Ziel zu erreichen. Die Bildung von Guanylthioharnstoff aus Dicyandiamid und Schwefelwasserstoff, von welcher unten die Rede sein soll, entspricht derjenigen des Thioharnstoffs aus Cyanamid und Schwefelwasserstoff; während sich diese aber nach Baumann's Angabe fast quantitativ vollzieht, addirt sich nicht die theoretisch geforderte Menge Schwefelwasserstoff zum Dicyandiamid, vielmehr entzieht sich stets ein beträchtlicher Theil desselben der Einwirkung. Gleichwohl wird die zu beschreibende Darstellungsweise vor derjenigen ihres Entdeckers, welcher den Guanylthioharnstoff durch Entschwefelung von Thiocarbamid mittelst Phosphorpentachlorid erhielt, den Vorzug verdienen, da man nach Rathke ein Pfund Schwefelharnstoff verarbeiten muss, um »reinigermassen nennenswerthe« Mengen

¹⁾ Diese Berichte VI, 1375.

²⁾ Indem ich die einwörtige Gruppe $\left(\text{C} \begin{array}{c} \text{NH} \\ \text{NH}_2 \end{array}\right)^1$ Guanyl nenne, wende ich eine von mir vor mehreren Jahren vorgeschlagene Nomenklatur an. (Diese Berichte XIII, 1580.) Dicyandiamidin wird als Guanylharnstoff, Thiodicyandiamidin als Guanylthioharnstoff, Biguanid als Guanylguanidin bezeichnet.

³⁾ Diese Berichte XI, 962.

der Schwefelbase zu gewinnen, während mir 4 g Dicyandiamid (entsprechend etwa 8 g Schwefelharnstoff) genügend Material lieferten, um die Base und ihr oxalsaures Salz durch qualitative und quantitative Eigenschaften zu identificiren.

Digerirt man Dicyandiamid einige Tage mit gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser bei 60—70°, so fällt auf Zusatz von oxalsaurem Ammoniak und Oxalsäure zur Lösung ein schwerer, krystallinischer Niederschlag aus, welcher sich durch Stehenlassen oder Reiben an den Wänden des Glases beträchtlich vermehrt. Er wurde in heissem Wasser aufgenommen, die Lösung mit Barythydrat versetzt, der Ueberschuss des letzteren durch Kohlensäure entfernt und das Filtrat vom Baryumcarbonat zur Krystallisation eingedampft; beim Erkalten schossen weisse, stark glänzende, häufig treppenförmig über einander geschichtete Prismen an, welche durch Silbersalze selbst in saurer Lösung entschweifelt wurden, sich beim Schmelzen in das isomere Rhodanguanidin umlagerten und durch ein schwerlösliches, hübsch krystallisirendes Oxalat charakterisirt waren, kurz alle Eigenschaften des von Rathke kürzlich entdeckten Guanylthioharnstoffs besaßen. Eine Schwefelbestimmung, durch Fällung der ammoniakalischen Lösung mit Silbernitrat ausgeführt¹⁾, ergab:

	Berechnet	Gefunden
S	27.13	27.07 pCt.

Auch im oxalsauren Salz wurde der Schwefel bestimmt:

	Berechnet	Gefunden
S	19.63	19.7 pCt.

Erhitzt man Dicyandiamid mit schwefelsäurehaltigem Schwefelwasserstoffwasser, so findet man das Digestionsrohr bisweilen mit den seidenglänzenden, weissen Nadeln der schwefelsauren Thiobase angefüllt.

Dem Guanylthioharnstoff, welcher sich im Sinne der Gleichung



bildet, hat Rathke die Formel $S \cdots C \begin{matrix} \nearrow NH_2 \\ \searrow NH \end{matrix} \left(C \begin{matrix} \nearrow NH \\ \searrow NH_2 \end{matrix} \right)$ ertheilt; man

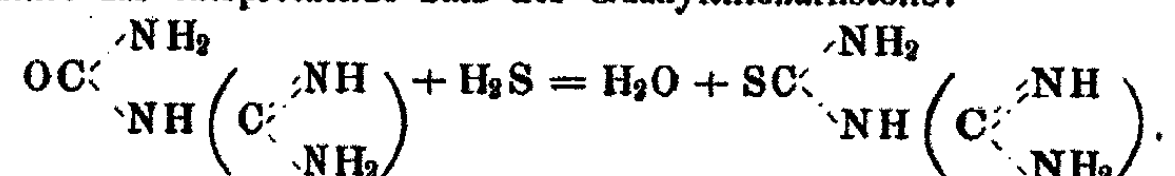
erkennt leicht, dass die Entstehung eines derartig constituirten Körpers aus Dicyandiamid und Schwefelwasserstoff in beiden Dicyandiamidformeln meiner ersten Mittheilung einen gleich guten Ausdruck findet, so dass die beschriebene Bildungsweise für die Frage nach der Constitution ohne Werth ist.

Wendet man den Schwefelwasserstoff nicht in neutraler oder saurer, sondern in ammoniakalischer Lösung an und zwar bei einer über 60°

¹⁾ Vergl. Rathke, diese Berichte XII, 775.

liegenden Temperatur, so beobachtet man neben der erwähnten Addition eine zweite Reaktion, als deren Endprodukte Rhodanammonium und gewöhnlicher Schwefelharnstoff¹⁾ auftreten; findet aber die Einwirkung des Schwefelammoniums bei Zimmertemperatur statt, so vollzieht sich wiederum lediglich jene Addition, welche zur Bildung des Guanylthioharnstoffs führt. Letztere geht in der Kälte sehr langsam von Statten; nach zweimonatlichem Stehen war noch der weitaus grösste Theil des Dicyandiamids intakt geblieben.

Ich habe den Guanylthioharnstoff noch auf anderem Wege erhalten. Erhitzt man ein Salz des Guanylharnstoffs mit Schwefelwasserstoffwasser, so wird der Sauerstoff durch Schwefel deplacirt und es resultirt das entsprechende Salz des Guanylthioharnstoffs:



Da Guanylharnstoff nach Baumann's²⁾ eleganter Methode leicht zu beschaffen ist, dürfte letztere Methode zur Darstellung der Thio-base die empfehlenswertheste sein.

Wenn man Dicyandiamid mit Zink und Salzsäure in der Kälte reducirt, so entsteht neben Ammoniak Methylamin; die Chloride wurden wiederholt durch absoluten Alkohol getrennt und mit dem Methylaminchloroplatinat eine Platinbestimmung ausgeführt.

	Berechnet	Gefunden
Pt	41.68	41.3 pCt.

Guanidin konnte unter den Reduktionsprodukten nicht aufgefunden werden.

Wenn man Dicyandiamid in absolutem Alkohol löst und mit einer absolut alkoholischen Lösung von Natriumalkoholat vermischt, so scheidet sich, wenn die Lösung concentrirt war, sofort, wenn sie verdünnt war, nach einigem Stehen ein weisser, krystallinischer Niederschlag aus, dessen Analyse ihn als ein Natriumsalz des Dicyandiamids von der Formel $\text{C}_2\text{N}_4\text{H}_3\text{Na}$ charakterisirt.

¹⁾ Als ich zum Nachweis der Rhodanwasserstoffsäure Eisenchlorid zur sauren Lösung gab, bemerkte ich, dass die anfangs eintretende Rothfärbung nach kurzer Zeit wieder verschwand, besonders schnell beim Erwärmen, und erst bestehen blieb, nachdem eine gewisse Menge des Reagens zugesetzt war. Als Ursache dieser Erscheinung stellte sich die gleichzeitige Anwesenheit des Sulfoharnstoffes heraus; diesem wird nämlich durch Eisenchlorid Schwefelwasserstoff entzogen, indem letzteres unter Schwefelabscheidung reducirt wird zu Chlorür. Daher ist die Einwirkung des Eisenoxydsalzes auf das Rhodansalz erst erkennbar, nachdem sämtlicher Schwefelharnstoff zersetzt ist. Zur Titration ist die Reaktion übrigens nicht zu verwerthen, da sie sich zu langsam vollzieht.

²⁾ Diese Berichte VII, 447.

	Berechnet	Gefunden
Na	21.69	21.24 pCt.

Der Körper ist in verdünntem Alkohol ziemlich, in Wasser sehr leicht löslich. Feuchte Kohlensäure zersetzt ihn, so dass er behufs Analyse davor zu schützen ist. Lässt man ihn mit Salzsäure einige Zeit in Berührung, so verwandelt er sich in den an seiner rothen Kupferverbindung leicht erkembaren Guanylharnstoff. Bisher kannte man nur Salze des Dicyandiamids, in welchen zwei Wasserstoffatome¹⁾ substituirt waren; und zwar waren als Substituenten nur Schwermetalle (Silber, Quecksilber) bekannt.

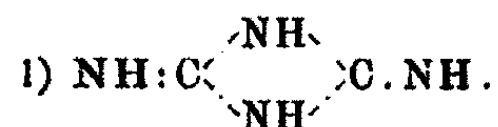
Die Einwirkung der Salzsäure auf Dicyandiamid verläuft bei höherer Temperatur anders als bei niederer. Während es bei dieser nach Haag's Beobachtung durch Wasseraufnahme in Guanylharnstoff übergeht, bildet sich bei 130—140° ein Körper von dem ausgesprochenen Charakter einer Amidosäure, welcher sich leicht in Säuren sowohl als in Alkalien löst und sich aus heissem Wasser — man braucht grosse Mengen, um ihn darin aufzunehmen — in weissen, amorphen Flocken ausscheidet. Er steht seinem Verhalten nach in nächster Beziehung zum Ammelin, Ammelid und der Dicyandiamid-carbonsäure; seine wenig einladenden Eigenschaften hielten mich von näherer Untersuchung ab²⁾.

Zur Formel des Dicyandiamids.

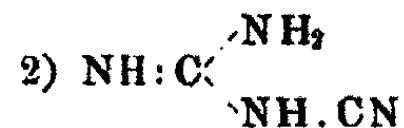
Baumann³⁾ folgerte aus der von ihm festgestellten Constitution

des Guanylharnstoffs $O : C \begin{array}{l} \nearrow NH_2 \\ \searrow NH \end{array} \left(C \begin{array}{l} \nearrow NH \\ \searrow NH_2 \end{array} \right)$, dass diejenige des Di-

cyandiamids, welches durch Wasseraddition in jenen übergeht, wahrscheinlich folgendermaassen zu formuliren sei:



Allein ich glaube, man kann mit demselben Recht auf die Formel:

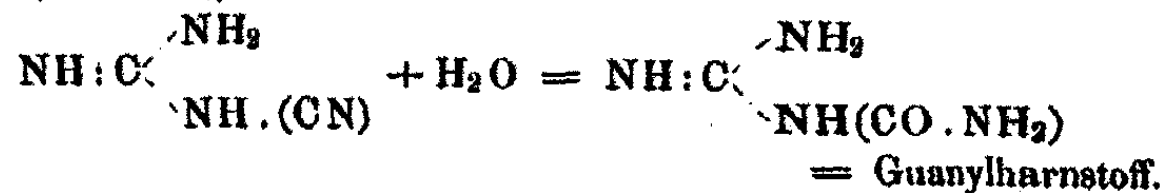


¹⁾ Aehnliche Verhältnisse hat man beim Cyanamid beobachtet; Schwermetalle ersetzen vorzugsweise zwei Wasserstoffatome, Leichtmetalle nur eins.

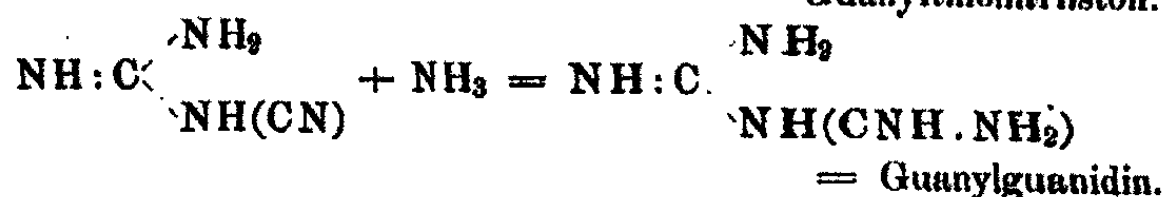
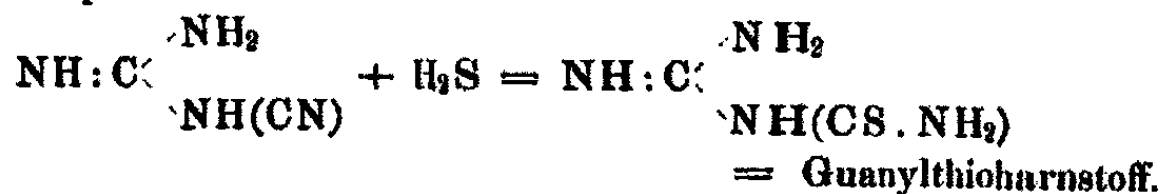
²⁾ Körper mit fast genau denselben Eigenschaften entstehen, wenn man Dicyandiamid längere Zeit auf 200—205° erhitzt; ebenso beim Erhitzen von kohlsaurem Guanidin, welche Beobachtung schon vor längerer Zeit von Hrn. Nencki gemacht ist, wie mir derselbe gütigst mittheilte.

³⁾ Diese Berichte VII, 447.

schliessen. Bei Zugrundelegung dieser erklärt sich die Entstehung des Guanylharnstoffs aus Dicyandiamid durch Wasseraufnahme einfach durch den Uebergang des Cyanradikals in den einwerthigen Harnstoffrest (CO.NH₂)¹:

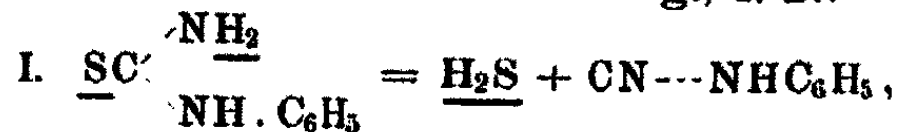


Ganz analog wäre die Addition von Schwefelwasserstoff (Bildung von Guanylthioharnstoff) und diejenige von Ammoniak (Bildung von Guanylguanidin) durch Verwandlung der Cyangruppe in die Reste des Thiocarbamids (CS.NH₂), beziehungsweise des Guanidins (CNH.NH₂) zu interpretiren:

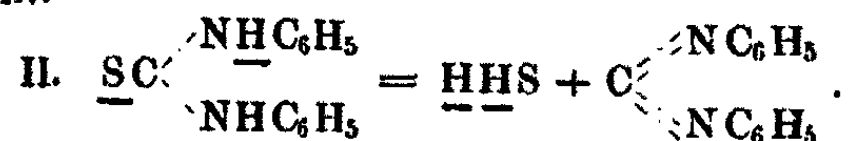


Allein ich gebe zu, dass die genannten Umsetzungen des Dicyandiamids eine gleich befriedigende Erklärung in der Baumann'schen Formel finden. Folgende Thatsache scheint mir dagegen zu Ungunsten der letzteren zu sprechen. Rathke fand, dass Guanylthioharnstoff durch Verlust von Schwefelwasserstoff in Dicyandiamid übergeht. Nun wissen wir aber, dass aus Schwefelharnstoff und seinen Substituten durch Entziehung der Elemente des Schwefelwasserstoffs Körper gebildet werden, welche entweder vom Cyanamid CN---NH₂ oder vom

Carbodiimid $\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NH} \\ \diagdown \text{NH} \end{array}$ deriviren; erstere, wenn sich der Schwefel mit den Wasserstoffen eines Stickstoffatoms vereinigt, z. B.:



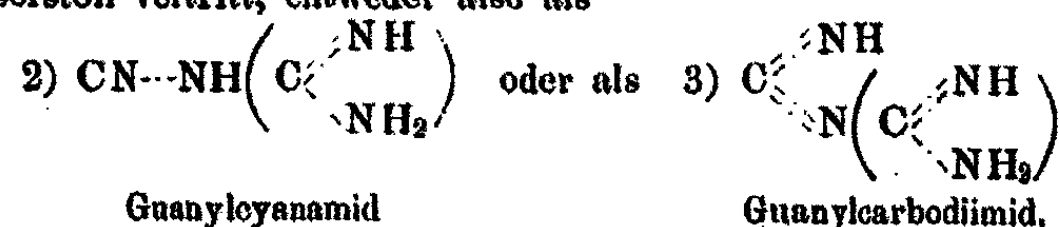
letztere, wenn der Schwefel von jedem Stickstoffatom ein Wasserstoff löst, z. B.:



¹) Baumann sagt, seine Formel bringe die Analogie der Dicyandiamidinbildung aus Dicyandiamid + Wasser mit derjenigen der Harnstoffbildung aus Cyanamid + Wasser zum Ausdruck. Wenn man aber — wozu man wohl berechtigt ist — die Cyanamidformel CN---NH₂ für wahrscheinlich hält, fällt diese Analogie fort und tritt vielmehr in Formel 2) zu Tage.

Rathke's Guanylthioharnstoff ist nun aber ein Schwefelharnstoff, in welchem ein Wasserstoffatom durch den einwerthigen Guanidinrest

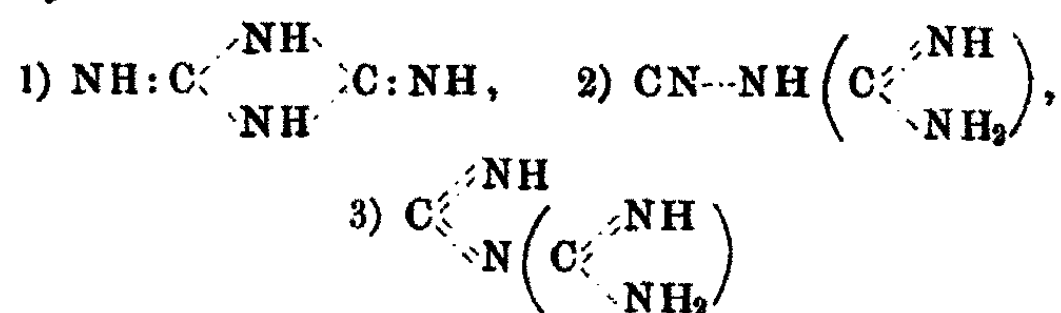
$\left(\begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagup \text{C} \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}\right)^1$, d. h. Guanyl ersetzt ist; folglich müssen wir sein Entschwefelungsprodukt, das Dicyandiamid, entweder als ein Cyanamid oder als ein Carbodiimid auffassen, in welchem die Guanylgruppe ein Wasserstoff vertritt, entweder also als



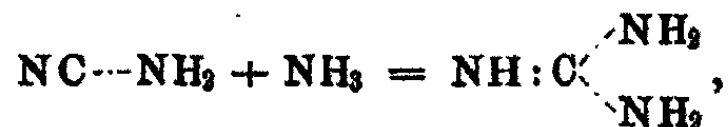
Guanyloyanamid

Guanylcarbodiimid,

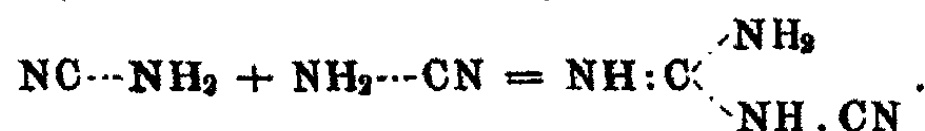
je nachdem nämlich der Entschwefelungsprocess im Sinne der oben entwickelten Gleichung I oder II verläuft. — Von den drei Formeln des Dicyandiamids



halte ich die erste von Baumann gegebene aus den oben entwickelten Gründen für die unwahrscheinlichste; unter den anderen möchte ich der zweiten, in welcher das Dicyandiamid als Cyanguanidin erscheint, vor der dritten (bisher noch nicht aufgestellten) den Vorzug geben, weil sie die Bildung des Dicyandiamids aus dem Cyanamid (welche man als Polymerisation bezeichnet, ohne jedoch mit diesem Wort etwas zu erklären) am einfachsten zur Auffassung bringt. Wie nämlich Cyanamid¹⁾ durch Aufnahme von Ammoniak in Guanidin übergeht:



so geht es durch Aufnahme von Cyanamid selbst, d. i. cyanirtem Ammoniak in cyanirtes Guanidin d. i. Dicyandiamid über:



¹⁾ Man darf wohl, wie es bei obiger Betrachtung vorausgesetzt ist, nach der entscheidenden Arbeit von Fileti und Schiff (diese Berichte X, 425) von der Richtigkeit der Cyanamidformel $\text{CN} \cdots \text{NH}_2$ überzeugt sein.

285. Victor Meyer: Ueber den Begleiter des Benzols im Steinkohlentheer.

(Eingegangen am 11. Juni; vorlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie ich vor einiger Zeit mittheilte¹⁾, giebt das »Benzol aus Benzoë-säure« oder auch ein mit Schwefelsäure anhaltend geschütteltes Theerbenzol die Indopheninreaktion — Bildung eines prachtvoll blauen Farbstoffs beim Behandeln mit Isatin und Schwefelsäure — nicht, welche das reinste, krystallisirte Benzol des Handels in so ausgezeichneter Weise zeigt. Zur Erklärung dieses Umstandes zog ich 3 Hypothesen in Betracht, von denen ich die dritte folgendermassen formulirte²⁾:

»Es könnte das Benzol aus Steinkohlentheer zwei, einander physikalisch und chemisch sehr ähnliche Körper enthalten, die sich dadurch unterscheiden, dass der eine reaktionsfähiger ist, als der andere; der reaktionsfähigere würde sich mit dem Isatin verbinden; und er würde beim Behandeln mit Schwefelsäure zuerst in Sulfosäure umgewandelt werden, so dass hierbei der weniger reaktionsfähige Körper übrig bliebe.«

Die nähere Untersuchung hat gezeigt, dass diese Hypothese die richtige ist. Das käufliche, sogenannte »reinstes krystallisirte« Benzol aus Theer enthält in der That kleine Mengen (circa 0.5 pCt.) eines dem Benzol in seinen Eigenschaften äusserst ähnlichen, bei 84° siedenden Körpers, welcher die Ursache ist, dass das Benzol sich bei Gegenwart von Schwefelsäure mit Isatin, Phenylglyoxylsäure, Benzoylcyanid u. s. w. zu den bekannten schönen Farbstoffen verbindet, welche, wie ich gefunden habe, reines Benzol nicht im Stande ist, zu erzeugen.

Dieser Körper giebt auch die Veranlassung zu der bekannten Erscheinung, dass »Benzol aus Steinkohlentheer« concentrirte Schwefelsäure bräunt, während ein wirklich reines Benzol bekanntlich dieselbe absolut ungefärbt lässt. — Bevor ich zu der Erkenntniss der Anwesenheit eines neuen Körpers im Theerbenzol gelangt war, habe ich eine Reihe von Versuchen angestellt, um zu prüfen, ob die Indopheninreaktion nicht etwa einem der bekannten Theerbestandtheile, der sich in Spuren im Benzol finden möchte, zuzuschreiben sei. Ich habe inaktives Benzol in einzelnen Portionen mit Körpern der verschiedensten Kategorien, wie: Toluol, Xylol, Naphtalin, Anthracen, Amylen, Ligroin, Pyridin, Chinolin, Anilin, Phenol, Resorcin, Phenylsulfid, Phenylmerkaptan u. s. w. versetzt, dasselbe aber dadurch nicht aktiv machen können. Die einzige Substanz, die mir begegnete, welche, dem Benzol

¹⁾ Diese Berichte XV, 2893.

²⁾ l. c. 2894.

zugesezt, veranlasst, dass dasselbe mit Isatin und Schwefelsäure eine Bläuung giebt, ist Aethylmercaptan. Aber diese Reaction ist der Indopheninbildung kaum ähnlich, denn der dabei entstehende Farbstoff ist, abweichend von dem so beständigen Indophenin, höchst vergänglicher Natur und schon wenige Minuten nach seiner Bildung wieder verschwunden.

Noch möchte ich bei diesem Anlasse des folgenden Versuches Erwähnung thun: In meiner ersten Notiz theilte ich mit, dass Benzoesäure aus Harz, aus Harn und aus Toluol mit Kalk inaktives Benzol liefern. Ganz anders Benzoesäure, die, nach Merz, aus Theerbenzol durch Sulfuriren und Destillation mit Cyankalium gewonnen worden. Sie liefert, obschon anscheinend mit reiner Benzoesäure jedweden anderen Ursprunges identisch, doch mit Kalk ein Benzol, das die Indopheninreaction in ausgezeichneter Weise zeigt.

Der Weg, den neuen, im Theerbenzol enthaltenen Körper aufzusuchen, war schon durch meine erste vorläufige Mittheilung angedeutet. Damals war mitgetheilt, dass Benzol durch mehrstündiges Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure seine Aktivität, d. h. die Fähigkeit, sich mit Isatin zu Indophenin zu vereinigen, verliert, und dass die gebildete Sulfosäure bei der trocknen Destillation wieder »aktives« Benzol liefert. Dies Verfahren, zunächst im Kleinen, d. h. mit Anwendung von circa 10 Litern Benzol, durchgeführt, gab mir einige Cubikcentimeter eines leichten, wasserhellen, sehr beweglichen Oels, das bei circa 83° siedete, vom Benzol sich dadurch unterschied, dass es, obwohl noch etwas benzolhaltig, doch in einer Kältemischung nicht erstarrte, und dass es einen sehr beträchtlichen Schwefelgehalt aufwies. Der Körper gab die Indopheninreaction in intensivster Weise, ja, da er durch Schwefelsäure, wie weiter unten erörtert, für sich allein unter Schwärzung verdickt und zerstört wird, so musste man, um die Reaction schön beobachten zu können, den Körper vor der Behandlung mit Isatin und Schwefelsäure zunächst mit einem Ueberschusse von inaktivem Benzol oder Ligroin verdünnen.

Da es nach diesen Beobachtungen unzweifelhaft war, dass das Indophenin seine Entstehung nicht dem Benzol, sondern dem darin enthaltenen schwefelhaltigen Oel verdanke, so war zu vermuthen, dass das Indophenin selbst ein schwefelhaltiger Farbstoff sei. Ich theilte diese Vermuthung Hrn. Prof. Baeyer mit, zugleich mit der Bitte, den Farbstoff auf einen etwaigen Schwefelgehalt zu prüfen. Hr. Baeyer hatte darauf die Güte, mir Proben von reinem Indophenin und Bromindophenin zu senden, in welchen sich dann auch in der That beträchtliche Mengen von Schwefel nachweisen liessen. Durch dies Ergebniss gewann die Isolirung der flüchtigen Schwefelverbindung ein so hohes Interesse, dass Versuche zur Gewinnung derselben sogleich in grösserem Maassstabe vorgenommen wurden.

Zu solchen waren nun freilich die mir zur Verfügung stehenden Laboratoriumseinrichtungen nicht geeignet. Das käufliche, reinste Benzol enthält, wie weiter unten gezeigt, im Ganzen nur circa 0,5 pCt. des neuen Körpers. Da aber dieser durch Schwefelsäure theilweise zerstört wird und zudem die Rückwandlung seiner Sulfosäure in das schwefelhaltige Oel mit grossen Verlusten verbunden ist, so ist nicht zu verwundern, dass aus Mengen von Benzol, die sich im Laboratorium bequem verarbeiten lassen, der neue Körper kaum in einer, zu einer systematischen Reinigung und Untersuchung genügenden Menge zu erhalten war. Ich bin daher meinen Freunden, den HHrn. R. Bindschedler und R. Gnehm in Basel zu grösster Dankbarkeit verpflichtet, welche an dieser Untersuchung von Beginn an das freundlichste Interesse nahmen, und mir behufs Förderung derselben bereitwillig die Hilfsmittel der Farbenfabrik Bindschedler, Busch & Co. zur Verfügung stellten. Dasselbst wurde nunmehr die Arbeit in folgender Weise in Angriff genommen:

250 Liter reinstes Handelsbenzol wurden mit 25 Litern concentrirter Schwefelsäure 4 Stunden lang kräftig durchgeschüttelt, die erhaltene schwarze Säureschicht, nach Entfernung des aufschwimmenden Benzols, mit Wasser verdünnt und in bekannter Weise auf das Bleisalz der gebildeten Sulfosäure verarbeitet. Die Menge des so erhaltenen Salzes — hauptsächlich Bleisalz der neuen Sulfosäure neben etwas benzol-sulfosaurem Blei — betrug 16 kg; dasselbe bildet eine graue, bröcklige, leicht zerdrückbare Masse, und besitzt einen schwachen, unangenehmen Geruch. Dieser rührt von einer, nicht mit in das Salz übergehenden Beimengung her, welche beim Eindampfen der rohen Bleisalzlösung zum grössten Theil mit den Wasserdämpfen entweicht, unter Verbreitung eines sehr ekelhaften Geruchs.

Dies Bleisalz bildet nun ein Material, aus welchem sich der neue Körper bequem in grösserer Menge gewinnen lässt. Anfangs zersetzte ich dasselbe durch Schwefelwasserstoff, filtrirte vom Schwefelblei und unterwarf die freie Sulfosäure der trocknen Destillation. Das lästige Füllen und Filtriren von Kilogrammen Schwefelblei lässt sich indessen vermeiden. Zu diesem Behufe wird das Bleisalz, fein gepulvert, in Portionen von 200 g mit concentrirter Salzsäure erhitzt. Nachdem Wasser und Salzsäure übergegangen, beginnt die Zersetzung der freien Sulfosäure, welche leider stets unter Entwicklung von schwefeliger Säure und gleichzeitiger partieller Verkohlung verläuft, und, während Wasser und Oele destilliren, hinterbleibt schliesslich eine aufgeblähte Masse von Kohle und Chlorblei. Die Destillation muss langsam und vorsichtig geleitet werden, damit ein Uebersteigen vermieden wird. Noch zweckmässiger, als durch trockne Destillation der freien Säure, bewirkt man die Umwandlung nach dem Verfahren,

welches H. Caro zur Eliminirung der Sulfogruppe aus aromatischen Substanzen vorgeschlagen hat: durch trockne Destillation des Ammoniaksalzes. Zu diesem Behufe wird das Bleisalz mit $\frac{1}{4}$ seines Gewichts an Salmiak innig vermischt und destillirt. Die weitere Verarbeitung des Destillates geschieht in der gleichen Weise wie bei dem erstgenannten Verfahren.

Das Rohdestillat enthält reichlich Mercaptane und wird durch Schütteln mit Wasser, dann mit starker Kalilauge (anfangs unter guter Abkühlung) gereinigt. Das Produkt wird durch Chlorcalcium entwässert und im Wasserbade oder auch auf freier Flamme überdestillirt, wobei eine geringe Menge hoch siedender Schwefelverbindungen zurückbleibt, welche nicht näher untersucht worden sind. Das erhaltene, leicht flüchtige Oel, nochmals mit Chlorcalcium oder auch durch längeres Kochen über Natrium entwässert, ist eine Mischung, welche ungefähr 70 pCt. des neuen Körpers und 30 pCt. Benzol enthält. Es siedet zum grössten Theile bei 84° , abgesehen von einem geringen, zwischen 78° und 84° übergelenden Verlaufe, und ergab einen Schwefelgehalt von 28 pCt.

Das beschriebene Produkt lässt sich aus dem Bleisalz leicht in grösserer Menge gewinnen. So erhielt ich bei der erstmaligen Operation aus 2600 g Bleisalz, das in Portionen von 200 g verarbeitet wurde, 230 g Rohöl, aus welchem, nach Entfernung der sauren Beimengung durch Kali und nach der Rektification, 140 g des bei circa 84° siedenden Oels gewonnen wurden. Bei späteren Operationen wurden aus je einem Kilo Bleisalz ca. 80 g des Oels gewonnen.

Der so erhaltene Körper ist ein leichtes, wasserhelles, sehr bewegliches Oel, von schwachem, an Benzol erinnernden Geruch. In einer Kältemischung von Eis und Salz erstarrt es nicht. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich in der Kälte unter tiefbrauner Färbung; längere Zeit mit der Säure in Berührung gelassen, entwickelt es erst Schwefelwasserstoff, dann schweflige Säure, und verdickt sich allmählig zu einem Brei, der auf Zusatz von Wasser einen dicken, grauen, in allen Lösungsmitteln unlöslichen, amorphen Niederschlag ausfallen lässt. Die Indopheninreaktion zeigt das Oel natürlich in intensiver Weise, am besten, ungetrübt durch die von der Einwirkung der Schwefelsäure herrührende Bräunung, beobachtet man sie, wenn man eine Spur Oel in eine grössere Menge inaktiven Benzols oder Ligroins einbringt, welches dadurch sogleich befähigt wird, mit Isatin und Schwefelsäure die bekannte Reaktion zu geben.

Um aus diesem, noch benzolhaltigen Gemische den neuen Körper abzuscheiden, bieten sich verschiedene Wege. Derjenige, der mich zuerst zur Feststellung seiner Formel führte, beruht auf dem Umstande, dass Brom in der Kälte auf das Oel mit grosser Lebhaftigkeit ein-

wirkt und dasselbe in hoch siedende Substitutionsprodukte überführt, während unter diesen Umständen Benzol kaum angegriffen wird. Versetzt man daher das Oel mit unzureichenden Mengen Brom, so gewinnt man ein Gemisch von viel unangegriffenem Benzol, weniger unangegriffenem schwefelhaltigen Oel und viel Bromsubstitutionsprodukte des letzteren, aus denen sich durch Fraktioniren eines leicht und in grösserer Menge erhalten lässt.

Ich verfuhr folgendermaassen: Zu 70 ccm des Oels wurden aus einem Tropftrichter langsam und unter Kühlung mit Wasser 128 g Brom gefügt. Die Reaktion verlief unter stromweisem Entweichen von Bromwasserstoff. Das erhaltene schwere Oel ward mit Wasser, dann mit Natronlauge gewaschen, und darauf zur Entfernung von Körpern, die sich bei der Destillation unter Bromwasserstoffentwicklung zersetzen und vermuthlich Additionsprodukte sind, wie solche ja auch beim Bromiren des Benzols entstehen, einige Stunden mit alkoholischem Kali am Rückflusskühler gekocht. Wasser fällt nun ein schweres, täuschend nach Brombenzol riechendes Oel, das gewaschen, getrocknet und fraktionirt wird. Sein Gewicht betrug 110 g. Bei der Rektifikation erhielt man zunächst 23 g eines Vorlaufs, der unter 100° überging, auf den Brom nur langsam einwirkte, und der grösstentheils aus Benzol und wenig des schwefelhaltigen Oels bestand. Er wurde vorläufig bei Seite gestellt, das höher Siedende dagegen nun systematisch rektificirt. Dasselbe kochte zwischen 100 und 300° , bei weitem der grösste Theil aber siedete um 200° C., und einige Rektifikationen genügten, um daraus ein völlig constant siedendes Produkt zu gewinnen.

Dibrom-Thiophen, $C_4H_2Br_2S$.

Bei der Beschreibung des neuen Körpers und seiner Derivate angelangt, erscheint es wünschenswerth, eine passende Nomenclatur einzuführen. Ich will vorausschicken, dass die neue Verbindung die Formel



besitzt, und dass ihre wesentlichste Eigenthümlichkeit die grosse Aehnlichkeit ist, welche sie selbst mit dem Benzol, welche zumal aber ihre Abkömmlinge mit den entsprechenden Benzolderivaten haben. Rein dargestellt habe ich bisher, ausser der Substanz selbst, das Dibrom- und das Monobromsubstitutionsprodukt derselben, und diese stehen in der That den Brombenzolen sowohl in ihren Siedepunkten (211° und 150°) als auch in ihrem ganzen Verhalten äusserst nahe. Sie bilden schwere Oele, deren Geruch von dem der Brombenzole nicht zu unterscheiden ist; sie werden durch alkoholische Kalilauge nicht angegriffen, und gleichen auch in ihrem gesammten Habitus den Brombenzolen. So bräunen und trüben sie sich, wenn noch nicht völlig rein, leicht, bleiben indessen als reine Präparate dauernd wasserhell; sie zeigen auch die charakteristische

Eigenschaft der flüssigen gebromten Benzole, Glas schwierig zu benetzen, so dass sie, wie jene, über Glasflächen, die anscheinend rein und staubfrei, aber doch nicht ganz frisch gereinigt sind, in isolirten Kügelchen rollen, was zumal beim Fraktioniren sehr auffällig ist. Ist aber das Glas frisch mit Aether gewaschen und dann in staubfreier Luft getrocknet, so wird es von den Bromiden, wie ja auch von den Brombenzolen, benetzt. Die Sulfosäure, das Sulfochlorid und Sulfamid, endlich die (der Benzoësäure entsprechende) Carbon-säure des neuen Körpers habe ich bisher noch nicht im reinen Zustande in Händen gehabt, immerhin aber ihre grosse Aehnlichkeit mit den correspondirenden Derivaten des Benzols constatiren können. So scheint sich denn hier ein weites Gebiet zu öffnen, dessen Bearbeitung eine reiche Ausbeute an interessanten Körpern in Aussicht stellt; an Körpern, deren Eigenschaften denen der analogen Abkömmlinge des Benzols gleichen, und auch eine ähnliche Constitution besitzen, nur dass sie, statt vom Benzol, von einem schwefelhaltigen Stammkörper mit 4 Atomen Kohlenstoff deriviren.

Für diesen letzteren möchte der Name Thiophen passend sein, welches einerseits den Schwefelgehalt der Substanz, andererseits die grosse Aehnlichkeit derselben und ihrer Derivate mit den Phenylverbindungen, zum Ausdrucke liegt¹⁾.

Das Dibromthiophen bildet ein farbloses, wasserhelles, stark lichtbrechendes Oel, welches constant bei 210.5° — 211° (corr.) siedet, (direct beobachtet 206 — 206.5°).

Sein specifisches Gewicht ist 2.147 bei 23° (bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur).

Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_4H_2Br_2S$.

	Gefunden	Ber. f. $C_4H_2Br_2S$
Br	66.28	66.11 pCt.
S	13.46	13.22 "

Es hat, wie das Thiophen selbst, die Eigenschaft, sich mit Isatin und Schwefelsäure zu einem tief blauen Farbstoff zu vereinigen, die Reaction tritt aber sehr langsam ein, während sie beim Thiophen, bezw. thiophenhaltigem Benzol, sehr rasch verläuft.

¹⁾ Da die Substanz in ihrer empirischen Zusammensetzung der Verbindung C_4H_4O analog ist, von welcher sich das Furfurol und die Brenzschleimsäure ableiten, und welche mit den Namen Tetraphenol (Limpricht) Furfuran (Baeyer) und Tetrol (Boilstein) belegt worden ist, so hätte man daran denken können, bei der Benennung der neuen Substanz diese Analogie zum Ausdruck zu bringen. Ich glaubte aber von den Bezeichnungen Thiofurfuran, Thiotetrol u. s. w. absehen zu sollen, da ein wirklicher Zusammenhang des Thiophens mit der Furfurolgruppe nicht festgestellt ist.

Thiophen, C_4H_4S .

Thiophen durch Entbromung seines leicht zu isolirenden Bromsubstitutionsproduktes darzustellen, ist mir bisher nicht gelungen.

Das Bromthiophen, welches so beständig ist, dass es von stärkster alkoholischer Kalilauge beim Kochen nicht affeirt wird, lässt sich auch Tage lang in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam kochen, ohne dass eine beträchtliche Einwirkung stattfindet. In Eisessig gelöster Jodwasserstoff zerstört die Substanz vollkommen.

Dagegen bietet sich ein sicherer, freilich mit erheblichem Verlust verbundener Weg zur völligen Reindarstellung des Thiophens in der Behandlung des rohen, aus dem Bleisalz erhaltenen und noch etwas benzolhaltigen Thiophens mit Schwefelsäure. Wie schon angeführt, löst sich das Thiophen in der Kälte mit grosser Leichtigkeit in concentrirter Schwefelsäure, wird aber dabei vollkommen zerstört. Diese Zerstörung lässt sich indessen vermeiden oder wenigstens beschränken, wenn man das Thiophen bei der Behandlung mit Schwefelsäure mit seinem 100fachen Volumen eines indifferenten Oels verdünnt. Ich verwandte hierzu Ligroïn, welches zuvor durch Schütteln mit rauchender Schwefelsäure gereinigt worden war.

Je 20 ccm Roh-Thiophen werden mit 2 Litern gereinigten Ligroïns verdünnt und die Flüssigkeit mit 200 ccm concentrirter Schwefelsäure gerade so lange durchgeschüttelt, bis eine Probe der Ligroïnschicht mit Isatin und Schwefelsäure die Indopheninreaktion eben nicht mehr zeigt. Hierzu sind 1 bis 2 Stunden erforderlich.

Nun ist alles Thiophen theils als Sulfosäure gelöst, theils allerdings auch unter Schwärzung und Schwefligsäureentwicklung zerstört, während das Benzol noch unangegriffen in dem Ligroïn geblieben ist. Die schwarze, die Thiophensulfosäure enthaltende Schwefelsäure wird vom Ligroïn getrennt, sogleich mit Wasser verdünnt und mit Bleicarbonat behandelt. Das erhaltene, lösliche Bleisalz, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, liefert, nach dem Abfiltriren des Schwefelbleis, die Thiophensulfosäure, absolut frei von Benzolverbindungen, und diese giebt bei der trocknen Destillation das Thiophen, welches nach dem Waschen mit Kalilauge, Trocknen mit Chlorcalcium und einmaliger Rektification chemisch rein ist. Auch hier lässt sich übrigens die trockene Destillation der freien Thiophensulfosäure vermeiden, indem man, wie oben erörtert, das thiophensulfosaure Blei mit Salmiak destillirt. Man erhält so noch bequemer und rascher chemisch reines Thiophen.

Das Thiophen bildet ein farbloses, wasserhelles, äusserst leicht bewegliches Oel vom constanten Siedepunkte $84^{\circ} C.$ (corr.). Es mischt sich nicht mit Wasser. Sein specifisches Gewicht ist 1.062 bei $23^{\circ} C.$ (bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur). Seine Analyse ergab die Formel C_4H_4S .

	Gefunden	Bor. für C_4H_4S
C	57.07	57.14 pCt.
H	4.98	4.76 »
S	38.25	38.10 »

Die Bestimmung der Dampfdichte, bei 100° ausgeführt, ergab:

	Gefunden	Berechnet
Dampfdichte	2.99	2.91.

Das Verhalten des Thiophens gegen Schwefelsäure, welches äusserst charakteristisch ist, wurde oben beschrieben und kann, ebenso wie die Indopheninbildung beim Behandeln mit Isatin, zur Nachweisung und Erkennung desselben dienen. Das Thiophen besitzt nur einen schwachen, wenig charakteristischen Geruch. Es ist gegen Alkalien und selbst Alkalimetalle durchaus beständig. Bei stundenlangem Sieden über Natrium bleibt es unverändert. Salpetersäure oxydirt es mit grosser Heftigkeit. Mit Jodmethyl verbindet es sich nicht, Sulfine waren also daraus nicht zu erhalten.

Von den Derivaten des Thiophens, welche in meinem Laboratorium einer eingehenden Untersuchung unterworfen werden sollen, wurde, ausser dem oben beschriebenen Dibromderivat, bisher noch das

Monobromthiophen

rein erhalten. Es entsteht, in relativ kleiner Menge, neben höher gebromten Thiophenen bei der Darstellung des Dibromthiophens, und wird aus dem Vorlauf durch mehrmalige Rektifikation leicht rein erhalten. Seine Formel ist C_4H_3BrS .

	Gefunden		Berechnet für C_4H_3BrS
	I.	II.	
Br	48.98	49.04	49.08 pCt.

Seine Eigenschaften, zumal der Geruch, gleichen denen des Monobrombenzols. Es giebt die Indopheninreaktion, wenn auch in etwas anderer Weise als Thiophen und Dibromthiophen, da es, im Gegensatz zum letzteren, mit concentrirter Schwefelsäure Bromwasserstoff entwickelt. Sein Siedepunkt liegt bei 149° — 151° (uncorr.), sein specifisches Gewicht ist 1.652 bei 23° (bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur).

Jedes käufliche Benzol enthält eine Beimengung von Thiophen, und, soweit sich nach dem Augenschein urtheilen lässt, geben die verschiedenen, im Handel vorkommenden und als »Benzol purissimum crystallisatum« bezeichneten Produkte die Indopheninreaktion in gleicher Intensität, dürften also etwa gleich viel Thiophen enthalten.

Eine quantitative Bestimmung habe ich mit dem, in meinem Laboratorium stets zur Verwendung kommenden »reinsten Theerbenzol:

— es stammt aus der Fabrik von Courtois in Mühlhausen — vorgenommen. Dies Benzol enthält ca. 0.2 pCt. Schwefel, und demnach ungefähr 0.5 pCt. Thiophen.

Diese anscheinend kleine Menge, welche sich wohl annähernd in jedem reinen Benzol, das in den Laboratorien gebraucht wird, vorfindet, genügt, um dem Benzol die auffallendsten Eigenschaften zu verleihen. Ausser der Indopheninreaktion verursacht sie auch zahlreiche andere Erscheinungen, die meist als dem Benzol eigenthümlich angesehen wurden. So beschrieb Claisen ¹⁾ bekanntlich die Bildung schöner Farbstoffe beim Zusammenbringen von Benzol und Schwefelsäure mit Benzoylcyanid, Phenylglyoxylsäure und deren Derivaten. Auch diese schönen Reaktionen giebt reines Benzol durchaus nicht, sie kommen vielmehr dem Thiophen zu; denn inactives Benzol zeigt dieselben sofort in vollkommenster Weise, wenn man ihm eine kaum sichtbare Spur reinen Thiophens zusetzt.

Ferner theile ich auf Wunsch meines Freundes Prof. C. Liebermann eine interessante, von Diesem gemachte Beobachtung mit: Benzol aus Theer giebt mit salpetrigsäurehaltiger concentrirter Schwefelsäure eine schön violette Farbe, welche Benzol aus Benzoesäure nicht giebt. Auch hier haben wir es, wie ich mich überzeugt habe, mit einer Farbenreaktion des Thiophens zu thun. Dass auch die jüngst von Boesseneck (diese Berichte XVI, 640) und von Thompson (ibid. 1308) beschriebenen Farbenreaktionen, welche α -Naphthylameisensäure, $C_{10}H_7-CO-COOH$, sowie *m*-Azophenylglyoxylsäure mit Benzol geben, dem Thiophen zuzuschreiben sind, kann wohl kaum bezweifelt werden. Von den Laubenheimer'schen Phenanthrenchinonreaktionen darf indessen das gleiche wohl kaum angenommen werden, da dieselben sich ja bei den Homologen des Benzols zeigen, diese aber keine thiophenartigen Beimengungen enthalten ²⁾. Ich beabsichtige, die Laubenheimer'sche Reaction (diese Berichte VIII, 224) in Rücksicht auf die Frage zu prüfen.

Allgemein bekannt ist endlich, dass sogen. reinstes Theerbenzol concentrirte Schwefelsäure braun färbt, während wirklich reines Benzol dieselbe, wie Jedermann weiss, absolut ungefärbt löset. Dass diese Reaction ebenfalls von Thiophen veranlasst wird, wurde oben schon mitgetheilt. Jedenfalls wird es sich empfehlen, bei Laboratoriumsversuchen, wenigstens da, wo es sich um Farbenreaktionen handelt, in Zukunft nur mit Schwefelsäure gereinigtes Benzol zu verwenden,

¹⁾ Diese Berichte XII, 1505.

²⁾ Bekanntlich enthalten die käuflichen Toluole ebenfalls zuweilen räthselhafte Beimengungen, deren störender Einfluss sich bei der Fabrikation des Benzalchlorids geltend macht. Diese müssen aber, da sie die Indopheninreaktion nicht veranlassen, wohl ganz anderer Natur sein, als das Thiophen.

welches Schwefelsäure nicht bräunt und die Indopheninreaktion nicht giebt. Solches dürfte übrigens ohne Mühe durch die Fabrikanten von Resorcin zu erhalten sein, welche schon längst beobachtet haben, dass im Benzol ein Fremdkörper sein müsse, der sich durch Schwefelsäure entfernen lässt und den sie vor der Bereitung der Disulfosäure zu eliminieren für nöthig befunden haben.

Es wurde oben die Menge des Schwefels im reinsten Handelsbenzol zu ca. 0.2 pCt. angegeben. Es sei gestattet, über die Ausführung der betreffenden Analysen etwas Näheres mitzuthemen, da bei Bestimmung einer so kleinen Menge natürlich die üblichen analytischen Methoden ausgeschlossen waren.

50 g des Benzols wurden mit 200 g reiner rauchender Salpetersäure vorsichtig unter Eiskühlung gemischt und in einem Kolben, der an einen aufgerichteten Kühler angeschmolzen war, 6 Tage im Wasserbade erhitzt; es war dafür gesorgt, dass Staub nicht in den Apparat gelangen konnte. Dann wurde die Flüssigkeit in Wasser gegossen, das Nitrobenzol im Scheidetrichter unter mehrfachem Nachwaschen mit destillirtem Wasser entfernt, die Flüssigkeit noch einmal mit Aether geschüttelt und dann, stets unter sorgfältigem Nachspülen und Waschen (auch der Aetherschicht), in eine Schale gebracht. Darauf wurde zur Trockne verdampft und der geringe Rückstand (Schwefelsäure, eventuell neben etwas Sulfosäure) im Silbertiegel mit gewogenen Mengen Soda und Salpeter geschmolzen, endlich die Schwefelsäure in üblicher Weise als Baryumsulfat bestimmt. Da beim analytischen Arbeiten mit so grossen Massen Spuren von Schwefelsäure aus fremder Quelle nicht ganz auszuschliessen sind, so wurde ein Parallelversuch mit genau der gleichen Menge Salpetersäure, Soda, Salpeter u. s. w. in absolut der gleichen Art ausgeführt, bei dem nur der Zusatz von Benzol unterblieb. Die kleine Menge so gefundenen Schwefels wurde dann in Abzug gebracht.

Dass jedes käufliche Theerbenzol nachweisbare Mengen von Schwefel enthält, davon kann man sich übrigens sehr leicht überzeugen, indem man dasselbe mit Natrium glüht. Die in Wasser gelöste Masse, von der ausgeschiedenen Kohle abfiltrirt, giebt dann mit Nitroprussidnatrium eine intensive Schwefelreaktion. Benzol aus Benzoësäure giebt dieselbe natürlich nicht, ebenso wenig wie ein mit Schwefelsäure gereinigtes Theerbenzol, vorausgesetzt, dass das letztere nach der Behandlung mit Schwefelsäure noch mit Alkali gewaschen und dann destillirt wurde.

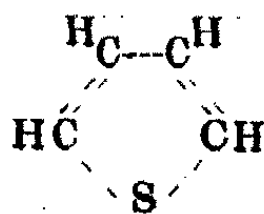
Das Theerbenzol des Handels wird bekanntlich bei der Reinigung in den Fabriken einer Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure unterworfen. Es drängten sich daher zwei auf das vorliegende Thema bezügliche Fragen auf:

Zunächst war an die Möglichkeit zu denken, dass die »Abfallsäure« der Theerdestillateure — die schwarze, übelriechende Säure, welche zur Reinigung des Rohbenzols gedient hat — ein geeignetes Material für die Gewinnung des Thiophens sei — und weiter musste man sich fragen, ob nicht ein Theerbenzol, bei dessen Herstellung jede Behandlung mit Schwefelsäure vermieden worden, bedeutend reicher an Thiophen sei, als das käufliche. Diese Fragen habe ich einer eingehenderen Prüfung unterworfen. Dies wurde mir durch das liebenswürdige Entgegenkommen des Hrn. Dr. C. Weyl, Inhabers der Theerdestillationen Lindenhof in Mannheim und in Hünningen, ermöglicht, welchem ich meinen herzlichsten Dank auch an dieser Stelle ausdrücken möchte. Hr. Dr. Weyl hatte die Güte, mir ein grösseres Quantum constant bei 78–80° siedenden Benzols aus Theer zu bereiten, welches nur durch Rektification gereinigt, niemals aber mit einer Säure in Berührung gebracht worden war. Dasselbe enthält begreiflicherweise, trotz seines annähernd constanten Siedepunktes, noch erhebliche Beimengungen, und reagirt stark auf concentrirte Schwefelsäure unter intensiver Färbung. Nach Versuchen, welche Hr. stud. L. Weitz in meinem Laboratorium angestellt hat und die Derselbe ausführlicher beschreiben wird, ist es indessen nicht reicher an Thiophen als das gewöhnliche Benzol. Dies ist übrigens erklärlich; denn ich habe gefunden, dass die »Abfallsäure«, welche in der Fabrik des Hrn. Dr. Weyl erhalten wird, kein Thiophen, bezw. keine Thiophensulfosäure enthält.

Hierbei ist nun freilich zu bedenken, dass das Thiophen durch die Schwefelsäure theilweise zerstört wird; allein es ist wohl anzunehmen, dass, wenn die technische Behandlung mit Schwefelsäure merkliche Mengen von Thiophen aus dem Rohbenzol entfernte, doch wenigstens eine gewisse Menge desselben als Sulfosäure wieder gefunden werden müsste.

Alles aus Theer durch blosse Destillation dargestellte Roh-Benzol — ich hatte Gelegenheit, in der Fabrik des Hrn. Dr. Weyl verschiedene Proben desselben zu untersuchen — enthält selbstverständlich, gerade wie das reinste Handels-Benzol, Thiophen, aber zur Nachweisung desselben bedarf es eines kleinen Kunstgriffs. In solchen Benzolen finden sich, wie schon erwähnt, Körper, die mit Schwefelsäure allein heftig reagiren (nicht Basen, da sie durch Salzsäure nicht entfernt werden) und welche die Indopheninreaktion völlig verdecken. Um daher ein solches Benzol auf seinen Thiophengehalt zu prüfen, muss man es zunächst kurze Zeit mit Schwefelsäure schütteln, die untere Schicht entfernen und erst dann die Indopheninprobe vornehmen. Ich erwähne dies, um zugleich zu betonen, dass das Thiophen im Theer selbst enthalten ist, und nicht erst bei der Verarbeitung desselben gebildet wird, was man

sich sogleich in Verbindungen vom doppelten Molekulargewicht verwandeln; dass die zweite, welche das Thiophen als Thioaldehyd erscheinen liesse, ausgeschlossen ist —, so wird man eine vorläufige Formulirung des Thiophens als



wenigstens für discutirbar und näherer Prüfung werth erachten.

Was nun die Analogie mit dem Furfuran, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$, anbelangt, so ist zunächst zu bedenken, dass dessen Constitution noch nicht sicher bekannt ist. Die eben vermuthungsweise ausgesprochene Ansicht über die Constitution des Thiophens lässt die Möglichkeit, dass dasselbe ein geschwefeltes Furfuran sei, zu. Sollte es gelingen, die Carbonsäure des Thiophens zu entschwefeln und so entweder Brenzschleimsäure oder eine ihr isomere Substanz zu erhalten, so wird dies vielleicht zu einer Entscheidung der Frage, ob ein Zusammenhang der Thiophen- und Furfurangruppe bestehe, führen.

Mit Bezug auf diese sei endlich noch der folgende Versuch erwähnt: löst man ein Stäubchen Brenzschleimsäure in sehr viel concentrirter Schwefelsäure und erhitzt die Lösung mit Isatin, so bildet sich ein tief violetter Farbstoff. Die Reaction erinnert lebhaft an die Indopheninbildung, und da bekanntlich Brenzschleimsäure durch Kohlensäureverlust in Furfuran übergeht, so erscheint es nicht unmöglich, dass der Farbstoff durch Einwirkung von Furfuran auf Isatin entsteht und ein schwefelfreies, Sauerstoff statt Schwefel enthaltendes Analogon des Indophenins ist.

Am Schlusse dieser Abhandlung sei mir gestattet, den HHrn. Dr. Emil J. Constan und Haus Kreis für die ausgezeichnete Hülfe, welche sie mir bei der Arbeit geleistet haben, herzlichst zu danken.

Zürich, 1. Juni 1883.

Nachschrift: Nach Beendigung der vorstehenden Abhandlung empfing ich die folgende briefliche Mittheilung von Hrn. Professor Baeyer mit dem Ersuchen, sie hier anzufügen:

»In Folge Ihrer Entdeckung, dass die Bildung des Indophenins auf der Vereinigung eines im Steinkohlentheerbenzol enthaltenen Körpers von der Formel $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ mit Isatin beruht, habe ich die Untersuchung des früher nur ganz flüchtig bearbeiteten Indophenins wieder

aufgenommen, und Hrn. Dr. Friedländer, von welchem die ersten Analysen des Indophenins herrühren, gebeten, diesen Farbstoff sowie die vom Monobrom- und Dibromisatin sich ableitenden Substitutionsprodukte desselben von neuem zu analysiren. Es hat sich dabei herausgestellt, dass die früheren analytischen Resultate nicht richtig waren, und dass dem Indophenin, in voller Uebereinstimmung mit Ihren Beobachtungen, eine Formel zukommt, welche sich aus je einem Molekül Isatin und Thiophen zusammensetzt. Leider stimmen indessen die erhaltenen Zahlen nicht ganz scharf mit der Berechnung überein und es wird deshalb nöthig sein, noch weitere Versuche anzustellen um das Indophenin im Zustande möglichster Reinheit zu erhalten.

Das beste Resultat hat noch das vom Monobromisatin sich ableitende Indophenin ergeben, welches zu der Formel:



führt. Es wurden z. B. bei der Analyse eines Präparates, welches mit Hilfe einer mit Eisessig verdünnten Schwefelsäure erhalten war, folgende Zahlen gefunden:

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	49.31	49.86	49.52 pCt.
H	2.05	2.39	2.39 »
Br	27.40	26.82	— »
S	10.96	11.45	11.52 »

Beim nicht gebromten Indophenin wurden immer circa 2 pCt. zu wenig Kohlenstoff und 1 pCt. Schwefel zu viel gefunden, und ebenso auch beim zweifach gebromten etwas zu wenig Kohlenstoff und zu viel Schwefel, so dass die Vermuthung nahe liegt, die Abweichung der analytischen Resultate müsse einer schwer zu entfernenden Verunreinigung durch ein Schwefelsäurederivat zugeschrieben werden.«

286. A. Ladenburg: Vorlesungsversuche.

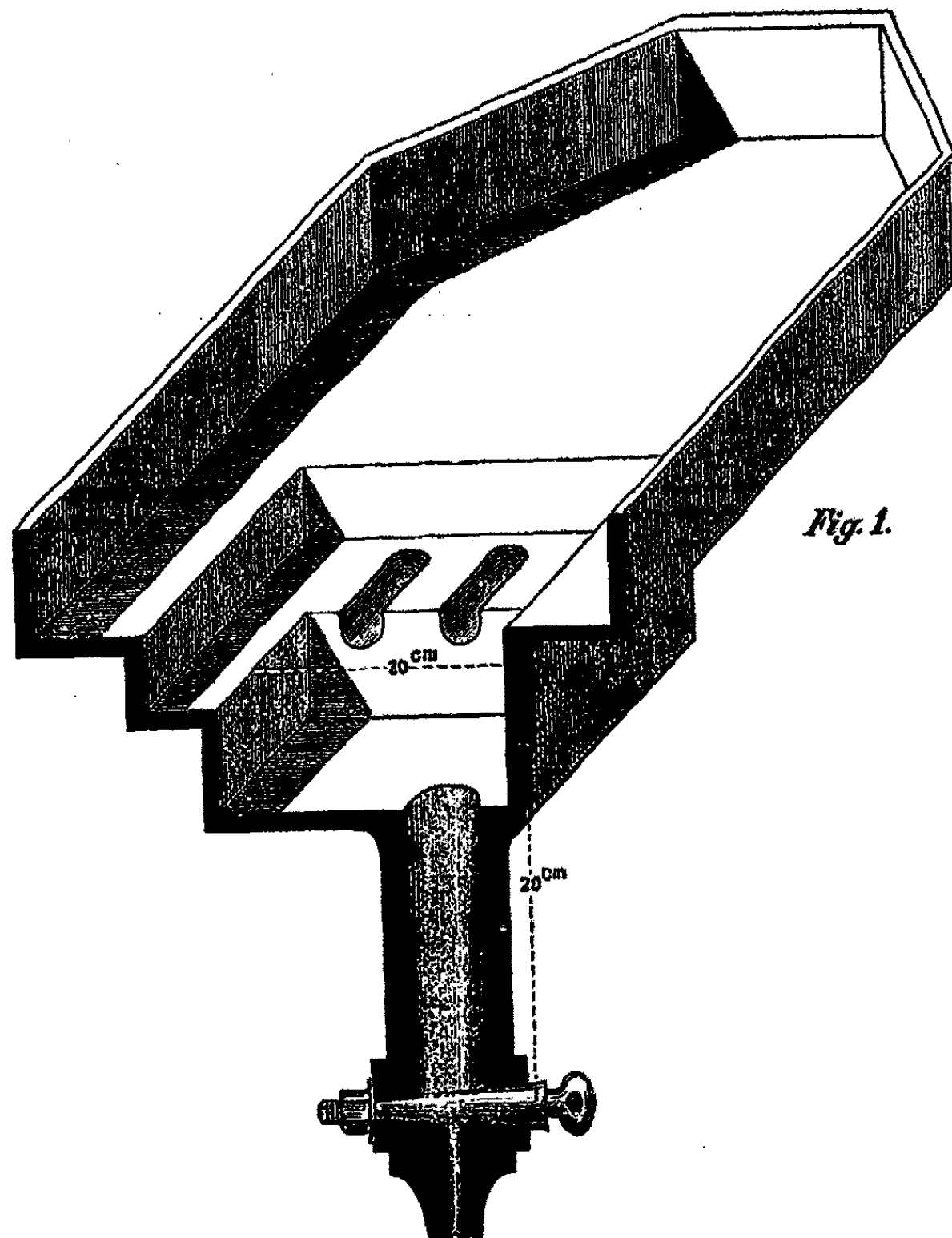
(Eingegangen am 12. Juni.)

1. Die Gasanalyse in der Vorlesung.

Schon mehrfach sind Vorschläge gemacht worden zur Ausführung von Gasanalysen in der Vorlesung, und jeder Lehrer kennt die schönen und eleganten, von A. W. Hofmann angegebenen Methoden.

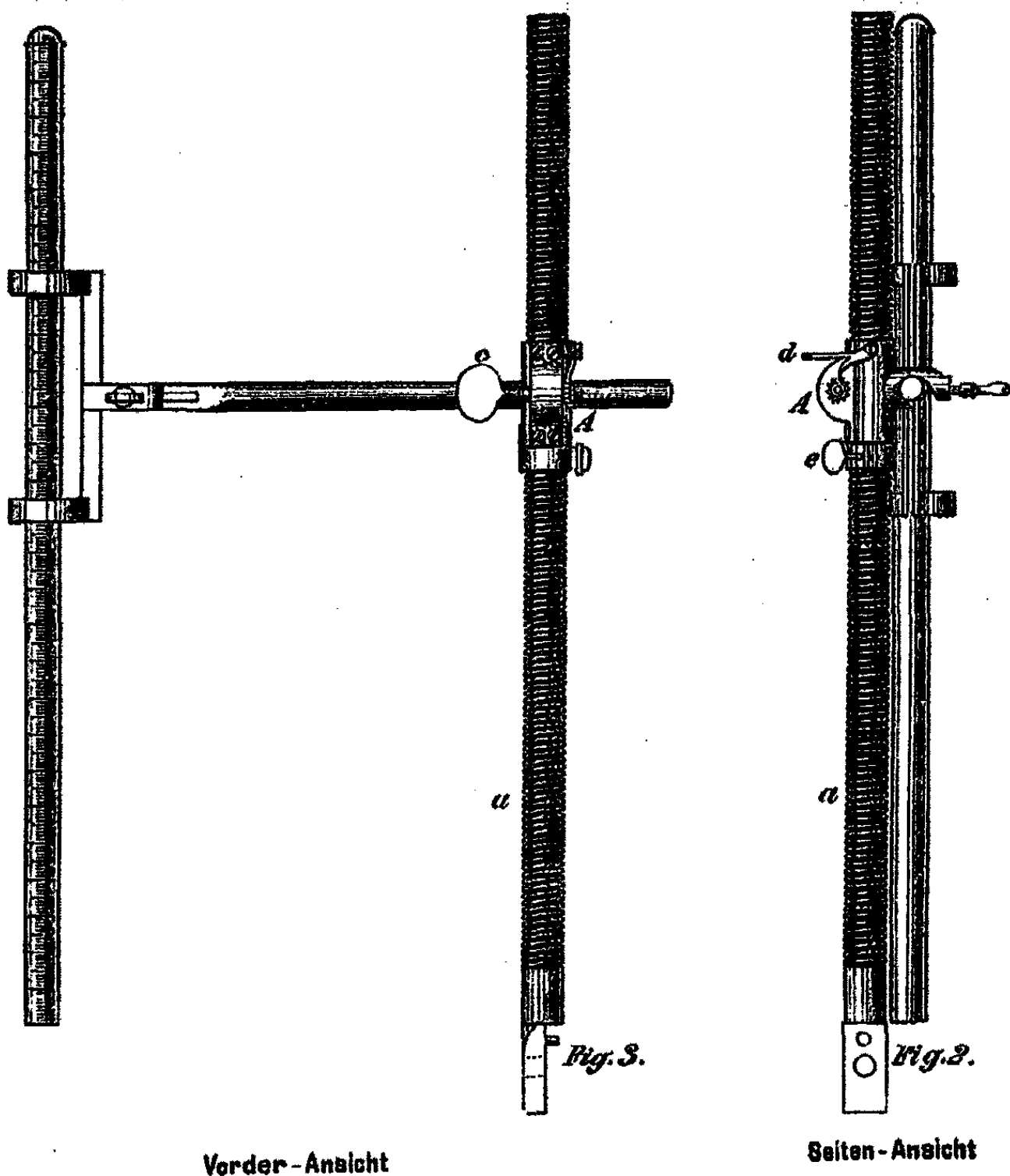
Seit längerer Zeit benutze ich übrigens daneben ein anderes Verfahren, welches mir insofern lehrreicher scheint, als die Ausführung desselben sich mehr den gebräuchlichen Methoden der exakten Gasanalyse, namentlich der klassischen Methode Bunsen's anschliesst.

Ich habe, wie dies wohl jetzt allgemein üblich ist, in dem Experimentirtisch eine Quecksilberwanne, von der die nebenstehende Skizze (Fig. 1) einen Durchschnitt zeigt. Wesentlich ist, dass dieselbe



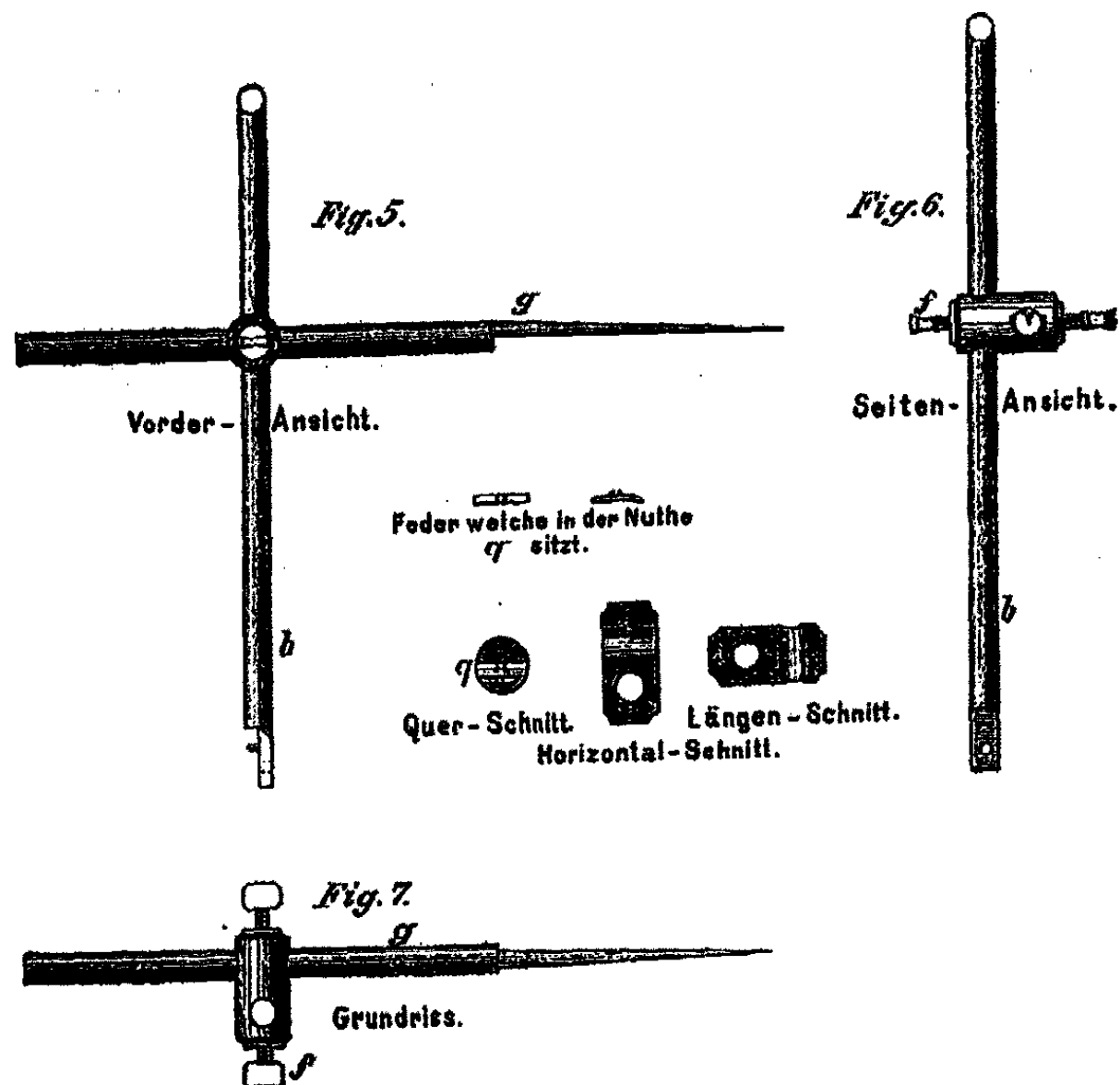
in ein Rohr mit Hahn endigt, welches nicht nur zur Entleerung des Quecksilbers sehr bequem ist, sondern auch zum Einsenken des Eudiometers benutzt wird. An den beiden Seitenwänden der Wanne befinden sich Oeffnungen und Zapfen, an welche die Stative *a* und *q* (Fig. 2—7) angeschraubt werden. Das Stativ *a* besitzt einen Schraubengang und dient zum Halten des Eudiometers. Der dazu nöthige Halter *A*, der aus der Zeichnung deutlich werden wird, ist so ein-

gerichtet, dass durch Drehung der Schraube *o* das Eudiometer gesenkt, durch Heben des Hebels *d* dasselbe gehoben werden kann, während



die Schraube *e* dazu dient, den Halter und folglich auch das Eudiometer vollständig fest zu stellen, wie es namentlich während der Explosionen nöthig ist.

An dem Stativ *b* (Fig. 5—7) ist ein Halter verschiebbar, der seinerseits zur Befestigung einer in eine Spitze endigenden Stange *g* dient. Diese ist vorn dreikantig und wird so eingeschraubt, dass sich



oben eine Ebene befindet. Diese Ebene muss genau horizontal stehen und kann nur horizontal hin- und hergeschoben werden, wenn die Schraube *f* festgestellt ist.

Das Eudiometer ist ein gewöhnliches calibrirtes und mit Platindrähten versehenes Rohr, welches sich von einem Bunsen'schen Eudiometer nur durch seine geringere Länge unterscheidet. Alle Ablesungen geschehen bei demselben Druck und nahezu derselben Temperatur, so dass keinerlei Rechnungen nöthig sind. Der Druck ist nicht der barometrische, sondern ein kleinerer, und zwar wird das Eudiometer stets so gestellt, dass das Quecksilber innen durch die Horizontalebene der Stange *g* begrenzt wird. Die Temperatur ist die Lufttemperatur des Auditoriums, welche das Gas wenige Minuten nach den Manipulationen ungefähr wieder annimmt. Vor jedem Versuch bringt man einen Tropfen Wasser in das Eudiometer, so dass

alle Ablesungen mit feuchtem Gas geschehen. Es sind dann auch keine Correktionen für Wasserdampfspannungen nöthig. Das Volum ergibt sich durch eine einzige, mit blossen Auge auszuführende, Ablesung entweder aus dem an dem Eudiometer angegebenen Theilstrich, oder besser aus einer Calibrirungstabelle.

Vor den Explosionen müssen die Gase stets durch Auf- und Abbewegen des Eudiometers gemischt werden, was am besten nach Lösung von dem Halter geschieht. Die Explosion selbst wird, wie bei Bunsen, so ausgeführt, dass man das Eudiometer auf eine mit Sublimatlösung befeuchtete Kautschukplatte feststellt. — Zur Absorption der Kohlensäure dient Kalilauge, welche durch eine Pipette eingeführt wird. Die Druck- und Spannungsdifferenzen, welche diese bewirkt, kommen bei den Ablesungen kaum in Betracht, können aber leicht mit in Rechnung gezogen werden.

Mit diesem Verfahren lassen sich in verhältnissmässig kurzer Zeit (10—20 Minuten) die Analysen von Luft, Grubengas, Aethylen, Kohlenoxydgas u. s. w. mit einer sehr befriedigenden Genauigkeit ausführen. Als Beleg lasse ich die Zahlen einer Analyse des Grubengases¹⁾ folgen, welche während einer Vorlesung von mir gewonnen wurden.

Volum des Gases	3.27
Nach Einführung von Sauerstoff	19.04
Nach der Explosion	12.55
Nach der Absorption der Kohlensäure	9.35.

Es beträgt also

die Volumabnahme bei der Explosion	6.49
» » » » Absorption	3.20.

Es ist demnach ein dem angewandten Volum nahe gleiches Volum (Fehler 2 pCt.) Kohlensäure entstanden, während durch die Explosion nahe das doppelte des ursprünglichen Volums (Fehler 1.8 pCt.) verschwunden ist. Daraus findet man ohne Weiteres, wenn die Volumzusammensetzung des Wassers und der Kohlensäure bereits demonstriert sind, die Formel CH_4 für das Grubengas.

2. Gewichtssynthese des Wassers.

Dieser wichtige Versuch wird wohl meist so ausgeführt, dass die Gewichtsabnahme einer gewogenen Menge Kupferoxyd bei der Reduktion im Wasserstoffstrom und die dadurch gebildete Wassermenge bestimmt werden (vergl. die Lehrbücher von Strecker-Wislicenus,

¹⁾ Die Darstellung von genügend reinem Grubengas geschieht nach Dumas aus krystallisirtem, essigsaurom Natron (vergl. Kolbe, 1. Auflage, 1, 274. Die 2. Auflage giebt diese Methode nicht mehr an, vergl. Meyer 1, 85).

S. 96, und Roscoe-Schorlemmer, S. 177). Der Versuch wird aber viel entscheidender und lehrreicher, wenn gleichzeitig auch das Gewicht des verbrauchten Wasserstoffs bestimmt wird.

Zu diesem Zweck werden auf einer guten Decimalwaage, die für 1 g einen deutlichen Ausschlag giebt, 2 Glasgasometer tarirt, von denen der eine mit reinem Wasserstoff, der andere mit Wasser gefüllt ist, während die für den Zufluss des Wassers bestimmten oberen Theile in beiden Gasometern leer sind. Der Wasserstoffgasometer wird mit einem Trockenapparat und dieser mit der das Kupferoxyd enthaltenden Röhre verbunden. Andererseits ist das zur Wasserabsorption bestimmte Chlorcalciumrohr mit einem zweiten ebensolchen verbunden und dieses letztere wird mit dem zweiten Gasometer in luftdichte Verbindung gesetzt. — Sind die Röhre mit Kupferoxyd, das erste Chlorcalciumrohr und die Gasometer gewogen, so giesst man Wasser in den oberen Theil des Wasserstoffgasometers und lässt aus diesem Wasserstoff ausströmen, indem man aus dem zweiten Gasometer Wasser ausfliessen lässt. Sind die Apparate vollständig mit Wasserstoff gefüllt, so wird das Kupferoxyd erhitzt und durch den Wasserstoff reducirt. Nach 10 bis 15 Minuten ist genügend Wasser entstanden und man lässt nun das Kupferoxyd im Wasserstoffstrom erkalten. Es werden dann die Verbindungen gelöst, die Gase in beiden Gasometern auf atmosphärischen Druck gebracht (was auch vor der ersten Wägung für den Wasserstoff geschehen musste), das Wasser aus den oberen Theilen der Gasometer vollständig entfernt und dann die Gasometer wieder gewogen. Die Zunahme rührt von einer Wassermenge her, deren Volum gleich dem Volum des verbrauchten Wasserstoffs ist. Wird dieses Volum mit dem specifischen Gewicht des Wasserstoffs (für die herrschende Temperatur umgerechnet) multiplicirt, so findet man das Gewicht des im gebildeten Wasser enthaltenen Wasserstoffs, während die Gewichte des Sauerstoffs und des Wassers wie gewöhnlich bestimmt werden.

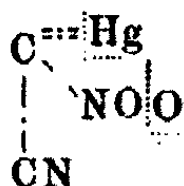
Der ganze Versuch dauert etwa 40 Minuten. Man kann ihn wesentlich abkürzen, wenn man vor der Vorlesung aus einer anderen Wasserstoffquelle die Apparate mit diesem Gase füllt. Die Kupferoxyd- und Chlorcalciumröhre werden dann verschlossen gewogen und der Versuch kann sofort beginnen.

Meinen Assistenten Dr. Wundt und Dr. Pape, die mich bei der Ausarbeitung dieser Versuche durch Eifer und Geschicklichkeit wesentlich unterstützten, spreche ich freundlichen Dank aus.

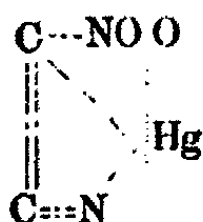
287. A. Steiner: Ueber die Umwandlung der Fulminate in Hydroxylamin.

Im Folgenden sei es mir gestattet, eine Beobachtung mitzutheilen, die ich schon vor einiger Zeit gemacht, bis jetzt aber noch nicht weiter verfolgt habe. Eigentlich wusste ich genannte, die Knallsäure betreffende Beobachtung nicht recht zu deuten, und mit den bis jetzt über die chemischen Eigenschaften dieser Säure gemachten Erfahrungen in Einklang zu bringen. Erst jüngst führten mich die von V. Meyer und seinen Schülern durchgeführten, höchst interessanten Untersuchungen über die Nitroso- und Isonitrosoverbindungen, wie ich glaube, auf die rechte Fährte.

Bekanntlich wurde die Knallsäure seit den Untersuchungen Kekule's¹⁾, dem es gelang das Quecksilberfulminat durch Chlor in Chlorpikrin und Chlorcyan zu spalten, mit Hülfe des Broms aber daraus ein Dibromnitroacetonitril zu erhalten, als Nitroverbindung betrachtet. Die Erklärung des so überaus leicht vor sich gehenden Zerfalles des Knallsäuremoleküles in Cyansäure und Cyan²⁾, bei der Gegenwart von Ammoniak oder Ammoniakderivaten in Harnstoff und Guanidin respective deren Abkömmlinge³⁾, war in Folge dieser Ansicht nicht leicht; vielmehr musste man — da beim Zerfalle der Fulminate, das Metalle immer als Oxyd auftritt, — an eine Reduction der Nitrogruppe durch das Metall denken, um so die Bildung eines Cyansäurerestes nach dem Schema



oder, da nach den Untersuchungen V. Meyers bekannt ist, dass die Nitrogruppe nur ein Atom Wasserstoff desselben Kohlenstoffatoms durch Metalle vertretbar macht, nach dem Schema



zu ermöglichen.

Ich entschloss mich nun, da beide Erklärungsweisen mehr oder weniger gezwungen sind, ältere Versuche über Knallsäure zu prüfen.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. CI, 200.

²⁾ Schickhoff, Annal. LXLVII, 53 und LXLV, 282.

³⁾ Diese Berichte VIII, 518.

umsomehr, da ich, entgegen der Beobachtung Fehling's¹⁾ fand, dass etwas concentrirtere Säuren Quecksilberfulminat in Blausäure und Cyansäure zu zerlegen nicht im Stande sind, ja dass selbst Spuren von Blausäure nicht nachgewiesen werden können. Ich nahm sofort die Untersuchung in genannter Richtung vor.

Uebergiesst man das Fulminat mit concentrirter Salzsäure, so tritt unter starker Erwärmung sofort Lösung ein, und war die Salzsäure in nicht zu grosser Menge vorhanden, so findet man in der Lösung nach 1—2 Tagen grosse Krystallblätter ausgeschieden. Zweckmässiger ist's, man trägt das feuchte Fulminat in kleineren Portionen unter Kühlung in concentrirte Salzsäure ein, verdampft, löst in Wasser, behandelt die Lösung mit Schwefelwasserstoff, und verdampft schliesslich die vom Quecksilber befreite Lösung zur Krystallisation. Die erhaltene Krystallmasse ist ganz reines salzsaures Hydroxylamin. Es findet sich keine Spur eines Nebenproductes, insbesondere ist es mir bis jetzt räthselhaft geblieben, in welcher Form der Kohlenstoff der Knallsäure abgeschieden wird, da keine Spur eines kohlenstoffhaltigen Körpers erhalten werden konnte.

Die Ueberführung des Quecksilberfulminates im Hydroxylamin ist so glatt, die Ausbeute so gut, und die Arbeit so schnell, dass man auf diese Art in wenigen Stunden, ohne langwierige Reinigungsmethoden ansehnlich Mengen des reinsten salzsauren Hydroxylamins erhalten kann. Ich würde diese Methode zur Darstellung — wenigstens zur schnellen Darstellung — von Hydroxylamin vorschlagen.

Die Analyse beweist, dass das Salz sofort rein ist. Ich erhielt 51.2 pCt. Chlor anstatt 51.07 pCt. Es schmilzt bei 151° unter Zersetzung, und reducirt alkalische Kupferlösung sofort.

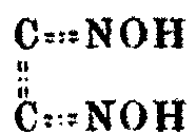
Bei genauerer Prüfung der ursprünglichen salzsauren Fulminatlösung fand ich, dass ein Theil des salzsauren Hydroxylamins in freiem Zustande, ein anderer als Quecksilberchloriddoppelsalz vorhanden ist, worüber später näher berichtet werden soll. Nun haben V. Meyer und seine Schüler bezüglich der Nitroso- und Isonitrosoverbindungen nachgewiesen²⁾, dass alle die Gruppe $C = NOH$ enthaltenden, also als Isonitrosoverbindungen erkannten Körper unter dem Einflusse von concentrirter Salzsäure Hydroxylamin abspalten; dass ferner der Wasserstoff dieser Gruppe durch Alkoholradicale, und auch durch Metalle vertretbar ist, dass schliesslich diese Verbindungen wie z. B. die Isonitrosomalonsäure bei ihrem Zerfallen Blausäure entwickeln, und wie die Violursäure selbst Oxydationsprocessen widerstehen können.

Die Umsetzung des Quecksilberfulminates mit concentrirter Salzsäure in Hydroxylamin ohne sonstige Nebenproducte zeigt nun voll-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. XXVII, 30.

²⁾ Diese Berichte XVI, 170, 608, 1133.

ständig das Verhalten eines Isonitrosokörpers, und es ist die Wahrscheinlichkeit näher gerückt, dass das Quecksilberfulminat gar kein Nitro-, sondern ein Isonitrosokörper ist. Im letzteren Falle müsste dann die Knallsäure die einfachste existirende Isonitrosoverbindung sein:



Die quantitative Bestimmung der Menge des aus ihr zu erhaltenden Hydroxylamins, sowie die Ersetzung des Metalls in den Fulminaten durch Alkoholradicale werden darüber hoffentlich Aufschluss geben.

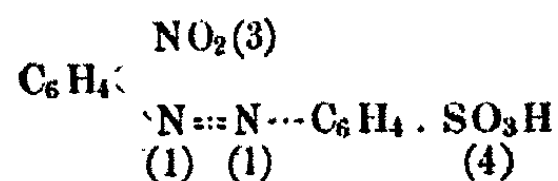
Leutschau, Ober-Ungarn, 26. Mai 1883.

288. J. V. Janovsky: Beiträge zur Kenntniss der Dichlor-substitutionsprodukte der Azobenzolparasulfosäure.

[Laboratorium der Staatsgewerbeschule zu Reichenberg.]

(Eingegangen am 15. Juni.)

Beim Nitriren der Azobenzolparasulfosäure erhält man zwei Säuren, von denen ich eine als Metanitrosäure¹⁾ von der Formel



bestimmte.

Dieselbe ist leichter löslich in Wasser als diejenige Säure, welche in obiger Abhandlung unter dem Namen einer schwer löslichen α -Nitrosäure angeführt ist. Letztere Säure, welche von mir ebenfalls beschrieben wurde²⁾, entsteht vorwiegend, wenn geringere Mengen von Salpetersäure angewendet werden (auf 1 Theil Azobenzolparasulfosäure 5—6 Theile Salpetersäure von ca. 1.40), und wenn die Temperatur 100° C. nicht übersteigt; dadurch kann die Ausbeute bis über 70 pCt. erhöht werden. Es scheint, dass bei längerer Einwirkung und bei höherer Temperatur diese Säure sich in Metasäure umlagert.

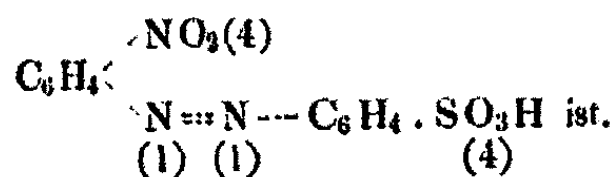
Die schwer lösliche Nitroazobenzol-*p*-sulfosäure krystallisirt in schönen Nadeln, die feuerfarbig sind, einen Brillantglanz besitzen und lebhaft das Licht polarisiren. Aus verdünnter Salpetersäure krystallisirt sie beim Erkalten in rhombischen Tafeln, die unter 50 facher Vergrößerung der Sulfanilsäure in der Form gleichen, jedoch röthlich

¹⁾ Diese Berichte XV, 2575.

²⁾ Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. Wien. Jahrg. 1883. p. 714.

gelb gefärbt sind. Die wässrige Lösung der Säure gelatinirt, wenn sie (ca. zu 30 pCt. warm gesättigt) erkaltet.

Bei völligem Abbau liefert dieselbe, und zwar mit Zinn und Salzsäure behandelt, bis eine völlige Entfärbung der Lösung stattgefunden hat, Sulfanilsäure (1.4) und Paraphenyldiamin (1.4). Der Abbau wurde so bewirkt, dass die Nitrosäure mit der theoretischen Zinn- und Salzsäuremenge am Wasserbade erhitzt wurde; nach dem Eindampfen unter Zusatz von etwas Salzsäure wurde der Rückstand in Alkohol von ca. 94 pCt. gelöst, die zurückbleibende Sulfanilsäure umkrystallisirt. Das Phenylendiaminhydrochlorat wurde nochmals krystallisirt, — es gab mit Kaliumchromat wie auch Ferrichlorid die charakteristische tiefblaue Färbung, mit Kaliumchromat und Schwefelsäure Chinon — da aber möglicherweise Sulfanilsäure zugegen sein konnte, so wurde eine Partie mit Kaliumcarbonat destillirt, wobei das Diamin ganz rein erhalten wurde; der Schmelzpunkt desselben war zwischen 139—140° C., so dass die Formel der Säure bezüglich der Stellung zweifellos



Die Analyse ergab 15.3 pCt. Wasser, was auf 3 Moleküle Krystallwasser deutet. — Der Schwefelgehalt ist 10.34 statt 10.424, der Stickstoffgehalt = 14.210 statt 14.007.

Die Salze der Säure krystallisiren alle gut.

Das Kaliumsalz krystallisirt in orangerothern, rhombischen Tafeln; die Löslichkeit ist bei 17° C. — in 100 cem Wasser — 0.161 g, selbst verdünnte Lösungen der Säure werden mit Kaliumhydroxyd oder -Carbonat gefällt; diese Fällung zeigt unter dem Mikroskope scharf begrenzte rhombische Tafeln; das Salz krystallisirt ohne Wasser, die Formel ist $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{NO}_2 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{SO}_3\text{Ka}$. Die Analyse ergab Ka = 11.224 statt 11.305.

Das Natriumsalz von der Formel $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{NO}_2 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{SO}_3\text{Na} + 2 \text{aq}$. krystallisirt in monoklinen Tafeln oder monoklinen Nadeln (aus heisser Lösung), ist schwer löslich und kann ebenso wie das Kaliumsalz aus verdünnten Lösungen der Säure gefällt werden.

Das Baryumsalz $(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{NO}_2 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{SO}_3)_2\text{Ba}$ krystallisirt in blaugelben, mikroskopischen Schuppen und ist in Wasser sehr schwer löslich.

Durch reservirten Abbau der Nitrogruppe erhält man verschiedene Produkte, je nachdem man mit Zinnchlorür oder aber mit Ammoniumhydrosulfid abgebaut hat. Setzt man auch nur die theoretische Menge von Zinnchlorür zu, so färbt sich die Säure dunkler und beim Erwärmen scheidet sich ein gelber Niederschlag aus, der

nicht mehr verschwindet¹⁾. Ich hielt denselben für eine Amidosulfosäure, bemerkte jedoch in der Abhandlung (Jbr. 1883, Sitzungsber. der Wiener k. Akademie, Jhrg. 1883, p. 714), dass diese Säure eventuell eine Hydrazoverbindung sein könnte, da die Analyse hier gar nicht maassgebend ist.

Die Stickstoffmengen einer Hydrasoamidosaure sind theoretisch berechnet = 15.05, die der Amidosäure 15.16, ich fand bei mehreren Analysen 15.40, 15.33, in dem Falle kann nur das Verhalten einen Aufschluss geben.

Die durch Zinn und Salzsäure, oder besser durch Zinnchlorür erhaltene Säure, welche der Formel $C_{12}H_8 \cdot NH_2 \text{---} N_2 \text{---} SO_3H$ oder $C_{12}H_8NH_2 \cdot N_2H_2 \text{---} SO_3H$ entsprechen kann, ist in Wasser ungemein schwer löslich, in 100 Theilen bei 97° C. = 0.390 g, sie krystallisirt mikroskopisch in Zwillingen des rhombischen Systems; ihr Kaliumsalz ist goldglänzend und krystallisirt in schön ausgebildeten Krystallen, die in kaltem Wasser schwer löslich sind. Das Natrium- salz ist leicht löslich, mit concentrirter Kalilauge entwickelt die Säure Ammoniak. Das Barytsalz ist höchst charakteristisch bronzefarbig, krystallisirt in flachen, rhombischen Prismen mit 4 Mol. Krystallwasser — auch diese Säure liefert bei völligem Abbau Paraphenyldiamin und Sulfanilsäure — die Lösungen sind ganz blass gefärbt, was ohnedies nicht auf eine Amidoazobenzolsulfosäure deutet. Ich behalte mir vor, gelegentlich die genaueren Studien über diesen interessanten Körper zu veröffentlichen, beschrieben ist dieselbe in den Bericht der kaiserl. Akademie zu Wien, Jhbr. 1883.

Durch reservirten Abbau der Nitrogruppe mit Ammoniumhydro- sulfid in alkoholischer Lösung erhält man aber eine Säure, welche allen Reaktionen nach eine Amidoazobenzolparasulfosäure ist. Der Abbau muss rechtzeitig unterbrochen werden, da sonst die oben angeführte gelbe Verbindung entsteht. Fällt man die ammoniakalische Lösung mit Salzsäure, so färbt sich dieselbe zinnoberroth, und es scheidet sich ein perlmutterglänzender Niederschlag aus, der nach dem Waschen am Filter lachsfarbig wird. Dieser Niederschlag ist die Amidosäure, was auch durch die Analyse (N = 15.44, S = 11.53) bestätigt wurde. Aber auch die Reaktionen lassen diese Säure als Amidosäure erkennen; sie liefert gelbe Salze, deren Lösungen stark gelb gefärbt sind, die sich auch mit Säuren röthlich färben ähnlich dem Echtgelb, wenngleich nicht so intensiv, und es kann auch die Amidogruppe in eine Diazogruppe nach der Griess'schen Reaktion verwandelt werden.

¹⁾ Die Mutterlauge enthält dann immer Spuren von Sulfanilsäure, was auf eine tiefer gehende Zersetzung deutet.

Auch diese Säure ist in Wasser schwer löslich. 100 ccm Wasser von 22° C. lösen = 0.0168 g.

Aus heissem Wasser krystallisirt sie in lachsfarbigen Blättern, die beim Trocknen das Aussehen von Benzidin bekommen und nachdunkeln.

Das Kaliumsalz krystallisirt in goldgelben, rhombischen Blättern, die in Wasser ziemlich leicht löslich sind. Die Formel desselben ist $C_{12}H_8NH_2 \cdot N_2SO_3 K_2 + aq.$ Die Analyse ergab $K_2 = 12.29$ statt 12.38 $aq. = 5.07.$

Das Natriumsalz krystallisirt in Nadeln mit unausgebildeten Endflächen und ist in Wasser leicht löslich.

Das Baryumsalz $[C_{12}H_8(NH_2) \cdot N_2 \cdot (SO_3)_2 Ba + 6 aq.$ ist höchst charakteristisch: es krystallisirt in prächtigen, brillantglänzenden Nadeln, etwa wie chlorbromsaures Kalium, deren Baryumgehalt ich auf = 19.77 bestimmte statt = 19.82, der Wassergehalt ist 13.92 statt 13.50. Die Löslichkeit desselben in 100 ccm $aq.$ bei 24° C. = 0.064 g.

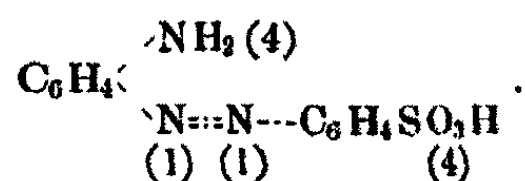
Das Calciumsalz krystallisirt in schönen, gelben, perlmutterglänzenden Blättern, die leicht verwittern, von der Formel $(C_{12}H_8 \cdot NH_2 N_2 SO_3)_2 Ca + 4 aq.$ Die Analyse ergab $Ca = 6.62$ statt 6.75, Wasser 10.59 statt 10.84. Die Löslichkeit des Salzes ist in 100 ccm Wasser von 18.5° C. = 0.258 g.

Das Ammonsalz krystallisirt in büschelförmigen Nadeln.

Das Strontiumsalz in langen, biegsamen Nadeln, die flach sind und leichter löslich als das Barytsalz.

Das Bleisalz krystallisirt in monoklinen Blättchen, die orange gefärbt sind und deren Formel $(C_{12}H_8NH_2 \cdot N_2SO_3)_2 Pb$ ist. Die Löslichkeit des Bleisalzes bestimmte ich zu 0.0642 g in 100 ccm Wasser bei 18.5° C., die Menge $Pb = 27.41$ g.

Bei völligem Abbau dieser substituirten Nitrosäure resultirt ebenfalls Sulfanilsäure und Paraphenylendiamin. Der Abbau wurde so wie bei der Nitrosäure vorgenommen, um sicher zu sein, dass während der Amidirung keine Umlagerung stattgefunden hätte. Das ganze Verhalten, wie die sorgfältigsten Analysen der Salze, welche vielfach wiederholt wurden, wie auch die synthetischen Versuche, welche fast quantitative Ausbeuten liefern, führen zur Formel der wasserfreien Säure:



Diese Formel ist aber identisch mit der angenommenen Formel der aus Sulfanilsäure mittelst Diazotirung und nachheriger Condensation mit Anilin erzeugten Echtgelbsulfosäure. Da aber weder die

Säure noch die Salze derselben gleiche Eigenschaften mit denen meiner Säure besitzen — da die Krystallform der Barytsalze, namentlich aber der Calciumsalze und Kalisalze, wie auch die Löslichkeit wesentlich verschieden ist, so muss angenommen werden, dass die aus der direkt substituirten Azobenzolparasulfosäure erhaltene Amidosäure mit der durch Diazotirung und resp. Umlagerung erzeugten nicht identisch ist. Die Untersuchung über diesen Gegenstand gedenke ich zu verfolgen und behalte mir vor, später darüber ausführlicher zu berichten. Nach der Genesis der Verbindungen ist aber für die Azoamidosulfosäure die oben angeführte Formel sehr wahrscheinlich, wenigstens so lange, als die Formel $C_6H_5N::NC_6H_5$ für das Azobenzol gilt.

n
nn
In
n
n

Referate.

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Einige kleine Aenderungen am Pyknometer von Georg W. A. Kahlbaum (*Pogg. Ann.* N. F. 19, 378—384). Verfasser beschreibt 1) eine Vorrichtung, welche gestattet, das Pyknometer auszupumpen und das luftleere mit zu verdrängenden Flüssigkeit zu füllen; 2) eine Abänderung am Flaschenpyknometer, durch welche der Fehler vermieden wird, welcher durch Verdunstung an der Schliffstelle des eingetauchten Thermometers eintritt; 3) ein Pyknometer von sehr kleinem Volumen, mit welchem das spezifische Gewicht flüssiger Körper an sehr geringen Mengen Substanz mit zufriedenstellender Genauigkeit gemessen werden kann. Mit dem letzteren Apparate wurde das spezifische Gewicht des Zimmtsäure-Glycerinester = 1.2708, bzw. 1.2704 und dasjenige des Zimmtsäurepropylesters = 1.0465 ermittelt. Zu klarem Verständniss der Modifikationen muss auf die Zeichnungen des Originale verwiesen werden.

Schertel.

Methode zur Anstellung von Versuchen in zugeschmolzenen Röhren im Kleinen von E. Drechsel (*Journ. pr. Chem.* N. F. 27, 422). Das 3—4 mm weite, 5—6 cm lange, zu einer langen Spitze ausgezogene, aus gewöhnlicher Gasleitungsröhre gefertigte Röhrechen wird durch einen schlecht schliessenden Kork in einem Probirrohr festgehalten, in welchem die je nach der gewünschten Temperatur zu wählende Flüssigkeit zum Sieden erhitzt wird. Der Apparat ist vollkommen durchsichtig und hinter einer Glasscheibe stehend für den Beobachter ungefährlich.

Schotten.

Als eine specielle Form von Gasometern beschreibt L. G. de Saint-Martin (*Bull. Soc. Chim.* 89, 377—384) ein Glockengasometer, dessen Glocke sich in einer Sperrflüssigkeit (Wasser oder besser Chlorcalciumlösung) bewegt, welche einen Raum von Gestalt eines Hohlzylinders einnimmt. Bezüglich der mechanischen Details sei auf die Zeichnungen der Originale verwiesen.

Gabriel.

Ueber eine thermochemische Methode in wässriger Lösung mit freiem Sauerstoff zu oxydiren von E. Mulder (*Rec. Trav. chim.* II, 44—45). Arsenige Säure in wässriger Lösung geht beim Schütteln mit Platinschwarz in Arsensäure über; diese Reaktion soll thermochemisch verwerthet werden zur direkten Bestimmung der Constante des Ausdruckes $\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ag} \cdot \text{O} \cdot \text{O}$.
Gabriel.

Ueber den kritischen Punkt der verflüssigbaren Gase von J. Jamin (*Compt. rend.* 96, 1448). Verfasser betrachtet den absoluten Siedepunkt eines Gases nicht, wie es gewöhnlich geschieht, als den Temperaturpunkt, bei welchem eine Flüssigkeit unabhängig von dem auf ihr lastenden Druck vollständig in Gas sich verwandelt, sondern als den Punkt, bei welchem das Volumengewicht einer Flüssigkeit gleich wird dem specifischen Gewicht des auf ihr befindlichen comprimierten Gases. Darum verschwindet der Meniscus bei dieser Temperatur und es bildet sich in den Röhren Nebel, weil die Flüssigkeitströpfchen in dem Gase umherschweben. Wenn man daher ein Gas in einem geschlossenen Raum zusammenpresst, so wird die Spannung des Gases bis zu einem Maximum zunehmen und dann das Gas sich verflüssigen, das ist der Kochpunkt des Gases unter dem betreffenden Druck. Dieser Druck nimmt schnell zu mit steigender Temperatur, ohne jegliche obere Grenze, aber bei niederen Temperaturen ist die Dichtigkeit des gesättigten Dampfes geringer als die der entstandenen Flüssigkeit, bei höherer Temperatur wird bei irgend einem Punkt die Dichtigkeit beider gleich, das ist der kritische Punkt. Oberhalb des kritischen Punktes geht die Verdampfung der Flüssigkeit ohne Wärmeabsorption vor sich, weil keine Ausdehnung bei der Vergasung eintritt. — Als Beweis für seine Ansicht führt Verfasser das Experiment von Cailletet an, der ein Gemenge von einem Theile Kohlensäure und 5 Theilen Luft in seinem Apparate bis zur Verflüssigung der ersteren zusammenpresste und dann, ohne die Temperatur zu verändern, den Druck auf 150—200 Atmosphären vermehrte. Die Flüssigkeit verschwand nun vollständig. Ferner hat Cailletet auf Veranlassung des Verfassers den Versuch mit einem Gemenge von Kohlensäure und Luft einerseits, und Kohlensäure und Wasserstoff andererseits wiederholt und bei verschiedenen Temperaturen den Druck bestimmt, bei welchem die Flüssigkeit verschwand. Es musste der Druck in der zweiten Versuchsreihe grösser sein. Der Druck, welcher zum Verschwindenlassen der verflüssigten Kohlensäure nothwendig war, betrug für das mit Luft gemischte Gas bei 15°—135 Atmosphären, bei 16°—130, 17°—125, 18°—120, 19°—114, 20°—108, 21°—102, 22°—96, 23°—90, 24°—85, 25°—79 Atmosphären. Für die mit Wasserstoff gemischte Säure war für dieselben Temperaturen folgender Druck erforderlich: 15°—245, 16°—236, 17°—227, 18°—218, 19°—208, 20°—199, 21°—190, 22°—181, 23°—172, 24°—163, 25°—153

Atmosphären. Allein nach dieser Annahme müsste bei noch grösserem Druck oder höherer Temperatur wieder Flüssigkeit im oberen Theil der Röhre erscheinen, wenn das Volumgewicht des Gases grösser wird als das der Flüssigkeit. Nach dieser Richtung hin unternommene Versuche haben ein negatives Resultat ergeben.

Plüner.

Die Fluorescenz der Jodlösungen von E. Lommel (*Pogg. Ann. N. F.* 19, 356—358). Lässt man durch ein mit nicht zu dichtem Joddampfe gefülltes Glaskölbchen das durch eine Linse concentrirte Sonnenlicht fallen, so tritt ein orange-gelber Strahlenkegel hervor. Dieser erscheint besonders auffällig, wenn das erregende Licht vorher durch grünes Glas gegangen ist. Am wirksamsten erweisen sich die grünen Strahlen beiderseits der Linie *E*, weniger die gelben und blaugrünen, völlig unwirksam die rothen, blauen, violetten und ultravioletten Strahlen. Die letzteren werden, wie durch besonderen Versuch constatirt wurde, vom Joddampfe nicht merklich absorbirt. Das Spektrum des Fluorescenzlichtes zeigt sich aus Roth, Orange, Gelb und Grün zusammengesetzt und erscheint continuirlich ohne hellere und dunklere Streifen. Der Joddampf ist bis jetzt das einzige der Fluorescenz fähige Gas; weder Untersalpetersäure noch Chlor, noch die Dämpfe von Brom und Schwefel lassen diese Erscheinung beobachten.

Schortel.

Schwefelkohlenstoffhydrat von F. P. Venable (*Americ. Chem. Journ.* 5, 15—19). Wartha hat in *diesen Berichten* III, 80 und IV, 180 die blumenkohlartigen Bildungen bei Verdunstung von Schwefelkohlenstoff als starres wasserfreies Kohlendisulfid erklärt, was von Ballo (*diese Berichte* IV, 118, 160, 294) bestritten wurde. Nach Versuchen des Verfassers kann in einer mit Schwefelsäure getrockneten Luft die Bildung des betreffenden Körpers nicht stattfinden, sondern nur in einer Atmosphäre, welche mit Wasserdampf noch nicht völlig gesättigt ist. Eine bestimmte Bildungs- und Zersetzungstemperatur (Wartha giebt -12° C. an) lässt sich nicht beobachten.

Schortel.

Ueber Phosphoresquisulfid von Isambert (*Compt. rend.* 96, 1499). Die von Lecoigne aus rothem Phosphor und Schwefel hergestellte Verbindung P_4S_3 hat Verfasser auch aus weissem Phosphor zu gewinnen vermocht, indem er die Heftigkeit der Reaction durch Zusatz von Sand zur Reaktionsmasse mit Erfolg zu mässigen suchte. Man schmilzt in einer mit Kohlensäure gefüllten Retorte Phosphor und Schwefel in berechneter Menge im Wasserbad zusammen, setzt unter Umschütteln das doppelte Gewicht Sand zu und erhitzt dann auf freiem Feuer bis zum Eintreten der Reaction. Darauf wird die Verbindung abdestillirt. Sie ist eine gelbe krystallinische Masse, die bei 100° sich entzündet und langsam brennt, bei 167° schmilzt, bei ca. 380° siedet und das specifische Gewicht 2.0 bei 11° besitzt. Eine

Dampfdichtebestimmung ergab 7.9 statt 7.62. Die Wärmeentwicklung bei ihrer Entstehung wurde für die Menge $P_4 + S_3 = 36.8$ Cal. gefunden. Pinner.

Eine Modifikation von Noacks Verfahren zur Darstellung von Kohlenoxyd von Leonard P. Kinnicut (*Americ. Chem. Journ.* 5, 43). Das von Noack in diesen Berichten XVI, 75 beschriebene Verfahren der Kohlenoxydgewinnung ändert der Verfasser dahin ab, dass er gepulverten Magnesit, gemischt mit dem doppelten Gewichte Zinkstaub in einer kupfernen Retorte erhitzt. Schertel.

Ueber einige Bleidoppelsalze von G. André (*Compt. rend.* 96, 1502). Verfasser beschreibt im Anschluss an seine frühere Mittheilung (vergl. diese Berichte XVI, 783) einige neue Bleiammoniumdoppelsalze. Durch Auflösen von Glätte in einer heissen, aber nicht kochenden concentrirten Salmiaklösung (1:1) entsteht das Salz $PbCl_2 \cdot 6NH_4Cl \cdot H_2O$. Durch kaltes Wasser wird dieses Salz zersetzt, indem Bleioxychlorid $PbO \cdot PbCl_2 \cdot H_2O$ als weisses amorphes Pulver sich abscheidet, während aus der Lösung beim Concentriren das Salz $4PbCl_2 \cdot 2NH_4Cl \cdot 6H_2O$ auskrystallisirt. Durch Erhitzen des ursprünglichen Salzes mit Wasser auf 200° erhält man das erwähnte Bleioxychlorid in weissen Nüdelchen. — Beim Auflösen von Bleibromid in heisser Bromammoniumlösung scheidet sich während des Erkaltes das Salz $7PbBr_2 \cdot 12NH_4Br \cdot 7H_2O$ aus und aus der Mutterlauge nach dem Verdampfen das Salz $2PbBr_2 \cdot 14NH_4Br \cdot 3H_2O$. Löst man Bleiglätte in heisser Bromammoniumlösung, so erhält man das Salz $PbBr_2 \cdot 6NH_4Br \cdot H_2O$, welches bei der Zersetzung durch kaltes Wasser das Oxybromid $PbO \cdot PbBr_2 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$ amorph, beim Erhitzen mit Wasser auf 200° das krystallinische Oxybromid $PbO \cdot PbBr_2 \cdot H_2O$ liefert. Pinner.

Untersuchung eines Kalium-Iridiumdoppelsalzes von Lecoq de Boisbaudran (*Compt. rend.* 96, 1406). Verfasser hat vor Kurzem mitgetheilt, dass beim Erhitzen von Iridiumverbindungen mit Kaliumbisulfat bis zum Schmelzen und Behandeln des Produkts mit Kaliumsulfatlösung ein grünes Doppelsalz ungelöst bleibt. Dieses Doppelsalz hat die Zusammensetzung $Jr_2(SO_4)_3 \cdot 3K_2SO_4$, ist in reinem und mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser löslich, fast unlöslich in gesättigter Kaliumsulfatlösung, ist in saurer Lösung unveränderlich, wird aber durch Neutralisiren der Lösung mit Kaliumhydrat oder Ammoniak unter Abscheidung von violettem Iridiumoxyd zersetzt, indem die Flüssigkeit zugleich blassrosafarben wird. Durch einen kleinen Ueberschuss von Kali wird das Iridium nicht sofort gefällt, wohl aber wenn die Flüssigkeit zum Kochen erhitzt wird. Beim Kochen mit Königswasser wird das Salz langsam zersetzt, indem sich Iridiumtetrachlorid bildet. Pinner.

Organische Chemie.

Neue Methode zur Darstellung der »acides alkylnitreux« von G. Chancel (*Compt. rend.* 96, 1466). Verfasser hat im Anschluss an seine früheren Untersuchungen über die Einwirkung der Salpetersäure auf Acetone gefunden, dass man durch Erwärmen von alkylsubstituirten Acetessigäthern mit Salpetersäure die Dinitroderivate der Kohlenwasserstoffe nach folgendem Schema erhält: $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{C}_n \text{H}_{2n+1}) \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5$ giebt $\text{CH}_3 \text{CO}_2\text{H}$ und $\text{C}_n \text{H}_{2n+1} \text{CH} \cdot (\text{NO}_2)_2$ und CO_2 u. s. w. Diese als Dinitroverbindungen von Victor Meyer und seinen Schülern kennen gelehrte Körperklasse nennt Verfasser »acides alkylnitreux« (vergl. *diese Berichte* XII 287). Aus den Dinitroverbindungen entstehen hierbei Essigsäure und Aethylnitrit. Der Acetessigäther selbst liefert nur diese drei letzten Verbindungen. Bei der Lebhaftigkeit der Reaktion dürfen nicht mehr als 5—10 ccm des Aethers auf einmal zur Verwendung kommen. Man erwärmt den Aether schwach im langhalsigen Kolben und fügt nach und nach ein gleiches Volumen Salpetersäure ($d=1.35$) hinzu. Sobald die Entwicklung rother Dämpfe nachzulassen beginnt, gießt man die Flüssigkeit in Wasser. Bei zu langer Einwirkung der Salpetersäure werden die Dinitroverbindungen zerstört. Zur Reinigung wird das abgeschiedene Oel etwas gewaschen und in alkoholischer Lösung (1:2) mit alkoholischer Kalilauge versetzt, um das Kaliumsalz abzuscheiden, welches nach dem Waschen mit Alkohol und Aether aus 5—6 Theilen Wasser umkrystallisirt werden kann.

So wurde dargestellt aus Methylacetessigäther das Dinitroäthan, dessen Kaliumsalz in voluminösen Prismen krystallisirt und identisch ist mit dem aus Propion, Methyläthylketon, Isobutyron und Isovaleron vom Verfasser früher dargestellten Salz. — Aethylacetessigäther liefert Dinitropropan, dessen Kaliumsalz $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{NO}_2)_2 \text{K}$ in gelben Prismen krystallisirt, in einer Glasröhre schon bei 106° explodirt, im Wasserbad erhitzt allmählich einen Gewichtsverlust bis zu 42 pCt. erleidet und einen weissen nicht mehr explodirbaren Rückstand hinterlässt. Trocken hält es sich im geschlossenen Gefäss unverändert, in feuchtem Zustande entwickelt es allmählich Stickstoffdioxyddämpfe. — Aus Propylacetessigäther erhält man Dinitrobutan, dessen Kaliumsalz in Tafeln oder langen Nadeln krystallisirt und bei 0° in 40.3 Theilen, bei 20° in 21.7 Theilen, bei 40° in 12.2 Theilen Wasser löslich ist, und dessen Silbersalz $\text{C}_4\text{H}_7(\text{NO}_2)_2 \text{Ag}$ tiefgelbe Blättchen bildet. Das freie Dinitrobutan ist eine farblose, in Wasser unlösliche unter theilweiser Zersetzung bei 197° siedende Flüssigkeit vom specifischen Gewichte 1.205 bei 15° .

Pinner.

Ueber Phenylamidopropionsäure, Amidovaleriansäure und einige andere stickstoffhaltige Bestandtheile der Keimlinge von *Lupinus luteus* von E. Schulze und J. Barbieri (*Journ. pr. Chem.* N. F. 27, 337—362). Dem in diesen Berichten XIV, 1785 über Darstellung und Eigenschaften der Phenylamidopropionsäure mitgetheilten ist nur wenig hinzuzufügen. Die Säure ist höchst wahrscheinlich identisch mit dem von Erlenmeyer und Lipp (*diese Berichte* XV, 1006) synthetisch dargestellten Phenylalanin.

Der beim Erhitzen der Säure neben Phenyläthylamin erhaltene Körper ist durch Wasserabspaltung entstanden; er hat die Zusammensetzung C_9H_9NO ; ist unlöslich in Alkalien und Säuren. Er krystallisirt aus heissem Alkohol in feinen Nadeln, die bei 280° schmelzen und bei stärkerem Erhitzen unter Entwicklung von Styrolgeruch sublimiren. — In den Mutterlaugen des Kupfersalzes der Phenylamidopropionsäure ist das Kupfersalz einer Amidovaleriansäure enthalten. Dasselbe löst sich auch nach dem Eindampfen wieder in Wasser und unterscheidet sich hierdurch von dem Kupfersalz des Phenylalanins sowohl wie des Leucins. Die Amidovaleriansäure krystallisirt aus verdünntem Alkohol in durchscheinenden, glänzenden Blättchen, löst sich ziemlich leicht in Wasser, wenig in Alkohol, reichlich in heissem verdünntem Alkohol. Sie verflüchtigt sich beim Erhitzen zu einem weissen, wolligen Sublimat, wie das Leucin und verbreitet bei stärkerem Erhitzen auch denselben Geruch wie dieses. Die Amidovaleriansäure aus den Lupinenkeimlingen hat grosse Aehnlichkeit mit der normalen Amidovaleriansäure von Lipp (*Ann. Chem. Pharm.* 211, 354, *diese Berichte* XV, 933) und der von Schützenberger (*Ann. Chim. Phys.* 16, 283) durch Zersetzung von Albumin durch Barytwasser erhaltenen Säure.

Ausser Phenylamidopropionsäure und Amidovaleriansäure fanden sich in den Lupinenkeimlingen Hypoxanthin und Xanthin, Lecithin, Peptone, viel Asparagin und geringe Mengen von Tyrosin und Leucin.

Schotten.

Ueber ein Dinitrodiäthylanilin und über die Bereitung von Diäthylamin von P. von Romburgh (*Rec. trav. chim.* II, 35—40). 1 Volumen Diäthylanilin wird in 2 Volumen concentrirter Schwefelsäure gelöst, nach dem Erhalten mit 3 Volumen Salpetersäure (spec. Gew. = 1.48) unter Kühlung vermischt und dann in Wasser gegossen, wobei eine gelbe Fällung entsteht, welche aus Alkohol in dunkelgelben, langen Nadeln vom Schmp. 80° anschießt. Dieselben sind α -Dinitroäthylanilin (1, 2, 4; denn sie entstehen auch aus α -Dinitrobrombenzol und Diäthylamin), lösen sich leicht in heissem Alkohol, Benzol, Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Essig- und Aethyläther, wenig in Petroleumäther, gar nicht in Wasser und zerfallen beim

Kochen mit Kalilauge in α -Dinitrophenol (Schmp. 114°) und Diäthylamin (analog aber schneller zerfällt die Methylverbindung vergl. Mertens, *diese Berichte* X, 995). Aus α -Dinitrobrombenzol und Dimethylanilin entsteht α -Dinitrodimethylanilin vom Schmp. 87° (vergl. Leymann *diese Berichte* XV, 1234). Gabriel.

Einige Reductionen mit Zink und Ammoniak von W. G. Mixer (*Amer. chem. Journ.* 5, 1—7). 1 Theil *p*-Nitroacetanilid (Schmp. 207°) in 20 Theilen Alkohol gelöst wird mit 4—10 Theilen concentrirtem Ammoniak, 4—10 Theilen Zinkpulver und einigen Cubikcentimetern Platinchloridlösung versetzt, und nachdem die Gasentwicklung schwächer geworden, unter wiederholtem Umschütteln und Erwärmen 3 Tage stehen gelassen. Es scheiden sich 0.5 Theile *p*-Azoxyacetanilid, $(N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_2H_3O)_2O$, aus, welches aus siedendem Alkohol in kleinen, hellgoldgelben, haarförmigen Nadeln anschliesst, bei 275—278° schmilzt und in kaltem Alkohol sehr wenig löslich ist. In der Mutterlauge findet sich die entsprechende, noch zu untersuchende Azoverbindung. *m*-Nitracetanilid scheint den Analysen zufolge ein Gemisch gleicher Moleküle Azo- und Azoxyacetanilid zu bilden. Azoxyacetanilid wird durch heisses alkoholisches Kali in *p*-Azoxyanilin, $O(N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2)_2$ vom Schmp. 182—184° verwandelt, welches leicht in Alkohol, wenig in heissem Wasser löslich eine faserige, gelbe Masse darstellt, Salze bildet (Sulfat, Chlorhydrat, Chloroplatinat), durch Zinn und Salzsäure in Phenylendiamin vom Schmp. 140° übergeht und durch Schwefelammonium nicht reducirt zu werden scheint. Löst man 20 g *m*-Nitrobenzanilid in siedendem Alkohol (300 ccm) und gesättigtem alkoholischen Ammoniak (200 ccm) und giebt 300 g Zinkpulver, sowie 1 ccm Platinlösung hinzu, so fällt *m*-Azoxybenzanilid $(N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_5 \cdot CO)_2O$, vom Schmp. 272° aus, welches fast unlöslich in Alkohol, Aether und Benzol, nach dem Ausziehen der Fällung mit Alkohol und Salzsäure als hellgelbes, äusserst leichtes Pulver zurückbleibt. An siedendes alkoholisches Kali scheint es nur eine Benzoylgruppe abzugeben. Durch länger (7—21 Tage) andauernde Berührung mit Zinkpulver unter den obigen Bedingungen geht das *m*-Nitrobenzanilid in ein Gemisch der entsprechenden Azo- und Azoxyverbindung und schliesslich in $C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot NH \cdot COCH_3$ (Schmp. 124°) über. Gabriel.

Einfache Darstellungsweise von Phenetol von H. Kolbe (*Journ. pr. Chem.* N. F. 27, 425). Rohe Aetherschwefelsäure, durch rasches Mischen gleicher Volume Alkohol und Schwefelsäure bereitet, wird nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt, mit Soda schwach alkalisch gemacht und über freiem Feuer eingedampft, bis reichliche Mengen schwefelsaures Natron auskrystallisirt sind. Die davon warm abgegossene Lösung wird mit einer dicklichen Lösung von Phenol-

natrium in einem Autoclaven mehrere Stunden auf 150° erhitzt. Bei Berechnung der anzuwendenden Menge Phenolnatrium wird von der Annahme ausgegangen, dass 50 pCt. des Alkohols in ätherschwefelsaures Natron übergegangen sind. Das nach dem Oeffnen des Autoclaven auf dem halbfesten Salzgemisch schwimmende Phenetol wird mit Wasser geschüttelt und rectificirt. Auf demselben Wege lässt sich Anisol und ohne Zweifel auch deren Nitroverbindungen darstellen.

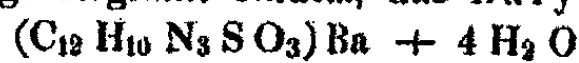
Schotten.

Ueber Isopikraminsäure von Charles W. Dabney jr. (*Amer. Chem. Journ.* 5, 20—38). Das Chlorhydrat der α -*m*-Amidosalicylsäure $C_6H_3 \cdot COOH \cdot OH \cdot NH_2$ ($= 1:2:5$) wurde aus der entsprechenden Nitrosäure (Schmp. 228°) durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure und Eindampfen des entzinnnten Filtrats im Schwefelwasserstoffstrom erhalten. Durch dreistündige Einwirkung von Benzoylchlorid bei 170—180° entsteht daraus eine wasserunlösliche Masse, aus welcher durch Kochen mit Baryumhydrat das Baryumsalz der α -Benzoylamidosalicylsäure isolirt werden kann. Die Säure, ein weisses Pulver, schmilzt unter Schwärzung bei 252°; sie löst sich nicht in Benzol, Gasolin oder Naphta; ihr Baryumsalz $(C_6H_3 \cdot OH \cdot NHCOC_6H_5 \cdot CO_2)_2 Ba + 6H_2O$ bildet feine Nadeln, ebenso das anscheinend wasserfreie Calciumsalz; löst man sie in 20—30 Theilen Eisessig, setzt zu je 100 ccm der Lösung 2—5 Tropfen Salpetersäure erhitzt auf 80° und giesst die Flüssigkeit, sobald sie hellgelb geworden, in ca. 4 Volumen Wasser, so erhält man Benzoyl-*p*-amidodinitrophenol $(NH \cdot COC_6H_5 : NO_2 : OH : NO_2 = 1:3:4:5$, analog der Bildung von $C_6H_3 \cdot NO_2 \cdot OH \cdot NO_2$ (1, 2, 3) aus $C_6H_3 \cdot COOH \cdot OH \cdot NO_2$, siehe Hübner und Babcock *diese Berichte* XII, 1346) in glänzenden gelben Platten, welche leicht von Eisessig, etwas weniger von Alkohol, noch schwerer von Benzol und Naphta, sehr wenig von Wasser aufgenommen werden, bei 150° rothe Dämpfe geben und dann bei 250° schmelzen; die Salze dieses Phenols sind krystallinisch und zeigen schönen Goldglanz: das leicht lösliche Kaliumsalz und anscheinend das Bleisalz sind wasserfrei, das Baryumsalz enthält 3 H₂O (auf 1 Ba), das Calciumsalz 4,5 H₂O (auf 1 Ca). Wird Benzoyl *p*-amidodinitrophenol (1 g) mit 5 ccm concentrirter Salzsäure und 3 ccm Wasser 12 Stunden auf 130° erhitzt so zerfällt es in Benzoesäure und Di-*o*-nitro-*p*-amidophenol (Isopikraminsäure) vom Schmp. 170°, feine, im feuchten Zustand goldglänzende, trocken braungelbe Nadelchen bildend sehr wenig in kaltem leicht in heissem Wasser löslich. Zum Schluss giebt Verfasser eine Uebersicht der Unterschiede zwischen Isopikraminsäure $(NO_2 : OH : NH_2 : NO_2 = 1:2:3:5)$ I und Pikraminsäure $(NO_2 : OH : NO_2 : NH_2 = 1:2:3:5)$ (II).

I.	II.
Schmelzpunkt: 170°.	165°.
Löslichkeit: Leicht in warmem, schwer in kaltem Wasser mit blaurother Farbe.	Wenig in warmem oder kaltem Wasser mit orangerother Farbe.
Kalialsalz: Blauschwarze Nadeln, leicht in Wasser löslich.	Rothe, durchsichtige Tafeln, ziemlich wasserlöslich.
Benzoylverbindung:	
Schmp. 250°. Röthliche, goldglänzende Blättchen.	Schmp. 220°.
Kaliumsalsz enthält 1H ₂ O und bildet schön rothe, goldglänzende Nadeln.	Grünlichgelbe Nadeln.
Baryumsalsz enthält 3H ₂ O, ist in warmem Wasser leicht löslich.	Kaliumsalsz enthält 2H ₂ O und bildet rothgelbe Nadeln.
	Baryumsalsz enthält 5H ₂ O, ist in Wasser äusserst schwer löslich.
	Gabriel.

Ueber Nitro- und Amidoderivate des Azobenzols von J. V. Janovsky (*Monatsh. für Chem.* 4, 276—283). Vor kurzem hat Verfasser mitgetheilt (vergl. *diese Berichte* XV, 2370), dass beim Nitriren von Azobenzolsulfonsäure zwei Mononitroderivate entstehen, von denen das leichter lösliche, als β -Nitroazobenzolsulfonsäure bezeichnete in grösserer Menge erhalten und näher untersucht wurde. Da dasselbe bei der Reduktion Metaphenylendiamin und Sulfanilsäure lieferte, wurde seine Constitution als $C_6H_4 \cdot N^3O_2 \cdot N^1_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3^4H$ aufgefasst. Die schwerer lösliche α -Nitroazobenzolsulfonsäure wurde damals nur in sehr geringer Menge gewonnen. Nach folgendem Verfahren erhält man jedoch ungefähr gleiche Ausbeuten von beiden Modificationen. Azobenzolsulfonsäure wird mit 5 Theilen Salpetersäure ($d = 1.40$) zur völligen Lösung bis 115° erwärmt und dann erkalten gelassen. Bei 8—10° scheidet sich die α -Modification in langen Nadeln ab, während in der Mutterlange die β -Modification bleibt. Diese, wie unveränderte Azobenzolsulfonsäure aussehende schwer lösliche Modification, krystallisirt aus Wasser in langen orangegelben Nadeln mit 3H₂O, ist bei 10° in 32 Theilen Wasser löslich, sehr wenig in verdünnter Salpetersäure. Ihre Alkalisalze werden auf Zusatz von Alkalilauge zur wässerigen Lösung der Säure gefällt. Das Kaliumsalsz, $C_{12}H_8N_3O_2 \cdot SO_3K$, bildet wasserfreie, orangerothe, rhombische Tafeln, das Natriumsalsz, $C_{12}H_8N_3O_2 \cdot SO_3Na + 2H_2O$, blassgelbe monosymmetrische Prismen, das Baryumsalsz wasserfreie, äusserst schwer lösliche, blassrothgelbe Schüppchen. Das Silbersalsz und das Bleisalsz sind mikrokrySTALLINISCH. Durch Erwärmen mit Zinnchlorür (3 Moleküle) und Salzsäure im Wasserbade geht die Nitrosäure in die entsprechende Amidosäure, $C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot N_2 \cdot C_6H_4SO_3H$, welche sich

als blassgelber Niederschlag ausscheidet, über. Diese Säure ist wenig in Wasser löslich (100 Theile Wasser lösen bei 97° 0,39, bei 15° 0,104 Theile) ist sehr beständig und liefert wohl charakterisirte Salze. Das Kaliumsalz, $C_{12}H_8(NH_2)N_2SO_3K$, bildet goldglänzende, schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser lösliche Krystalle, das Natriumsalz lange biegsame Nadeln, das Baryumsalz,



broncefarbene, wenig lösliche Krystalle, das Silbersalz lange Nadeln. Bei anhaltendem Erwärmen mit Zinn und Salzsäure liefert sowohl die Nitrosäure wie die Amidosäure Paraphenylendiamin und Sulfanilsäure,

so dass ihre Constitution $C_6H_4NO_2 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 : SO_3H$ sein muss.

Pinner.

Ueber die Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Amidosäuren von E. Drechsel (*Journ. pr. Chem.* N. F. 27, 418—422). Giebt man 1 Theil gepulvertes Glycocoll zu 2 Theilen geschmolzenem Phtalsäureanhydrid, so löst sich dasselbe unter Aufbrausen und es bildet sich unter Wasserabspaltung Phtalursäure in der berechneten Menge. Die Phtalursäure, $C_{10}H_7O_4N$, krystallisirt aus heissem Wasser in langen Nadeln; in kaltem Wasser ist sie schwer löslich; in Alkohol leicht, weniger in Aether. Sie schmilzt bei 191—192° und zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen. Dabei resultirt ein nach Benzotrill riechendes, krystallinisch erstarrendes Destillat und ein kohliges Rückstand. Beim Kochen mit concentrirter Salzsäure zerfällt sie in Phtalsäure und Glycocoll. Die Salze der Phtalsäure krystallisiren fast durchweg sehr gut. Das Natronsalz ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Das Kalksalz krystallisirt aus heissem Wasser mit 2 Molekülen Wasser, das Kupfersalz mit 3 Molekülen Wasser. Silber-, Nickel- und Bleisalz krystallisiren weniger gut, als die Salze der anderen schweren Metalle. Durch Neutralisiren der heissen Säurelösung mit kohlensaurem Platodiammoniumoxyd wird das in glänzenden Prismen krystallisirende Platodiammoniumsalz $Pt[N_2H_6(C_{10}H_6O_4N)]_2$ erhalten. Versuche, das Phtalsäureanhydrid durch Bernsteinsäureanhydrid, das Glycocoll durch Leucin und Sarkosin zu ersetzen, sind im Gange.

Schotten.

Ueber das Pyrenochinon von Guido Goldschmidt (*Monatsh. für Chem.* 4, 309). Wie Graebe (*diese Berichte* III, 744) mitgetheilt hat, geht das Pyren $C_{16}H_{12}$ beim Erwärmen mit Kaliumbichromat und ziemlich starker Schwefelsäure in Pyrenochinon, $C_{16}H_8O_2$, über. Dagegen sollen nach Hintz (*Inauguraldis.*) bei der Oxydation des Pyrens zwei Verbindungen entstehen, von denen die eine in kalter Soda löslich ist und die Zusammensetzung $C_{15}H_6O_4$ besitzen, die andere in Soda unlöslich ist, die Zusammensetzung $C_{12}H_8O_2$ haben, aber bei weiterer Oxydation in die vorhergehende Substanz $C_{15}H_6O_4$

übergehen soll. Verfasser hat deshalb die Untersuchung wieder aufgenommen, Pyren mit 1.5 Theilen Kaliumbichromat und 11 Theilen einer mit der fünffachen Menge Wasser verdünnten Schwefelsäure oxydirt, das ziegelrothe Oxydationsprodukt mit Soda 30—40 mal ausgezogen und den ungelösten Theil, der, wie sich herausstellte, noch unverändertes Pyren enthält, durch Umkrystallisiren aus Eisessig mit Hilfe von Thierkohle gereinigt. Dieser in Soda unlösliche Theil zeigte nun in der That die Zusammensetzung des Pyrenchinons $C_{16}H_8O_2$, gab bei der Destillation über Zinkstaub Pyren und in essigsaurer Lösung mit Brom erwärmt ein in Eisessig unlösliches, bei 310° noch nicht schmelzendes, chocoladenfarbenes Dibrompyrenchinon $C_{16}H_6Br_2O_2$ und ein in Eisessig lösliches rothes Tribrompyrenchinon $C_{16}H_4Br_3O_2$. Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf das Pyrenchinon entstehen Nitroverbindungen, deren Zusammensetzung noch nicht festgestellt werden konnte. Beim Kochen mit Zink und Ammoniak bildet sich Pyrenhydrochinon, $C_{16}H_{10}O_2$, welches sehr luftempfindlich ist und beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat ein bei $166-167^\circ$ schmelzendes, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln ziemlich schwer lösliches Diacetylderivat



liefert. Das bei der Oxydation des Pyren neben dem Chinon entstehende und in Soda lösliche Produkt ist vom Verfasser noch nicht näher untersucht worden.

Pinner.

Ueber die Farbstoffe aus Chinolin und Lepidin von S. Hoogewerff und W. A. van Dorp (*Rec. trav. chim.* II, 41—43). Wenn man mehrfach fraktionirtes Chinolin aus Chinabasen noch weiter reinigt durch wiederholte Krystallisation seines Chromates, so gewinnt man ein Chinolin, welches mit Jodamyl und Kalihydrat (vgl. Greville Williams, *Jahrb. für Chem.* 1860, 735) ein rothes Harz liefert, welches eine rothe alkoholische Lösung giebt: zwischen reinem Chinolin aus Chinabasen und synthetischem sowie Leukolin herrscht also nunmehr nicht der mindeste Unterschied (vgl. dieselben Verfasser, *diese Berichte* XVI, 1381). Cyanin bildet sich aus einem Gemisch von Lepidin und Chinolin, und zwar nicht blos mit Jodamyl, sondern auch mit anderen Jodiden, sowie mit Bromiden und Chloriden: so erhält man aus einem Gemisch gleicher Theile der Jodide des Methyllepidinammoniums und des Methylchinolinammoniums auf Zusatz von siedender Kalilauge ($\frac{3}{4}$ Aequivalent auf 1 Aequivalent vorhandenen Jodes) einen aus Alkohol in grünen Nadeln ausfallenden, jodhaltigen Blaufarbstoff. Aehnlich wirkt Aethylbromid und -jodid, sowie Benzylchlorid.

Gabriel.

Ueber die Löslichkeit des Strychnins in Säuren von Henriot und Blarez (*Compt. rend.* 96, 1504). Verfasser haben gefunden,

98°

dass die Strychninsalze in verdünnten Säuren sehr schwer löslich sind, und dass auf Zusatz von Säure zu einer concentrirten wässerigen Lösung eines Strychninsalzes ein Niederschlag entsteht. Sie haben beim Sulfat und Chlorhydrat die Niederschläge analysirt und gefunden, dass im ersten Falle das bekannte saure Sulfat, im anderen Falle das neutrale Chlorhydrat sich niederschlägt, so dass also lediglich die Löslichkeit der Strychninsalze durch die Gegenwart freier Säure stark vermindert wird.

Pinner.

Verwendung von Brom bei der Untersuchung auf Alkaloïde von C. L. Bloxam (*Chem. news* 47, 215). 1. Zur salzsauren Lösung des Alkaloïds setzt man Ammoniak in geringem Ueberschuss; es fallen: Cinchonin, Narcotin, Chinin; im grossen Ueberschuss löst sich Chinin. 2. Mit einem Glasstab füge man Bromwasser hinzu; Violettfärbung: Brucin; gelber Niederschlag: wahrscheinlich Strychnin oder Narcotin. Man koche und setze, jedesmal erhitzend, neue Mengen Brom hinzu; Violettfärbung: Strychnin, Rosenroth: Narcotin oder Chinin. Darnach füge man überschüssiges Bromwasser hinzu, koche und theile die Lösung in 2 Portionen: a) wird mit verdünntem Ammoniak überschichtet; grün: Chinin; weisse Fällung: Chinin oder Narcotin. b) wird mit Zink gekocht und dann mit Ammoniak überschichtet; rosa: Morphin.

Gabriel.

Erneute Untersuchungen über die Zusammensetzung und Spaltungsprodukte des Ericolins und über seine Verbreitung in der Familie der Ericaceen nebst einem Anhang über die Leditannsäure, die Callutannsäure und das Pinipikrin von Richard Thal (*Pharm. Zeitschr. f. Russ.* 1883, 209—219, 233—237, 249—259, 265—274, 281—289). Für die Darstellung des Ericolins aus *Ledum palustre* benutzt Verfasser die zweite (von Rochleder und Schwarz 1853) gegebene Methode mit dem Unterschiede, dass er die nach der Zerlegung der Bleiverbindung des Ericolins resultirende Flüssigkeit im Vacuum, nicht an der Luft verdunstet. Zwei Präparate, welche bei der Analyse keine übereinstimmenden Resultate geliefert hatten, wurden von einer in Aether-Alkohol unlöslichen Beimengung (C = 57.5, H = 7.29 pCt. enthaltend) befreit und führten bei der Analyse zur Formel $C_{28}H_{24}O_3$, für welche jedoch die für die Spaltungsgleichung besser verwertbare $C_{26}H_{30}O_3$ eingeführt wird. Das vom Verfasser erhaltene Ericolin ist geruchlos, braungelb, klebend, hygroskopisch und bitter, zerfällt partiell schon unter 100° und wird durch Wasser zersetzt. Bei der successiven Extraktion des Ericolins mit Benzol, Chloroform und Aetheralkohol gehen in die Lösungsmittel verschiedene Substanzen über, deren Verhalten zu der Annahme führt, dass das Ericolin bei dieser Behandlung in Zucker und Ericolin zerfällt. Das Ericolin giebt mit ver-

dünnter Schwefelsäure auf 100° erwärmt neben Zucker und einem »harzartigen Oxydationsprodukt« das Hydroericinol, eine dickflüssige braungelbe Masse, aus deren Analyse sich die Formel $x(C_6H_2O_2)$ berechnet, welche aber in den für die Spaltungsgleichung besser verwertbaren Ausdruck $C_6H_{10}O_2$ verwandelt wird: $C_{26}H_{30}O_3$ (Ericolin) + $4H_2O = C_6H_{12}O_6$ (Zucker) + $C_{20}H_{26}O$ (Ericinol).

$C_{70}H_{76}O + 7H_2O = 2(C_{10}H_{20}O_4)$. Ericolin wurde ferner aus *Calluna vulgaris* isolirt und in vielen Ericaceen und Vaccineen (an dem Ericinolgeruch) erkannt. — Leditannsäure (Willigk, Schwarz und Rochleder 1852) aus *Ledum palustre* besitzt die Formel $C_{25}H_{20}O_8$ (Bleisalz $C_{25}H_{20}O_8 \cdot 2PbO$) und liefert durch Schwefelsäure unter Wasserverlust Ledixanthin $x(C_{30}H_{34}O_{13})$. — Callutannsäure (Rochleder 1852) aus *Calluna vulgaris* enthielt im Mittel 55.16 pCt. C, 5.15 pCt. H, und ihr Bleisalz ergab 19.56 pCt. C, 1.95 pCt. H, 67.38 pCt. PbO. — Pinipikrin (Kawalier 1853—1854) wurde aus *Sabina* bereitet, zeigte die Zusammensetzung $x(C_{20}H_{36}O_9)$ und spaltet sich, wie Ericolin in Hydroericinol, harzartige Substanz und Zucker.

Gabriel.

Piscidin (piscidia), das wirksame Princip des Jamaica-Kornelkirschbaums (*Piscidia erythrina*) von Edward Hart (*Amer. chem. Journ.* 5, 39—40). Der flüssige Extrakt der Wurzelrinde genannter Pflanze wurde mit Kalkbrei gemischt, $\frac{1}{2}$ Stunde an einem warmen Orte stehen gelassen, filtrirt und der Rückstand ausgepresst. Das Filtrat versetzte man bis zur beginnenden Trübung mit Wasser, worauf sich nach 2—3 Tagen Piscidin, $C_{29}H_{24}O_8$, krystallinisch abschied, welches aus Alkohol gereinigt in kleinen fast farblosen, 4—6 sechseitigen Prismen auftrat: es ist unlöslich in Wasser, nur wenig in Aether und kaltem, leichter in heissem Alkohol, leicht in Benzol und Chloroform löslich. Aus seiner Lösung in starker Salzsäure wird es auf Wasserzusatz anscheinend unverändert wieder abgeschieden.

Gabriel.

Ueber Angelicaöl (aus den Wurzeln von *angelica officinalis*) von Laurent Naudin (*Bull. soc. chim.* 39, 406—409). Die bisherigen Resultate des Verfassers bezüglich des Angelicaöls lassen sich nicht — wie irrtümlich geschehen ist (*diese Berichte* XVI, 799) — den von Beilstein und Wiegand erhaltenen Resultaten gegenüberstellen, weil er mit Oel aus dem Saamen, jene mit Oel aus den Wurzeln der *Angelica archangelica* (Linn.) (*officinalis*, Hoffmann) gearbeitet haben. Verfasser hat nunmehr auch Letzteres untersucht und gefunden, dass es bei 0° die Dichte 0,875 besitzt, langsam ohne Färbung unter Sauerstoffaufnahme verharzt, bei normalem Druck destillirt, indem es die Fraktionen 163—167° (50 pCt.), 167—175°, 175—280°, 280—330° (zusammen 25 pCt.) giebt, während ein halb-

flüssiger, hoch siedender Rest bleibt. Durch Natrium wird es noch schneller polymerisirt. Dagegen liefert es im Vacuum destillirt 75 pCt. einer bei 166° siedenden, pfefferartig riechenden Verbindung $C_{10}H_{16}$ welche in 200 mm langer Schicht eine absolute Drehung von 5° 39' zeigt, β -Terebangelen genannt wird, und kein festes Monochlorhydrat liefert. Hiernach scheint das käufliche Oel aus Wurzeln und aus einem Terpen mit seinen Polymeren gemischt zu bestehen (vgl. dagegen Beilstein und Wiegand, *diese Berichte* XV, 1741). *Diese Berichte* XV, 254, Zeile 5 v. u. ist 0.873 statt 0.833 zu lesen.

Gabriel.

Ueber einige Eigenschaften des normalen Monochlorcamphers von P. Cazeneuve (*Bull. soc. chim.* 89, 501—503). Der Monochlorcampher wird durch nascirenden Wasserstoff (Natriumamalgam, Kupferzink) in Campher zurückverwandelt, welcher auch u. A. bei Destillation des Chlorkörpers über Natronkalk auftritt, während die Destillation über glühenden Kalk Phenol neben complexen Kohlenwasserstoffen liefert. Durch Digestion des Chlorcamphers mit alkoholischer Kalilauge erhält man gewöhnlichen Campher und Borneol neben Harzmassen, welche vielleicht Campher- und Oxycamphersäure enthalten. Aus seiner Lösung in kalter Schwefelsäure wird der Chlorcampher auf Wasserzusatz wieder abgeschieden.

Gabriel.

Physiologische Chemie.

Ueber eine in den Lungen und im Speichel Schwindsüchtiger enthaltene zuckerartige Substanz von A. G. Pouchet (*Compt. rend.* 96, 1506). Der Speichel und die wässrige Abkochung der Lungen Schwindsüchtiger giebt mit Alkohol einen Niederschlag, der neben vielen anderen Verbindungen eine zuckerähnliche Substanz enthält. Letztere wurde nach folgender Methode isolirt. Man säuert den Speichel oder die Lungenabkochung mit Essigsäure an, erhitzt zum Kochen und fällt so einen Theil der Eiweisskörper durch Coagulation, neutralisirt das Filtrat genau mit Barytwasser und setzt noch etwas Baryumacetat hinzu, so lange ein Niederschlag von Sulfat und Phosphat sich bildet. Zum Filtrat setzt man Bleizucker und erhitzt zum Kochen, entfernt die niedergefallenen Bleiverbindungen der Albuminoidsubstanzen und setzt einen grossen Ueberschuss von Ammoniak hinzu. Nach 48stündigem Stehen hat sich ein schmutzig grauer leimühnlicher Niederschlag gebildet, der die Zuckersubstanz enthält. Derselbe wird nach dem Waschen in warmem Wasser vertheilt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Da das Schwefelblei nur langsam sich absetzt

und durch Filtrirpapier hindurchgeht, muss man durch poröse Thongefässe im Vacuum filtriren. Um aus der Lösung die letzten Spuren von Peptonen u. s. w. zu entfernen, fügt man einige Tropfen Gerbsäurelösung hinzu und schüttelt mit Thierkohle, filtrirt, verdunstet die Flüssigkeit im Vacuum und fällt das Kohlenhydrat mit Alkohol. Die durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit Weingeist gereinigte Substanz ist ein fast weisses amorphes Pulver, welches beim Trocknen selbst bei Luft- und Lichtausschluss sich braun färbt, aus heissem 25procentigen Alkohol in glänzenden Schuppen krystallisirt, aus wässriger Lösung als amorphe Masse zurückbleibt, hygroskopisch ist und im Vacuum getrocknet die Zusammensetzung $C_{12}H_{18}O_9 + H_2O$, bei 120° getrocknet die Zusammensetzung $C_{12}H_{18}O_9$ besitzt. Mit neutralem Bleiacetat und mit Alkohol versetzt giebt die wässrige Lösung der Substanz einen grauweissen, pulverigen Niederschlag, der bei 120° getrocknet $C_{12}H_{14}Pb_2O_9$ zusammengesetzt ist. Die kochende, verdünnt alkoholische (25procentige) Lösung liefert mit basischem Bleiacetat eine gelatinöse Fällung $C_{12}H_{10}Pb_4O_9$, die wässrige Lösung dagegen einen dichten Niederschlag, der ein Gemenge von $C_{12}H_{11}Pb_2O_9$ und $C_{12}H_{12}Pb_3O_9$ ist. Endlich giebt die wässrige Lösung mit Zinkacetat und Ammoniak einen krümligen Niederschlag, der im Vacuum getrocknet die Zusammensetzung $C_{12}H_{12}Zn_3O_9 \cdot 8Zn(OH)_2$ besitzt und bei 120° $4H_2O$ verliert, um in $C_{12}H_{12}Zn_3O_9 \cdot 8ZnO$ überzugehen.

Pinner.

Die chemische Dialyse unter Anwendung von Chloroformwasser oder Aether und ihre Bedeutung für die chemische Analyse eiweisshaltiger Substanzen aus dem Thier- und Pflanzenreich von Heinrich Struve (*Journ. pr. Chem.* N. F. 27, 231—249). Werden die zu untersuchenden Substanzen, in thierische Blase oder Darm eingebunden, in mit Chloroform gesättigtem Wasser oder in Aether suspendirt, so kann die Dialyse beliebig lange fortgesetzt werden, ohne dass Fäulniss eintritt. Verfasser beschreibt die mit Weintrauben, Malz, Hefe, Eiereiweiss und Milch erhaltenen Resultate, welche z. Th. bereits in der *Kaukas. med. Gesellsch.* 1878 und 1879 demonstrirt und in *Bull. acad. St. Petersburg* 21, 243 und 22, 533 veröffentlicht wurden. Er fand in der Bierhefe Leucin, Tyrosin, Glycerinphosphorsäure, Pepton und bestimmte für die bei 100° getrocknete Substanz: Albumin 1.29 pCt., Invertin 4.19 pCt., Extraktivstoffe 51.12 pCt., Hefenrückstand 42.02 pCt., Aetherrückstand 1.38 pCt.

Herter.

Studien über Milch von Heinrich Struve (*Journ. pr. Chem.* N. F. 27, 249—256). Nach Verfasser enthält die Frauenmilch wie die Kuhmilch das Casein theils in ungelöstem, theils in gelöstem Zustande; die Trennung geschieht durch Dialyse (siehe oben). Ein Theil des ungelösten Caseins bildet die Hüllen der Fettkügelchen.

Diese Hüllen lösen sich in der stärker alkalischen Frauenmilch beim Stehen bald auf; so erklärt Verfasser das abweichende Verhalten beider Milcharten gegen Aether (vergl. Radenhausen, *diese Berichte* XIV, 366, 2597) und die bei optischen Fettbestimmungen in der Frauenmilch oft zu niedrig ausfallenden Resultate. Das Casein der Frauenmilch reagiert sauer wie das der Kuhmilch (gegen Biedert, *Die Kinderernährung im Säuglingsalter*, Stuttgart 1880). Zur getrennten Bestimmung von Casein neben Albumin in solchen Fällen, wo das durch Essigsäure und Kohlensäure aus der verdünnten Milch (resp. Rahm) ausgefallte Casein sich nicht gut abfiltrieren lässt, erwärmt Verfasser die unfiltrirte Flüssigkeit auf dem Wasserbade bis zur Coagulation des Albumins, filtrirt und behandelt den durch Aether entfetteten, bei 100° getrockneten, auf dem Filter gesammelten Niederschlag mit verdünntem Ammoniak, welches nach Verfasser das Albumin nicht löst. In verdünnter Kalilauge lösen sich beide Stoffe unter Entwicklung von Ammoniak; wird eine solche Lösung gekocht und dann mit Essigsäure übersättigt, so entwickelt das Albumin Schwefelwasserstoff, nicht aber das Casein. Verfasser theilt folgende zwei Analysen von Frauenmilch und von Kuhmilch mit: Butter 2.76 resp. 3.52 pCt., Casein, unlösliches 0.46 resp. 2.55, lösliches 0.14 resp. 0.07, Albumin 0.94 resp. 0.38, Pepton (durch Tannin gefällt) 0.41 resp. 0.32, Zucker 3.68 resp. 3.81, Salze 0.21 resp. 0.75 pCt.

Herter.

Beiträge zur Filtrationslehre von Em. N. v. Regéczy (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 30, 544—595). Verfasser kritisirt die Arbeiten von Runeberg (*diese Berichte* XV, 2627) und von Gottwalt (*diese Berichte* XIII, 2238) und theilt einige Versuche mit, welche nach dem p. 581 beschriebenen Verfahren angestellt wurden. Destillirtes Wasser, Natriumchlorid- und Kupfersulfatlösung, Milchserum und verdünntes Eiereiweiss wurden durch Fischblase, Schweinedünndarm oder Eiermembran filtrirt. Die Filtrationsgeschwindigkeit nimmt bei gleichbleibendem Druck mit der Zeit ab (Eckhardt). Diese Abnahme beruht, wie Verfasser gegen E. und R. ausführt, auf Verstopfung der Poren und nicht auf einer Druckwirkung; sie tritt auch bei Anwendung von Papierfiltern ein, welche der Trichterwand glatt anliegen, und vorübergehende Druckentlastung ist nach Verfasser (übereinstimmend mit G. gegen R.) nicht im Stande, dieselbe aufzuheben; durch Auswaschen der Filtrationsmembran mit Wasser (ohne Erniedrigung des Druckes) kann dagegen die ursprüngliche Filtrationsgeschwindigkeit wieder hergestellt werden. Mit steigendem Druck nimmt die Menge der filtrirenden Flüssigkeit zu (Valentin); bei Filtration durch starre capillare Räume würde nach Poiseuille (*Mém. pr. p. div. sav. à l'ac. des sc.* IX, 433; 1846) das Filtrat direkt proportional dem Drucke zunehmen, bei Anwendung der (elastischen) Membrane wächst

dagegen die Menge des Filtrats schneller als der Druck, wie Verfasser unter Anwendung besonderer Cautelen übereinstimmend mit Schmidt (*Ann. Chem. Pharm.* 99, 339; 1856), abweichend von R., fand. Eiweiss-haltige Flüssigkeiten geben ein eiweissärmeres Filtrat (Valentin). Bei niedrigerem Filtrationsdruck ist der relative Eiweissgehalt des Filtrats grösser als bei höherem; da die Druckerhöhung aber die Filtrationsgeschwindigkeit erheblich steigert, so bewirkt dieselbe trotzdem eine Vergrösserung der absoluten Eiweissmenge im Filtrat. Es ist daher nicht statthaft, mit R. den pathologischen Uebergang von Eiweiss in den Harn durch eine Herabsetzung des Blutdrucks zu erklären.

Herter.

Beiträge zur Kenntniss der Milchsecretion von Schmidt-Mülheim (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 30, 602—615). Die von manchen Autoren vertretene Annahme, dass ein bedeutender Theil der Milch erst während des Melkens sich bilde, würde durch Differenzen in der Zusammensetzung der verschiedenen Portionen eines Gemelkes bewiesen werden. Verfasser analysirte mehrmals die ersten und die letzten 500 ccm, welche von den Hinterstrichen des Euters einer Kuh während einer Melkung gewonnen wurden. Er fand übereinstimmend mit früheren Analytikern die letzten Portionen viel reicher an Fett als die ersten, was durch mechanische Verhältnisse bei der Entleerung erklärt wird; die Bestimmung der festen Bestandtheile, der Asche und des Zuckers in den verschiedenen Portionen ergab dagegen dem Verfasser eben so wenig wie Franz Hofmann (*Die Neubildung der Milch während des Melkens*. Leipzig. Univ.-Progr.) erhebliche Differenzen, auch nicht die Bestimmung von Casein, Albumin und Pepton.

Herter.

Beiträge zur Chemie und Physiologie des Blutserums von A. E. Burckhardt (*Arch. f. exp. Pathol.* 16, 322—343). Burckhardt verfolgte den Einfluss des Hungers (ohne Entziehung des Trinkwassers) auf den Albuminstoffgehalt des Blutserums. Die Bestimmung des Paraglobulins geschah mittelst der Dialyse, denn bei der von Hammarsten (*Arch. f. d. ges. Physiol.* 17, 413; 18, 41) empfohlenen Ausfällung mit Magnesiumsulfat erhält man dasselbe stark verunreinigt mit einem Albuminstoff, der durch Dialyse nicht fällbar ist und daher den Albuminen zugezählt werden muss. Die Gesamtmenge der Albuminstoffe fand Burckhardt nach 80—144stündiger Nahrungsentziehung etwas verringert (Panum, *Arch. f. path. Anat.* 29, 293; 1864), ebenso das spezifische Gewicht des Serums. Diese Verringerung beruht auf dem Sinken des Albumingehalts (von 6.14 bis 4.59 pCt. vor dem Hungern auf 5.53 bis 3.78 pCt.), welchem aber ein fast ebenso beträchtliches Steigen des Paraglobulins (von

1.62 bis 0.71 pCt. auf 2.23 bis 0.81 pCt.) gegenübersteht. Der Werth für Paraglobulin in Procenten des Gesamteiweisses stieg von 21.2 bis 10.6 auf 31.6 bis 13.6. Controlversuche über den Einfluss der Blutentziehungen siehe im Original. In den ersten Hungertagen findet bekanntlich eine reichlichere Eiweisszersetzung statt als in der späteren Inanitionszeit; Voit erklärte dieselbe durch den Zerfall des vorhandenen Vorraths an (>circulirendem<) Eiweiss im Blut und Säften. Nach Verfasser reicht aber das verschwundene Serumalbumin zur Lieferung der nach Voit (*Zeitschr. f. Biol.* 2, 363; 1866) ausgeschiedenen Harnstoffmengen nicht aus, es muss also schon während der ersten Hungertage ein Zerfall von Organeiwiss stattfinden. *Hertter.*

Ueber die Hippursäurebildung beim Menschen in Krankheiten von Franz Kronecker (*Arch. f. exp. Pathol.* 16, 344—360). Nach Jaarsveld und Stockvis (*diese Berichte* XII, 2164) wird bei parenchymatösen Nierenleiden die eingeführte Benzoësäure, abweichend von der Norm, nicht oder nur zum Theil als Hippursäure im Harn ausgeschieden. Verfasser, welcher sich der Bunge-Schmiedeberg'schen Trennungsmethode (l. c. VI, 233) bediente, constatirte dasselbe abnorme Verhalten bei allen Nierenleiden; in dem innerhalb 12 Stunden nach Eingabe von 0.5 g benzoësauren Natriums entleerten Harn betrug die Benzoësäure 5.12 bis 91.2 pCt. von der Gesamtmenge beider Säuren. Sogar eingeführte Hippursäure wurde bei Nierenschrumpfung grösstentheils als Benzoësäure ausgeschieden (vergl. Jaarsveld und Stockvis, l. c., Schmiedeberg, *diese Berichte* XV, 256). In einem Fall von typhösem Fieber fand sich nach Einführung von benzoësaurem Natrium keine Benzoësäure im Harn, während Weyl und von Anrep bei fiebernden Thieren eine Vermehrung derselben antrafen. *Hertter.*

Zur Pharmakologie des Mangans und Eisens von Rudolf Kobert (*Arch. f. exp. Pathol.* 16, 361—392). Kobert führt unter Anderem aus, dass das Mangan von Magen und Darm aus ungiftig ist (es wird nicht oder in sehr geringer Menge resorbirt), vom Blut aus aber als eines der stärksten metallischen Gifte wirkt. *Hertter.*

Ueber die physiologische Wirkung der Platinbasen von Franz Hofmeister (*Arch. f. exp. Pathol.* 16, 393—439). Eine Vermehrung der Zahl der Ammoniakgruppen innerhalb des Moleküls hat ein immer stärkeres Hervortreten einer curareartigen Wirkung zur Folge; die Art der Bindung innerhalb des Moleküls sowie der Umstand, ob das Platin in demselben als zwei- oder vierwerthig fungirt, ist für die toxische Wirkung ohne Belang. *Hertter.*

Ueber die Phosphorsäureverbindungen in der Milch von A. Baginsky (*Zeitschr. physiol. Chem.* VII, 354—361). Verfasser

fand das Verhältniss der Phosphorsäure des Caseïnniederschlags (Casein, Nucleïn, Lecithin) zu derjenigen des Filtrats

in roher Milch	= 1:3.05 bis 3.35
in condensirter Milch der Fabrik Romanshorn	= 1:3.10
in Scherff'scher, auf 120° erhitzter Milch	= 1:3.53 bis 3.94
in Frauenmilch (Lactation im 5. Mon.)	= 1:2.3.

Schotten.

Zum Quecksilbernachweis von V. Lehmann (*Zeitschr. physiol. Chem.* VII, 362—365). Verfasser erkennt die von Paschkis (*diese Berichte* XV, 2626) angegebenen Verbesserungen der Ludwig'schen Methode an, bleibt aber bei seinem früher (*diese Berichte* XIV, 2847) ausgesprochenen Urtheil, dass die Methode complicirt und zeitraubend ist. Auch dürfte sie an Genauigkeit der Mayer'schen nicht gleich kommen, nach welcher es dem Verfasser neuerdings gelang, 0.1 mg Quecksilberchlorid in 500 ccm Harn mit voller Deutlichkeit nachzuweisen.

Schotten.

Ueber den Einfluss des Eisenoxydhydrats und der Eisenoxydulsalze auf künstliche Magenverdauung und Fäulniss mit Pankreas von N. A. Bubnow (*Zeitschr. physiol. Chem.* VII, 315—353). Die Verdauung von Fibrin durch künstlichen Magensaft wird durch geringe Mengen Eisen nicht beeinträchtigt; nach Zusatz von 1—5 pCt. Eisenoxyd oder Eisenoxydulsalz wird das Fibrin langsamer und nur unvollständig gelöst. Unter den gelösten Produkten findet sich Propepton und Pepton. — Auf die Fäulniss von Fibrin durch Pankreas übt Eisenoxydhydrat so gut wie keinen Einfluss. Ein Gehalt von 5 pCt. Eisenchlorür oder Eisenvitriol verhindert das Auftreten von Fäulnissprodukten, wie Mikroorganismen, Schwefelwasserstoff, Indol, Phenol, Oxysäuren; dagegen ist in den mit Eisensalz versetzten Lösungen bedeutend mehr Leucin, Tyrosin und Pepton vorhanden.

Im Anschluss an diese Versuche theilt der Verfasser noch einige mit, welche die im Darmkanal verlaufenden Reduktionsprocesse illustriren sollen. Er gab Hunden mit der Speise Eisenoxydhydrat und bestimmte, nachdem sich Eisen in den Fäces gezeigt hatte, den Gehalt an Eisenoxydul in Magen, Dünndarm und Dickdarm. Es zeigte sich, dass die Reduktion bereits im Magen beginnt und ununterbrochen bis zum Ende des Dickdarms anwächst.

Schotten.

Ueber die flüchtigen Säuren des Pferdeharns und das Verhalten der flüchtigen Fettsäuren im Organismus von C. Schotten (*Zeitschr. physiol. Chem.* VII, 375—383). In dem aus frischem, mit Schwefelsäure angesäuertem Pferdeharn gewonnenen Destillat fanden sich ausser der durch Zersetzung von Hippursäure gebildeten Benzö-

säure: Ameisensäure, Essigsäure und Fettsäuren mit höherem Kohlenstoffgehalt. Nach Analyse der Silbersalze müssen diese Säuren bis zu solchen mit mindestens acht Kohlenstoffatomen hinaufgehen. Die Trennung der kohlenstoffreichen Fettsäuren und der Benzoösäure von Ameisensäure und Essigsäure geschah durch Ausschütteln der wässrigen Destillate mit kleinen Quantitäten Aethers. Städeler (*Ann. Chem.* 77, 17) isolirte aus dem Destillat von Pferde- und Kuhharn zwei Säuren, von ihm Damol- und Damalursäure genannt, denen er nach der Analyse der Barytsalze und eines Silbersalzes die Formeln $C_{12}H_{22}O_2$ resp. $C_7H_{12}O_2$ zuertheilte. Die Annahme derartiger ungesättigter Fettsäuren ist nach der vorliegenden Untersuchung des Verfassers ungerechtfertigt und wird zur Genüge dadurch erklärt, dass Städeler die Benzoösäure aus seinem Destillat nicht entfernte. Ein Gehalt der gesättigten Fettsäuren von 10–20 pCt. Benzoösäure genügt aber, um den Wasserstoffgehalt so weit herabzudrücken, wie ihn Städeler fand.

Der Harn des Menschen und der Fleischfresser enthält nach den Untersuchungen von Thudichum, Buligin, Salkowsky u. A. ebenfalls Ameisensäure, Essigsäure und kohlenstoffreichere Fettsäuren. Verfasser gab Hunden mit der gewöhnlichen Nahrung 10–20 g Fettsäuren von der Ameisensäure bis hinauf zur Capronsäure in Form der Natronsalze und fand, dass die Capronsäure, Valeriansäure und die beiden Buttersäuren fast vollständig zu Kohlensäure oxydirt werden. Von der Essigsäure dagegen ging ein erheblicher Theil unverändert in den Harn über und von der Ameisensäure sogar 26 pCt. der eingegebenen Menge.

Schotten.

Ueber den Sauerstoffgehalt des Methämoglobins von G. Hüfner und Richard Külz (*Zeitschr. physiol. Chem.* VII, 366–375). Das Methämoglobin, welches sich unter der Einwirkung oxydirender Substanzen aus Oxyhämoglobin bildet, steht nach den Versuchen von Hoppe-Seyler (*Zeitschr. physiol. Chem.* V, 149) in Bezug auf seinen Sauerstoffgehalt zwischen dem Hämoglobin und Oxyhämoglobin, während es Andere (vergl. Jäderholm, *diese Berichte* XIV, 2288) als ein Hyperoxyd des Oxyhämoglobins auffassen. Der Sauerstoff ist im Methämoglobin fester gebunden als im Oxyhämoglobin und wird weder im Vacuum noch durch Kohlenoxyd ausgetrieben. Es ist den Verfassern nun gelungen durch Stickoxyd den Sauerstoff auszutreiben. Bei Gegenwart von Harnstoff, der die sich bildende salpetrige Säure zersetzt, entsteht aus Methämoglobin Stickoxydhämoglobin. Vergleichende Versuche mit Oxyhämoglobin ergaben nun, dass beide gleiche Mengen locker gebundenen, durch Stickoxyd austreibbaren Sauerstoff enthalten. Es wurden durch photometrische Bestimmung auf gleichen Farbstoffgehalt gebrachte Lösungen mit 1 pCt.

Harnstoff versetzt, mit Luft gesättigt und darauf mit abgemessenen Mengen Stickoxyd geschüttelt. Die Volumina des aus beiden Lösungen entwickelten Stickstoffs waren gleich.

Schotten.

Bestimmung des Molekulargewichtes vom Schweinehämoglobin durch Verdrängung des Kohlenoxyds seiner Kohlenoxydverbindung mittelst Stickoxyd von Richard Külz (*Zeitschr. physiol. Chem.* VII, 384—398). Nach der von Hüfner angegebenen und zuletzt von Marshall (*diese Berichte* XVI, 574) benutzten Methode fand der Verfasser das Molekulargewicht des Kohlenoxydhämoglobins = 13541, mithin des Hämoglobins = 13513. Marshall fand für das Hämoglobin des Hundes 14119.

Schotten.

Eine empfindliche Reaktion auf Kynurensäure von M. Jaffé (*Zeitschr. physiol. Chem.* VII, 399—402). Wenn man Kynurensäure in einem Porzellanschälchen mit Salzsäure und chlorsaurem Kali versetzt und auf dem Wasserbade oder vorsichtig über freiem Feuer zur Trockne abdampft, so erhält man einen röthlichen Rückstand, der beim Anfeuchten mit Ammoniak sich zunächst braungrün, nach kurzer Zeit aber smaragdgrün färbt. Die Intensität der Färbung nimmt beim Stehen an der Luft zu. Beim Erwärmen geht die grüne oder blaugrüne Farbe in schmutzigviolett über. Aus den Einwirkungsprodukten von Salzsäure und chlorsaurem Kali auf Kynurensäure liess sich Tetrachloroxykynurin, $C_9H_3Cl_4O_2N$, isoliren. Dasselbe ist löslich in Alkohol und Aether und krystallisirt aus heissem Eisessig in gelben Blättchen oder Prismen, die bei 179° schmelzen. Aus Lösungen in ätzenden und kohlensauren Alkalien wird es durch Säuren wieder gefällt. Es liefert die oben angegebene Reaktion in weit geringerem Grade als das Rohprodukt, dessen übrige Bestandtheile von dem Verfasser gegenwärtig noch untersucht werden.

Schotten.

Ueber die Anwendung von Phosphorsäure anstatt Schwefelsäure bei der Pettenkofer'schen Reaktion auf Gallensäuren (*Journ. pr. Chem.*, N. F., 27, 424). Die Reaktion gelingt sicher, wenn man die zu prüfende feste Substanz nebst einer Spur Rohrzucker in 1 bis 3 Tropfen einer Mischung löst, die aus 5 Volumen käuflicher, syrupdicker Phosphorsäure und 1 Volum Wasser besteht. Das Probirrohr wird durch Eintauchen in kochendes Wasser erwärmt.

Schotten.

Die Ptomaine; chemische, physiologische und gerichtlich-medizinische Untersuchungen von J. Guareschi und A. Mosso (*Archives italiennes de Biologie* II, 367; *Referat von Drechsel*; *Journ. pr. Chem.*, N. F., 27, 425—432). Ochsenblutfibrin wurde während fünf Sommermonate unter einer durch Wasser abgeschlossenen Glocke von Zinkblech sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit wurde die dicke Flüssigkeit mit Schwefelsäure versetzt eingedampft, dann mit

Barytwasser übersättigt und wiederholt mit Chloroform extrahirt. In die verschiedenen Extrakte ging immer dasselbe Ptomain über. Es liefert mit allen gebräuchlichen Alkaloidreagentien Reaktionen. Gold- und Platinsalz sind krystallisirt. Letzteres ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether und hat die Zusammensetzung $(C_{10}H_{15}N.HCl)_2PtCl_4$. Die physiologische Wirkung dieses Ptomains, ebenso wie diejenige eines aus gefaultem Menschenhirn neben viel Ammoniak und Trimethylamin durch Aetherextraktion gewonnenen Ptomains ist ähnlich der des Curare, indem die Erregbarkeit der Nerven und Muskeln herabgesetzt wird: aber die Wirkung ist viel schwächer, da beispielsweise eine 76 g schwere Ratte nach Injektion von 0.02 g Ptomain, ein 2 kg schwerer junger Hund nach 0.09 g salzsaurem Ptomain keine bemerkenswerthen Erscheinungen zeigt.

Schotten.

Analytische Chemie.

Die Bestimmung der Alkalien bei Gegenwart von Phosphor- und Borsäure von Max Kunde und Georg Tenthorn (*Chem. Centralblatt* 1883, 266—270). Die Trennung der Alkalien von Phosphorsäure und Borsäure geschieht nach einer von W. Knop angegebenen Methode. Die zu untersuchende Substanz wird mit sehr wenig Wasser und einigen Tropfen Salzsäure gelöst, dazu eine Lösung von Kieselsäure in rauchender Flusssäure — etwa die doppelte zur Verwandlung in Kieselfluoralkalien nöthige Menge — zugegeben und auf dem Wasserbade bis auf wenige Kubikcentimeter eingedampft. Den Rückstand spült man mit Alkohol (20—25 cc) in ein Becherglas und versetzt mit der dreifachen Menge Aether, wodurch das Kieselfluoralkali als schwerer krystallischer Niederschlag, gemengt mit überschüssiger Kieselsäure abgeschieden wird. Nach 4—6 Stunden wird filtrirt, Filter und Niederschlag in einer Platinschale verbrannt und geglüht, das Fluorsilicium mit sehr reichlichem Ueberschuss reiner concentrirter Schwefelsäure ausgetrieben und diese sehr vorsichtig abgeraucht. Zur Trennung der Alkalien vom Reste der Kieselsäure wird der Rückstand mehrere Male mit einem Gemische von Ammoniak und kohlenanrem Ammoniak übergossen und auf dem Wasserbade zur Trockniss gedampft, dann durch ein kleines Filter gegeben. Nach Eindampfen der Lösung werden die Alkalien in bekannter Weise als Sulfate bestimmt.

Schertel.

Bestimmung von Chlor, Schwefelsäure und Chrom in Gegenwart organischer Substanz von Charles T. Pomroy (*Americ. Chem. Journ.* 5, 41).

Schertel.

Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs in Sulfocarbonaten von A. Müntz (*Compt. rend.* 96, 1430). Um für technische Zwecke die Menge Schwefelkohlenstoffs in Sulfocarbonaten schnell und mit ziemlicher Genauigkeit zu ermitteln, schlägt Verfasser vor, 42g des Salzes (das sind 30ccm) mit 100ccm Wasser und 100ccm einer gesättigten Zinksulfatlösung in einem 500g Kolben zum Kochen zu erhitzen und die Dämpfe durch ein langes Rohr, dessen obere Hälfte mit einem kleinen Kühler umgeben ist, in ein ca. 60ccm fassendes in $\frac{1}{10}$ ccm getheiltes Messgefäß, in welches man ca. 30ccm gewöhnliches Petroleum gegeben hat, zu leiten. Da Schwefelkohlenstoff mit Petroleum ohne Contraction sich mischt, so hat man nach Beendigung des Versuchs, den man unterbricht, sobald ca. 10—12ccm Wasser überdestillirt sind, nur die auf dem Wasser schwimmende Schicht zu messen und von der gefundenen Zahl die Menge des angewendeten Petroleums abzuziehen, um die Quantität Schwefelkohlenstoff zu finden, Für die am Kühlrohr hängen bleibenden Tröpfchen zählte man noch 0,2ccm zu der gefundenen Menge hinzu.

Pinner.

Ueber die Zusammensetzung mineralischer Brennstoffe von Boussingault (*Compt. rend.* 96, 1452). Verfasser theilt eine Reihe von Analysen von verschiedenen Bitumenarten mit.

Pinner.

Ueber die Verwendung von Rosolsäure als Indicator, und weitere Bemerkungen über die Verwendung von Phenolphthalein und Methylorange von Robert J. Thomsen (*Chem. News* 47, 184—186, vergl. *diese Berichte* XVI, 976). Die Rosolsäure giebt als Indicator scharfe Resultate bei der Titration von fixem Alkali, von Alkalimono- oder Bicarbonat (die Kohlensäure ist durch Kochen zu vertreiben), von Natriumsulfit, von Natriumsilicat, von freier Schwefel-, Salpeter-, Salz- und Oxalsäure; weniger zuverlässig sind die Resultate bei Weinsäure, unbrauchbar bei Essig- und Citronensäure, erträglich bei Ammoniak, weil Ammoniaksalze die Endreaktion etwas verzögern; Anwesenheit von Borax macht die Endreaktion unscharf, Thonerde bewirkt zu hohe Resultate, Natriumsulfit und -hyposulfit sind gegen Rosolsäure neutral, gleichfalls primäres Alkaliphosphat, RH_2PO_4 , welches sich ebenso gegen Methylorange verhält; dagegen ist dem Phenolphthalein gegenüber das Dialkaliphosphat, R_2HPO_4 ($\text{R} = \text{K}$ oder Na , nicht aber $= \text{NH}_4$) neutral; man kann also eine Bestimmung von Alkaliphosphat (resp. Phosphorsäure) in der Weise vornehmen, dass man die Lösung zunächst so lange mit Säure (resp. Alkali) versetzt, bis schwache Reaktion mit Methylorange eintritt und dann mit Normalalkali unter Zusatz von Phenolphthalein titirt, wobei 1 Atom Natrium einem Molekül Phosphorsäure entspricht. Unter Anwendung von Phenolphthalein kann man Citronen- und Essigsäure in der Kälte titiren.

Gabriel.

Bericht über Patente

von Rud. Biedermann.

Holbrook Gaskell und Ferd. Hurter in Widnes. Fabrikation von Natriumbicarbonat. (Engl. P. 2876 vom 17. Juni 1882.) Die Erfinder behandeln nicht, wie gewöhnlich, Sodakristalle mit Kohlensäure, sondern wenden wasserfreie Soda an, die von einem Gemisch von Dampf und Kohlensäure getroffen wird. Oder die Soda soll erst mit Wasser oder mit Dampf behandelt werden, so dass sich das Monohydrat bildet, welches alsdann der Kohlensäure ausgesetzt wird.

Josiah Wyckliffe Kynaston in Liverpool (England). Verfahren zur Erzeugung von eisenfreier schwefelsaurer Thonerde. (D. P. 21526 vom 31. August 1882.) Die durch Behandlung von Bauxit mit heisser Schwefelsäure gewonnene Lauge wird von dem Rückstand getrennt und neutralisirt. Um das Eisen, welches als Oxyd vorhanden sein muss, auszuschleiden, setzt man der Lösung frisch gefälltes, noch feuchtes Mangansuperoxyd zu, welches vorher mit verdünnter Schwefelsäure gewaschen ist, oder das Mangansuperoxyd wird in der Thonerdelösung durch Zusatz eines Mangansalzes und eines oxydirenden Reagens erzeugt. Das Mangansuperoxyd schlägt das Eisen nieder. War jedoch ein Mangan- oder ein Eisenoxydsalz in der Lösung vorhanden, oder war die Lösung nicht ganz neutral, so löst sich ein Theil des Mangans. Die Thonerdelösung wird von Mangan- und Eisenniederschlag abgezogen, und sollte Mangan darin aufgelöst sein, so wird die Lösung mit einem geringen Ueberschuss Chlorkalklösung behandelt; nach 24 bis 48 Stunden scheidet sich das Mangan als Superoxyd aus, welches zur Ausscheidung des Eisens aus einer neuen Quantität Thonerdelösung verwendet werden kann. Die nunmehr gereinigte Lösung bedarf nur noch der Concentrirung, um eisenfreies Thonerdesulfat zu liefern. Aus dem Niederschlag von Eisen und Mangan wird ersteres durch verdünnte Schwefelsäure gelöst.

Farnham Maxwell Lyte in London. Neuerungen in dem Verfahren, antimonhaltige Erze chlorirend zu rösten. (D. P. 22131 vom 20. Mai 1882.) Wenn man Erze, welche Blei, Silber, Kupfer oder Nickel und Antimon oder Arsen enthalten, mit Kochsalz röstet, so entweichen bei der hohen Rösttemperatur neben dem Chlorantimon u. s. w. auch Dämpfe von Chlorsilber und Chlorblei. Um diesen Verlust zu vermeiden, setzt man die gerösteten oder ungerösteten Metallsulfide in einem Flammofen oder einer Muffel der Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure bei einer Temperatur von 250—400° C. aus. Die weniger flüchtigen Chloride des Silbers und

Bleies bleiben vollständig zurück, während Chlorantimon entweicht, dessen Dämpfe mittelst einer Salzlösung condensirt werden. Aus der Lösung wird durch Eisen oder Zink metallisches Antimon abgeschieden. — Mittelst heisser Kochsalzlösung werden Chlorblei und Chlorsilber ausgelaugt; beim Erkalten scheidet sich Chlorblei zum Theil krystallinisch ab. Aus der abgegossenen Flüssigkeit werden das Silber und die Reste des Bleies durch Zink als Metalle gefällt und beide auf bekannte Weise getrennt.

Joseph Beasley in Handsworth (Stafford). Fabrikation von Eisen und Ofenfutter dazu. (Engl. P. 2820 vom 15. Juni 1882.) Um ein völlig phosphorfreies schmiedbares Eisen oder Stahl aus Roheisen zu gewinnen, sollen die Puddelöfen, bezw. Converter ein Futter erhalten, welches aus einem Gemisch von Eisenoxyd, 25 pCt. Kalk und 2 pCt. Kochsalz mit 5 bis 10 pCt. verdünnter Salzsäure hergestellt ist.

James Whiting in Manchester. Verfahren zum Phosphorisiren von Bronze oder Messing behufs Erzeugung von Draht, Blechen u. dergl., sowie zum Herstellen von Drahtgeweben. (D. P. 22701 vom 31. Mai 1882.) Starker Bronze-, Messing- oder anderer Draht wird längere Zeit in eine Lösung von 0.125—5 pCt. Phosphor in Aether, Schwefelkohlenstoff oder Olivenöl, 5—10 pCt. Schwefelsäure und 85—95 pCt. Wasser gelegt, wobei das Metall Phosphor aufnehmen soll. Den Draht zieht man alsdann um eine Nummer feiner und bringt ihn in eine geschlossene Retorte, deren Boden mit einer dünnen Schicht Phosphor versehen ist, so dass die entwickelten Phosphordämpfe über den Draht streichen. Hierauf wird derselbe in Holzkohle gepackt, diese entzündet und der Draht eine Zeit lang in der Hitze gehalten, so dass er erweicht und wieder um eine Nummer feiner gezogen werden kann.

G. Robertson Hislop in Paisley. Behandlung von Gaskalk zur Gewinnung von Schwefel. (Engl. P. 2730 vom 10. Juni 1882.) Der Gaskalk wird mit Theer oder Koks gemischt und erhitzt. Die calcinirte Masse wird in Wasser gelöscht. Wenn durch Reduktion von Calciumsulfat viel Sulfid zugegen ist, so kommt die Masse in den ersten Gasreiniger, wo durch die im Gas enthaltene Kohlensäure das Sulfid zersetzt wird. Der Schwefelwasserstoff wird dann durch Eisenoxyd beseitigt. Auch Gips soll in dieser Weise behandelt werden, wobei dann das Sulfid durch die Kohlensäure von Ofengasen zersetzt werden soll.

Henry Aitken in Falkirk. Behandlung bituminöser, kohlehaltiger und kalkhaltiger Stoffe. (Engl. P. 2682 vom 8. Juni 1882.) Die sehr ausführliche Patentschrift bezieht sich auf die Gewinnung von Gas, Oel, Theer, Koks, Harz, Schwefel und Ammoniakflüssigkeit aus Steinkohle, Braunkohle, Holz, Torf, bitumi-

nösen Schiefen, Kalk- und Sandsteinen. Um Koks zu gewinnen, wird ein dem Coppee'schen ähnlicher Ofen benutzt. Die entwickelten Gase werden nach Abscheidung von Ammoniakwasser und Kohlenwasserstoffen in die den Ofen umgebenden Züge geleitet, wo sie mit hineingepresster Luft verbrennen. Zur Gewinnung von Gas, Theer und Ammoniakwasser wird ein anderes aus zwei Retorten bestehendes Ofensystem benutzt, in welche Luft bzw. Wasserdampf gepresst werden kann. In solchen Oefen werden auch Coks, die noch Ammoniak liefern können, sowie kohlehaltige Kalksteine, Eisen- und andere Erze behandelt.

Johann Feix in Albrechtsdorf (Böhmen). Verfahren zur Emaillirung von keramischen Gegenständen. (D. P. 22718 vom 13. December 1882.) Ein aus Glas, Terracotta, Steingut, Porzellan oder dergl. bestehender Gegenstand wird zunächst mit einer die Elektrizität leitenden Schicht überzogen, indem man denselben z. B. mit Lösungen von Platinchlorid oder Silbernitrat bestreicht, erhitzt, dann mit Emailmasse in gewünschter Weise decorirt, das Email einbrennt und sodann elektrolytisch mit dem betreffenden Metall überzieht. Der galvanische Ueberzug lässt natürlich das Email frei und befestigt dasselbe dadurch, dass er etwas über die Umrisse desselben hinauswächst. Durch Vergolden, Versilbern, Färben, Poliren, Platiniren u. s. w. können sodann auf den Metallflächen des Gegenstandes die verschiedensten Effecte hervorgerufen werden.

Vorwohler Portland-Cement-Fabrik, Prüssing, Planck & Co. in Holzminden. Verfahren zur Herstellung von hydraulischem Cement aus Hochofenschlacke, Kalkhydrat und Wasserglas. (D. P. 22299 vom 8. Juli 1882.) Pulver von Kalkhydrat wird mit Schlackenmehl vermischt und mit soviel Wasserglaslösung versetzt, dass die Masse erstarrt. Aus derselben werden unter hohem Druck Steine gepresst, die dann bei Luftabschluss und in einem reducirenden Gasstrom gar gebrannt werden. Die Art des Brennens soll die Bildung von mangansaurem Kalk verhindern, der den Cement stark treibend macht.

H. M. F. J. Graf de la Tour du Breuil in Paris. Vulcanisiren von Kautschuk. (Engl. P. 2554 vom 30. Mai 1882.) Das Erhitzen des mit Schwefel gemischten Kautschuks, bzw. der daraus geformten Gegenstände, wird in Salzlösungen, z. B. Chlorcalciumlösung, die auf 140—150° erhitzt werden können, vorgenommen.

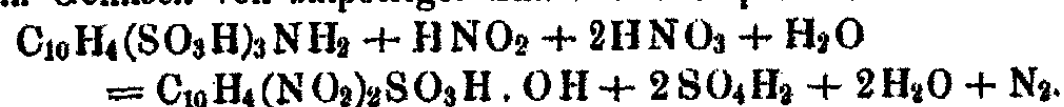
Heinrich Ujhely in Wien. Behandlung von Fuselöl. (Engl. P. 2517 vom 26. Mai 1882.) Um das Fuselöl zu reinigen und von schlechtem Geruch zu befreien wird dasselbe mit Petroleumessenz gemischt. Sobald nach längereem Stehen das Wasser sich abgesetzt hat, wird es abgezogen. Dann wird das Petroleum von dem Amylalkohol abdestillirt.

H
e
-
b
fr
V
18k
nri
er

14

A
n
2
u
2n
c
it
04

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a/M. Darstellung von α -Naphthylamintrisulfosäure und Verwendung derselben zur Gewinnung von Binitronaphtholmonosulfosäure. (D. P. 22545 vom 2. September 1882.) Das Naphthylamin wird zunächst in die Monosulfosäure verwandelt. Man trägt dann einen Theil der schwer löslichen α -Naphthylaminmonosulfosäure unter Abkühlung mit kaltem Wasser in drei bis vier Theile rauchender Schwefelsäure (40 pCt. SO_3) ein und erhitzt diese Mischung langsam auf 120° , bei welcher Temperatur das Erhitzen noch 6 bis 10 Stunden fortgesetzt wird. Das Sulfonierungsprodukt wird in kaltes Wasser gegossen. Durch Neutralisiren mit Kalkmilch erhält man das Calciumsalz der α -Naphthylamintrisulfosäure. Die Trisulfosäure wird nun mit einem Gemisch von salpetriger Säure und Salpetersäure behandelt:



10 kg α -naphthylamintrisulfosaurer Kalk, 3 bis 4 kg salpetrigsaures Natron und 6 kg Chilisalpeter werden in 30 L Wasser kochend gelöst, dann wird eine ebenfalls kochende Mischung von 8 kg Schwefelsäure mit 8 kg Wasser in jene Lösung eingegossen. Sobald die unter Rothgelfärbung entstehende starke Stickstoffentwicklung aufgehört hat, wird mit Potasche neutralisirt. Es entsteht ein dicker, gelbbrauner Brei von dem in Wasser schwer löslichen Kaliumsalz der Binitronaphtholmonosulfosäure, der abgepresst und umkrystallisirt wird. Das Natriumsalz dieser Säure bildet einen schön gelben Farbstoff.

Farbfabrik vorm. Brönner in Frankfurt a/M. Verfahren zur Umwandlung der von Schäffer beschriebenen β -Naphtholmonosulfosäure in zwei neue β -Naphthylaminsulfosäuren und Darstellung von Farbstoffen aus denselben. (D. P. 22547 vom 5. Juli 1882.) Die β -Naphtholmonosulfosäure (Ann. Chem. Pharm. 152, p. 296), liefert, mit Ammoniak bei hoher Temperatur behandelt, zwei neue β -Naphthylaminmonosulfosäuren. 60 kg β -naphtholmonosulfosaures Ammoniak (neutrales oder saures Salz) werden mit 12 kg Kalkhydrat oder irgend einem Ammoniak entbindenden Agens (20 kg calcinirter Soda) und 60 kg Wasser während 24 Stunden auf 180° unter Druck erhitzt. Die Reaktionsmasse wird dann in 50 L heissen Wassers gelöst und angesäuert. Die entstandene schwer lösliche β -Naphthylaminmonosulfosäure, das Hauptprodukt der Einwirkung, scheidet sich in krystallinischen Massen ab. Auch das Natriumsalz, mit kohlensaurem Natron und Salmiak erhitzt, giebt gute Resultate. Diese Naphthylaminmonosulfosäure unterscheidet sich in ihren Eigenschaften wesentlich von der aus β -Naphthylamin dargestellten, schwer löslichen Sulfosäure (vergl. D. P. 20760 der Badischen Anilin- und Sodafabrik, diese Berichte XVI. S. 449); sie löst sich in ca. 260 Theilen siedenden Wassers, die aus β -Naphthylamin dargestellte dagegen in ca. 70 Theilen. Sowohl

die freie Säure als auch ihre Salze zeichnen sich durch prachtvollen Silberglanz aus, der den Verbindungen der Säure aus β -Naphthylamin fehlt. Die Mutterlauge enthält noch eine in Wasser leicht lösliche β -Naphthylaminmonosulfosäure; zur Gewinnung derselben wird die Mutterlauge mit Soda neutralisirt, zur Trockne verdampft und mit 2 bis 3 Theilen Alkohol von 90° ausgekocht. Aus der angesäuerten alkoholischen Lösung scheidet sich die Säure beim Erkalten aus. Die so erhaltene β -Naphthylaminmonosulfosäure ist nicht identisch mit der leicht löslichen Sulfosäure aus β -Naphthylamin. Diese Säure löst sich in 190 Theilen 90 procentigem siedenden Alkohol, die andere in 100 Theilen Alkohol. Durch Combination der Diazverbindungen der beiden β -Naphthylaminmonosulfosäuren mit den Phenolen, Oxyphenolen und Naphtolen, deren Aether und Sulfosäuren entsteht eine Reihe Farbstoffe, deren Nüancen je nach dem zur Anwendung gekommenen Componenten zwischen gelb bis rothviolett bezw. braunroth schwankt. Die schwer lösliche Säure liefert die mehr gelben, die leicht lösliche Säure dagegen die mehr rothen bezw. blauen Nüancen.

W. Harmsen in Waldhof bei Mannheim. Verfahren zur Darstellung von gelben, orangen und rothen Farbstoffen durch Paarung von diazotirten Basen mit aromatischen Oxy-säuren und einer β -Oxynaphtoösulfosäure. (D. P. 22707 vom 9. September 1882.) Die Oxy-säuren der aromatischen Reihe geben, wenn sie mit gleichen Molekülen diazotirter Basen vermischt werden, Farbstoffe, deren Farbe mit steigendem Kohlenstoffgehalt der Componenten von gelb bis roth variirt. Die Carboxylgruppe der Oxy-säuren ist in den neuen Körpern unverändert enthalten. Oxyazocarbonsäuren lösen sich in Alkohol, während ihre Alkalisalze wasserlöslich sind und Wolle wie Seide direkt waschecht färben. Die Mischung wird durch Natronlauge alkalisch gemacht, wobei der Farbstoff als Salz in Lösung geht. Nachdem von einigen harzartigen Körpern abfiltrirt ist, wird das Filtrat mit Kochsalz ausgesalzen, wobei der Farbstoff in Flocken ausfällt. Da die Natriumsalze der vom Naphthylamin abzuleitenden Farbstoffe in Wasser nur schwierig löslich sind, so führt man diese in Sulfosäuren über. Die freie Säure wird mit dem doppelten Gewicht Schwefelsäure vom spec. Gew. 1.8 2 Stunden lang auf 160° erhitzt. Die tiefblaue Lösung wird in die vierfache Menge Wasser gegossen, wobei sich die besonders in verdünnter Schwefelsäure schwer lösliche Sulfosäure abscheidet. Die rothen Farbstoffe, welche sich von der β -Oxynaphtoösäure (durch Ueberleiten von Kohlensäure über β -Naphtolnatrium bei 280° und Ausfällen des in Wasser gelösten Rückstandes mit Salzsäure erhalten) ableiten, führt man jedoch dadurch bequem in die Sulfosäuren über, dass man an Stelle der Oxynaphtoösäure deren Sulfosäure anwendet. Die Oxynaphtoösäure wird in concentrirter Schwefelsäure gelöst und einige Zeit

lang bei 150° erhitzt. Man stellt das saure Calciumsalz dar, aus diesem das Natriumsalz, welches mit Diazokörpern zusammengebracht wird.

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren zur Darstellung brauner Azofarbstoffe aus Chrysoïdinen und Diazoverbindungen. (D. P. 22714 vom 8. November 1882.) Die Chrysoïdine, z. B. salzsaures Diamidoazobenzol, deren Sulfo- und Carbonsäuren können sich mit einem zweiten Molekül einer diazotirten Base oder Amidosäure paaren und Farbstoffe vom

Typus des Phenylendiamindiazobenzols,
$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2 \end{array} \left\{ \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_2 \end{array} \right\} \begin{array}{c} [1] \text{NH}_2 \\ [1] \text{NH}_2 \end{array}$$
,

liefern. Dadurch wird erzielt, dass die gelbe bis gelbrothe Nüance der Chrysoïdine in eine bräunliche übergeführt wird. So liefert das gewöhnliche Chrysoïdin durch Vereinigung mit Diazobenzolchlorid einen braunen Farbstoff, welcher fast die Nüance des Triamidoazobenzols (Bismarckbrauns) besitzt. Die Diazoverbindungen des Toluols, Xylols oder Cumols liefern ähnliche Farbstoffe von mehr röthlicher Nüance. Die aus α - und β -Naphthylamin und aus Amidoazobenzol erhaltenen Diazoverbindungen geben dunkler färbende Substanzen. Gewöhnlich sind die aus den basischen Chrysoïdinen und Diazoverbindungen entstehenden Farbstoffe in Wasser unlöslich, aber in Alkohol löslich. Um derartige Substanzen in Farbstoffe zu verwandeln, welche in Wasser löslich sind, führt man sie in Sulfosäuren über oder man geht von einer Chrysoïdinsulfosäure oder Chrysoïdincarbonsäure aus und lässt auf eine solche Substanz das Salz einer Diazoverbindung oder eine diazotirte Amidosäure einwirken. Oder man bringt ein Chrysoïdin mit einer diazotirten Amidosäure zusammen.

Eduard Musil in Neusiedl bei Wien. Verfahren zur Herstellung eines gelbgefaserten Papiers. (D. P. 22573 vom 27. September 1882.) Dem gewöhnlichen, fast fertig gemahlten Papierstoff setzt man eine grössere oder geringere Menge mit Salpetersäure behandelte und dadurch gelb gewordene, eiweisshaltige Fasern, wie Wolle, Seide, Federn u. s. w., zu und verarbeitet dann den Papierstoff in gewöhnlicher Weise zu Papier. Das so erhaltene Papier soll sich für Werthpapiere eignen.

Karl Schüler in Dresden. Trocknes galvanisches Element. (D. P. 22647 vom 30. November 1882.) In einen an seinen beiden Enden offenen Kupfereylinder wird ein ebenfalls an beiden Enden offener, aussen amalgamirter Zinkeylinder hineingestellt. Hierauf wird gebrannter Gyps mit einer gesättigten Lösung von Chlorzink, welcher ohne Zusatz von Wasser 7 pCt. Kochsalz zugesetzt wurden, in solchem Mengenverhältniss angerührt, dass der Gyps einen steifen Teig bildet, der sich eben noch giessen lässt. Dieser Teig wird zwischen beide Hohleylinder gegossen.

Berichtigungen:

- Jahrgang XVI, No. 4, S. 537, Z. 2 v. u. lies: »der freien Base wurde« statt »der freien wurde«.
- » » » 4, » 542, » 6 v. o. lies: »Produkte« statt »Verbindungen«.
- » » » 4, » 544, » 17 v. o. lies: »verwandeln würde« statt »verwandelt«.
- » » » 4, » 545, » 12 v. o. lies: »Oxalmethylin« statt »Oxymethylin«.
- » » » 4, » 547, » 6 v. o. lies: »nur« statt »uns«.
- » » » 4, » 544, » 12 v. o. lies: »Isobutyraldehyd« statt »Aceton«.
- » » » 9, » 1272 ist der Abhandlung der HHrn. A. Claus und K. Elbs der Titel beizufügen: »Zur Kenntniss des Amarins«.

Nächste Sitzung: Montag, 25. Juni 1883 im Saale der Bauakademie am Schinkelplatz.

Sitzung vom 25. Juni 1883.

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

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Hr. Tiemann verliest das folgende Protocoll der Vorstandssitzung vom 24. Juni 1883.

Protocoll der Vorstandssitzung vom 24. Juni 1883.

Anwesend die Herren: A. W. Hofmann, O. Doebner, J. F. Holtz, G. Krämer, H. Landolt, A. Pinner, C. Scheibler, F. Tiemann, H. Wichelhaus.

1. Die in der Sitzung vom 7. Januar 1883 ernannte Commission legt einen von ihr mit der Buchhandlung von R. Friedländer & Sohn vereinbarten Vertragsentwurf vor, welcher darauf abzielt, die genannte Firma von Neuem als buchhändlerischen Commissionair der Gesellschaft zu bestellen. Der Vertrag wird in der von der Commission vorgeschlagenen Fassung vom Vorstande angenommen und die Dauer des neuen Vertrages auf die Zeit vom 1. Januar 1884 bis 31. December 1887 festgesetzt.

2. Der Vorstand beschliesst, dass vom 1. Januar 1884 ab die Berichte an die chemischen Institute auf deutschen Universitäten und technischen Hochschulen zu einem praenumerando zu entrichtenden Preise von 25 Mark pro Exemplar direct von der Gesellschaft geliefert werden können, insofern die Directoren der bezeichneten Institute dies beantragen. Der Vorstand behält sich jedoch vor, von Fall zu Fall zu entscheiden, ob den einlaufenden Gesuchen zu entsprechen ist. Im Fall der Bewilligung sollen die einzelnen Hefte der bezüglichen Exemplare der Berichte frankirt per Post wie an die Mitglieder der Gesellschaft versendet werden.

3. Der Vorstand beauftragt die Redaction, das Erscheinen der jährlichen Register der Berichte möglichst zu beschleunigen.

4. Der Vorstand beauftragt die Redaction, geeignete Vorkehrungen zu treffen, um den gleichzeitigen Abdruck in den Berichten von Originalmittheilungen und Referaten über anderweitig veröffentlichte Ori-

ginalmittheilungen der nämlichen Autoren, welche den gleichen Gegenstand behandeln, thunlichst zu vermeiden.

5. Für das Register des Jahrgangs 1882 der Berichte werden dieselben Honorarsätze wie im Vorjahre bewilligt.

6. Auf Anregung des Hrn. Lothar Meyer beauftragt der Vorstand den Vorsitzenden, die Mitglieder der Gesellschaft zur Einsendung zweckentsprechender Programme für die Herstellung eines General-Registers über die Jahrgänge XI—XX der Berichte aufzufordern.

7. Der Vorsitzende ladet im Namen der Executiv-Commission für die Aufstellung der Denkmale Liebig's in München und Giessen die Mitglieder des Vorstandes ein, am 6. August 1883 der feierlichen Enthüllung des Liebig-Denkmal in München beizuwohnen.

Der Vorsitzende:	Der Schriftführer:
A. W. Hofmann.	Ferd. Tiemann.

An den letzten Paragraphen des so eben verlesenen Protocolls anknüpfend, freut sich der Vorsitzende, der Versammlung die Vollendung des von M. Wagnüller für München geschaffenen Denkmals, für dessen Zustandekommen die chemische Gesellschaft mit so warmer Theilnahme eingetreten sei, anzeigen zu können. Nach einer Verabredung zwischen dem Bürgermeister von München Hrn. Dr. A. von Erhardt und den übrigen Mitgliedern der Executiv-Commission sei die Enthüllung der Denkmale auf Montag, den 6. August d. J. festgesetzt worden. Man habe den genannten Tag gewählt, weil man einerseits hoffen dürfe, die Mitglieder der Münchener Universität um diese Zeit noch vollzählig vereint zu finden, während andererseits den Docenten auch der anderen Universitäten im Anfange August bereits die Möglichkeit gegeben sei, sich an der Enthüllungsfeier zu betheiligen.

Zu dieser Feier beehre er sich nun, im Namen der Executiv-Commission, die Mitglieder der Deutschen chemischen Gesellschaft ganz ergebenst einzuladen.

Noch wolle er an dieser Stelle dem von dem Vorstande kundgegebenen Wunsche entsprechen, die Aufmerksamkeit der Gesellschaft auf den von Hrn. Lothar Meyer gemachten zweckmässigen Vorschlag zu lenken. Dass man schon jetzt an die Herstellung eines Registers für die in den letzten fünf Jahren veröffentlichten und in den nächsten fünf Jahren noch zu veröffentlichenden Berichte denke, müsse als ein Zeichen gelten, dass Dr. C. Bischoff's Register über die zehn ersten Bände der Berichte den Mitgliedern der Gesellschaft eine willkommene Ergänzung der Zeitschrift gewesen sei. Die Beurtheilung der Arbeit des Hrn. Dr. Bischoff sei allseitig eine in hohem Grade günstige gewesen; gleichwohl könne nicht bezweifelt werden, dass sich bei der Bearbeitung eines neuen Registers, obschon man

in dem ersten bereits eine treffliche Vorlage besitze, gleichwohl noch mehrfache Verbesserungen würden einführen lassen. Vorschläge zu solchen Verbesserungen, begründet auf den Gebrauch des ersten Registerbandes, werde der Vorstand von den Mitgliedern der Gesellschaft mit lebhaftem Danke entgegennehmen.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Johann Martin Lovén, Ph. Dr.,
 Krist. Oscar Mats Weibull, Ph. Dr., } Lund;
 Dr. G. von Knorre, Berlin;
 Director Otto Schötensack, Ludwigshafen a./Rh.;
 Dr. Alexander Herzfeld, } Halle a./S.;
 Bernhard Prieb, }
 E. Odernheimer, Zürich;
 G. Arth, Nancy;
 Dr. O. Mühlhäuser, Griesheim b. Frankfurt a./M.;
 Dr. C. Schmitt, } Wiesbaden;
 Dr. M. Dittmar, }
 Emil Goldschmidt, }
 Adolf Friedolsheim, } Strassburg i./E.;
 Franz Feist, }
 Karl König, }
 Ludwig Liebmann, }
 Apotheker Luckenbach, Berlin;
 Fräulein Olga Dawidowa, St. Petersburg.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

C. Rehd. Held, Sophienstr. 13, Heidelberg (durch M. Salzmann und G. Praetorius);
 A. Rée, } chem. Laborator. der Acad. der Wissenschaften in München (durch O. Fischer und H. v. Pechmann);
 Sigm. Hegel, }
 John J. Broadbent, Stafford House, Burney Street, Greenwich, London (durch C. R. A. Wright und John Spiller);
 Gottlieb Dändliker, Chemiker, chem. Laborat. der Cantonschule, Chur [Schweiz] (durch Richard Meyer und Hans Kreis);
 Paul Claes, ingénieur chimiste, Louvain [Belgien], Boulevard de Tirlemont 79 (durch L. Henry und Ferd. Tiemann);
 Ossian Aschan, Berlin, Friedrichstr. 177 (durch Ferd. Tiemann und F. Kalckhoff).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

461. Meyer, Lothar. Die modernen Theorien und ihre Bedeutung für die chemische Mechanik. 4. Aufl. Breslau 1883.
 1440. Fischer, Ferd. Ueber den Einfluss der künstlichen Belouchtung auf die Luft in geschlossenen Räumen. Sep.-Abdr.
 1441. Hermans, J. Th. H. Ueber die vermeintliche Ausathmung organischer Substanzen durch den Menschen. Inaug.-Diss. (Heidelberg) München 1883.
 1442. Niederstadt. Die Bestandtheile und Eigenschaften einiger Wassergewächse. — Untersuchung der Blütenblätter von Rosa centifolia. Sep.-Abdr.
 1443. Schulze, B. Zur Chemie des Asparagins. Sep.-Abdr.
 1444. Woringen, Leo. Ueber neue Derivate der Camphansäure. Inaug.-Diss. Strassburg 1883.
 898. Lenz, R. Ueber das galvanische Leitungsvermögen alkoholischer Lösungen. Sep.-Abdr.
 85. Naturen, 1883. No. 5.

Der Vorsitzende:
A. W. Hofmann.

Der Schriftführer:
A. Pinner.

Mittheilungen.

289. Theodor Wilm: Zur Chemie der Platinmetalle.

(Eingegangen am 15. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Zur Vervollständigung meiner in diesen Berichten vor längerer Zeit¹⁾ veröffentlichten Mittheilungen über Platinmetalle, sowie einer inzwischen als Inauguraldissertation erschienenen Schrift unter dem Titel »zur Chemie der Platinmetalle²⁾« erlaube ich mir an dieser Stelle einiges nachzutragen. — In letztgenannter Schrift ist gelegentlich der Verarbeitung der letzten in Königswasser unlöslichen Reste aus den sogenannten gefällten Platinrückständen eines schwarzen Pulvers Erwähnung gethan, welches nach Aufschliessung jener Reste nach Wöhler's Methode mit Chlor und Chlornatrium zurückbleibt und auch der weiteren Einwirkung dieser Agentien widersteht. Dass jener schwarze Rückstand noch ein oder das andere Metall enthielt, zeigte sein Verhalten beim Ueberleiten von Wasserstoff, wobei unter beträchtlicher Erwärmung und reichlicher Wasserbildung eine Reduktion vor sich

¹⁾ Diese Berichte XIII, 1198 und XIV, 629.

²⁾ Zur Chemie der Platinmetalle von Th. Wilm. Dissertation. St. Petersburg 1882.

ging, verbunden mit einer Wasserstoffocclusion. Beim Erhitzen im Luftstrom oxydirte sich das Pulver wieder, was an der neuen Wasserbildung wahrgenommen werden konnte, wenn über das in Luft erkaltete Gemenge abermals Wasserstoff geleitet wurde¹⁾.

Eine genauere kurze Angabe über die Art und Weise, wie ich dieses Material erhalten, zeigt sofort, dass meine Rückstände nicht mit ähnlichen zu verwechseln sind, wie sie auch Claus²⁾ nach Verarbeitung der gefällten Rückstände in Händen gehabt, und in denen schon in Folge einer ganz anderen Methode der Platinscheidung jener Zeit eine Menge von Beimengungen, wie Kieselerde, Thonerde, Gips, Chrom und Eisen enthalten war. Letztere konnten hier nicht vorhanden sein, da mein Material aus allen den Filtraten und Lösungen, aus denen ich, wie in der citirten Abhandlung wiederholt gezeigt, Palladium und Rhodium als reine Ammoniakverbindungen oder Metallbasen gewonnen hatte, mit Eisen gefällt war³⁾.

Die Resultate der mit jenen Rückständen angestellten Versuche können nicht im Entferntesten Anspruch auf Vollständigkeit erheben, vor Allem schon, weil ich mehr wie je dabei durch empfindlichen Mangel an Material beschränkt war. Wenn ich dennoch die wenigen gesammelten Beobachtungen zusammenstelle, so geschieht es in der Hoffnung, damit auf weitere Eigenthümlichkeiten im Verhalten der Platinmetalle zu einander aufmerksam gemacht zu haben, und dass andere berufenere Chemiker im Besitz von mehr Material dadurch aufgefordert werden möchten, die Aufklärung zahlreicher, noch höchst dunkler Vorgänge und Erscheinungen, welche sich bei der Bearbeitung jener so interessanten letzten Aufschliessungsrückstände der Platinreste ergeben, mit mehr Erfolg, als es mir beschieden war, in Angriff zu nehmen.

Wie sich aus folgenden Notizen ergibt, scheint gerade das Ruthenium, welches auch Claus anfangs in den gefällten Rückständen entgangen war und sich darin, wie ich glaube, in gar nicht so unbedeutender Menge vorfindet, dasjenige Element zu sein, welches die Reaktionen der anderen Platinmetalle, namentlich des Iridiums, womit man es in einigen seiner Verbindungen gewiss bisher oft verwechselt hat, ganz ausserordentlich verändert und dessen Gegenwart wahrscheinlich die meisten der so täuschenden Erscheinungen, wie Farbenwechsel u. a. zuzuschreiben sind. Auch ist es eine noch unbekante merkwürdig constante Verbindung eines oder mehrerer der in jenen unaufschliessbaren Resten enthaltender Metalle mit Eisen, welche unser Interesse in Anspruch nimmt. Claus hat ebenfalls nach Abscheidung

¹⁾ *ibid.* p. 81.

²⁾ Claus. Beiträge zur Chemie der Platinmetalle. p. 7. Dorpat 1854. Karow'sche Universitätsbuchhandlung.

³⁾ Th. Wilh. Zur Chemie der Platinmetalle. p. 73.

des Rutheniums noch Rhodium, Iridium und Eisen in ähnlichen Rückständen gefunden¹⁾).

So beständig nun dieses zumeist Ruthenium neben etwas Eisen, Spuren von Iridium und Rhodium und vielleicht noch ein anderes noch unbekanntes Metall enthaltende Metallgemenge gegenüber der Einwirkung von Chlor und Chlornatrium ist, so leicht verhältnissmässig ist es durch einfaches Schmelzen mit Soda zersetzbar. Demnach ist das Ruthenium, wie auch das oben erwähnte Verhalten des schwarzen Pulvers beim Ueberleiten von Luft und Wasserstoff zeigt, ein sehr leicht oxydirbares Metall. Ich gebe jetzt die Beschreibung der Bearbeitung jenes Pulvers, indem ich dabei auf gewisse Verschiedenheiten aufmerksam mache, welche die Reaktionen einiger Produkte gegenüber den für reines Ruthenium und Iridium von Claus angegebenen Reaktionen darbieten.

Das schwarze Metallpulver, aus welchem durch wiederholtes Glühen mit Chlornatrium im Chlorstrom alle Iridium und Rhodium entfernt war und nunmehr jenen Agentien widerstand, wurde mit einem Ueberschuss von Soda gut gemengt im Platintiegel geschmolzen. Die graue Schmelze, sammt Tiegel und Deckel in destillirtem Wasser digerirt, gab eine intensiv gelbbraune Lösung ähnlich einer solchen von Iridiumsalmiak; allmählich bedeckte sich der Platintiegel mit einem dunklen, in allen Regenbogenfarben spielenden blaugrauen Ueberzug, während die Farbe der Lösung etwas heller zu werden schien. Die Lösung wurde nach Abspritzen des Tiegels filtrirt und letzterer mit Salzsäure für sich erwärmt, worin sich der blaugraue Ueberzug ziemlich leicht mit rothbrauner Farbe löste und nach Abdampfen zur Trockne ein dunkel grünbraunes Salzhäutchen hinterliess, welches sich mit derselben Farbe in Salzsäure und Wasser löste; Zusatz von Salpetersäure bewirkte den Uebergang in eine schön rothbraune Lösung, in welcher Salmiak nach kurzem Erwärmen einen zuerst fast schwarzen, wie Iridiumsalmiak aussehenden krystallinischen Niederschlag erzeugte, dem sich aber nach längerem Stehen noch andere Kryställchen beimgengten, wie die Betrachtung unter dem Mikroskope deutlich zeigte; es hatten sich ausserdem noch oktaëdrische, zum Theil durchsichtig gelbbraune und rothgelbe Krystalle gebildet, von denen die grösseren fast undurchsichtig braun waren. Die überstehende Flüssigkeit blieb noch intensiv gelb gefärbt, allein beide Theile zu gering, um eine genaue Identificirung zuzulassen. Höchst wahrscheinlich lag hier ein mit Spuren von Iridium vermisches Rutheniumdoppelsalz vor. Rutheniumsalze sollen bekanntlich in Lösung theilweise zersetzbar sein.

Das röthlichgelbe Filtrat von der Schmelze wurde beim Stehen allmählich trübe und beim Eindampfen schied sich daraus unter voll-

¹⁾ Claus. Beiträge. p. 13.

ständiger Entfärbung ein feines, zum grössten Theil aufschwimmendes, schwarzgraues Pulver in geringer Menge aus. Dieses war in Salzsäure löslich und gab nach Oxydation mit Salpetersäure und Zusatz von Salmiak nach dem Concentriren sehr wenig einer schwarzen, fein krystallinischen Ausscheidung, höchst wahrscheinlich ebenfalls Rutheniumsalmiak mit Iridiumsalmiak gemengt; auch in der gelben überstehenden Flüssigkeit scheint Ruthenium gelöst zu bleiben, da Ammoniak in derselben eine schwache Fällung von amorphen, braunen, in Salzsäure mit violettbrauner Farbe löslichen Flocken gab.

Das Hauptprodukt der Schmelzung mit Soda bildet der schwarze von der wässrigen Lösung der Schmelze abfiltrirte Rückstand. Kalte Salzsäure löst daraus einen Theil der wahrscheinlich als Oxyde vorhandenen Metalle mit brauner, heisse dagegen mit tief violetschwarzer, tintenartiger Färbung auf, welche bei längerem Kochen mit der Säure schliesslich braungelb wird. Dampft man diese Lösung unter Zusatz von Salpetersäure zur Oxydation ein, so erhält man eine prachtvoll tief kirschrothbraune Flüssigkeit, aus welcher Salmiak nach einigen Stehen dunkle, beinahe schwarzviolette Kryställchen ausscheidet, welche kaum von Iridiumsalmiak, wofür sie anfangs in der That auch von mir gehalten wurden, zu unterscheiden sind. Die darüber stehende Mutterlauge bleibt aber intensiv gelb gefärbt, was bei blosser Gegenwart von Iridium niemals der Fall, indem dieselbe bei gehöriger Concentration in der Kälte fast farblos oder kaum blass gefärbt ist; aus jener gelben Mutterlauge scheiden sich im Exsiccator nach einiger Zeit überaus leicht lösliche, braungelbe, plattenförmig schiefe, oft prismatisch ausgebildete Krystalle aus, welche sich beim geringsten Erwärmen der Mutterlauge wieder lösen, aber nach der Trennung von den zuerst gebildeten schwarzvioletten Krystallen durch Filtriren und Waschen mit Alkohol aus dem Filtrat nicht wieder unzersetzt erhalten werden konnten. Dass jene braungelben Krystalle ein Doppelsalz von Eisen mit einem Platinmetall — vielleicht Ruthenium — darstellen, bewies eine genaue Prüfung und die Abscheidung beträchtlicher Mengen von Eisenoxydhydrat.

Die dunklen, fast schwarzrothen, durch Salmiak gefüllten Krystalle wurden, wie gesagt, ursprünglich für Iridiumsalmiak angesehen, da sie in der That diesem ausserordentlich gleichen; allein eine nähere Untersuchung zeigte den grossen Unterschied von Iridium. Schon das äussere Ansehen unterscheidet diesen Körper von Iridiumsalmiak, welcher selbst in den feinsten Kryställchen unter dem Mikroskop gesehen undurchsichtig schwarz ist; auch getrockneter, fein krystallinischer Iridiumsalmiak ist so schwarz wie Glanzkohle, während diese Kryställchen rothvioletter und an den Kanten oft ebenso durchscheinend sind. Absolut reiner, vorher analysirter Iridiumsalmiak ist in Wasser von gewöhnlicher Temperatur schwer löslich, leichter beim Erwärmen

und giebt eine intensiv gelbbraune Lösung ohne jeden Stich ins Rothe; diese Krystalle aber lösten sich schon in kaltem Wasser ausserordentlich leicht und zwar mit rothbrauner bis braunvioletter Farbe. Eine Lösung von Iridiumsalmiak kann ferner ohne Veränderung gekocht werden, während die Lösung jenes Salzes sich noch lange vor dem Siedepunkt verfärbt, indem sie dunkler, darauf undurchsichtig und endlich missfarbig grün violettgrau wie Tinte wird, ohne dass ein Niederschlag deutlich zu merken wäre; es deutet dies Verhalten unzweifelhaft auf Ruthenium, dessen Chlorürdoppelsalze nach Claus¹⁾ unter diesen Bedingungen schwarzes Oxychlorür bilden sollen. Kochen mit Salzsäure stellt wieder die braungelbe Farbe her.

Weitere bedeutende Unterschiede von Iridiumsalmiak zeigten diese dunklen Krystalle im Verhalten ihrer Lösung zu Ammoniak, wobei ich, nebenbei bemerkt, auch das Verhalten von nachweisbar reiner Iridiumsalmiaklösung wiederholt nicht übereinstimmend mit den von Claus gegebenen Reaktionen für Iridium fand. — Während nach Claus die Reaktion mit Ammoniak ähnlich der mit Aetzkali darin bestehen soll, dass ausser dem Farbenwechsel unter Sauerstoffabsorption ein blaues Oxyd ausgeschieden wird, habe ich diese Reaktion niemals erhalten können; allmählich entfärbt sich durch Ammoniak die intensiv braungelbe Lösung des Iridiumsalmiaks, doch selbst nach sehr langem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur, oder selbst nach anhaltendem Kochen bildet sich daraus kein Niederschlag, die Farbe der Lösung bleibt ungeändert gelblich, höchstens setzen sich nach längerer Zeit geringe gelbbraunliche Flocken ab; diese lösen sich auf Zusatz von Salzsäure, wodurch die Färbung gelbröthlicher wird, aber ohne Aenderung auch nach tagelangem Stehen klar bleibt. — Setzt man aber zu der Lösung jener dunkelviolettrothen Krystalle unter gleichen Umständen Ammoniak, so bildet sich sofort ein dunkler fast schwarzer flockiger Niederschlag, welcher noch deutlicher nach dem Erwärmen erscheint; die davon abfiltrirte Flüssigkeit hat eine grünlich violettbraune Farbe; mit Salzsäure bleibt sie durchsichtig violett auch nach dem Kochen und Stehenlassen ohne eine Spur eines blauen Niederschlages zu zeigen, wie solches nach Claus²⁾ bei einer Iridium und Ruthenium enthaltenden Lösung auftritt.

Obgleich diese Reaktion mit Ammoniak ziemlich gut mit der von Claus für das Ruthenium beschriebenen übereinstimmt, liess der folgende Versuch Zweifel übrig, ob man es hier nur mit Ruthenium allein, oder mit einem anderen Metall zu thun habe. Jene durch Kochen des ammoniakalischen Filtrats mit Salzsäure erhaltene violette Lösung gab nach dem Concentriren und Stehen ein schmutzig grün-

¹⁾ Claus. Beiträge u. s. w. p. 33.

²⁾ Claus. Beiträge u. s. w. pag. 43.

braunes krystallinisches Pulver, welches aber unter dem Mikroskop betrachtet homogene schön gelbe durchsichtige Kryställchen darstellte, welche tannenzweigartig gruppirt waren. Die Mutterlauge war gelb gefärbt. Diese Krystalle wurden abfiltrirt und da sie sich in Wasser löslich zeigten, mit Ammoniak anzuwaschen versucht; sie nahmen aber dadurch sogleich eine schöne dunkelgrüne Färbung an, indem sie sich zum Theil mit derselben Farbe in Ammoniak lösten; dieses Verhalten stimmt auch wenig mit dem des Rutheniumchlorürammoniaks¹⁾ überein, welche Metallbase wahrscheinlich gebildet sein musste, falls die ursprünglichen dunkelvioletten Krystalle nur Rutheniumsalmiak waren. Allein die Menge des durch vorstehende Bearbeitung beträchtlich reducirten Materials war leider zu gering, um eine Analyse damit anzustellen. Zur annähernden qualitativen Feststellung des aus den erhaltenen grünen Kryställchen durch Glühen reducirten Metallschwamms, wählte ich zur Aufschliessung und Vergleichung mit Ruthenium die Methode des Schmelzens mit Kali und Salpeter. Die damit im Platinschälchen erhaltene dunkelgraugrüne Schmelze löste sich in Wasser mit gelber Farbe, doch fällte Salzsäure daraus nicht schwarzes Sesquioxyd, wie etwa entstandenes ruthensaures Kalium sich verhalten muss (Gmelin III, 1340 ff), sondern entfärbte die Lösung, worauf die Farbe später wieder eintrat. Das Platin zeigte sich ähnlich angelaufen, wie schon oben beim Schmelzen des ursprünglichen schwarzen Pulvers mit Soda erwähnt wurde. Beim Eindampfen der salzsauren Lösung im Porcellanschälchen schied sich ein rothes krystallinisches Salz aus, möglicherweise Kaliumrutheniumchlorid (obgleich die Darstellung dieses Salzes mit Schwierigkeiten verbunden zu sein scheint) doch gab dessen Lösung in Wasser, worin es sich nicht mit der den Rhodiumsalzen eigenthümlichen rothvioletten Farbe löste (Gmelin III, 1341), sondern mit gelbrother, mit Schwefelwasserstoff nur einen dunkelbraunen Niederschlag und keine Spur einer schönen blauen Färbung, wie Claus von Ruthenium angibt. Auch die Mutterlauge von jener gelben krystallinischen ammoniakalischen Metallverbindung gab Reaktionen, welche wenig auf Ruthenium passten.

Auch der Niederschlag durch Ammoniak in der Lösung der dunkelvioletten für Ruthensalmiak angesehenen Krystalle, welcher allen Angaben zufolge reines Ruthenoxydhydrat sein soll, zeigte bei genauerer Prüfung ein eigenthümliches Verhalten, nach welchem man geneigt sein möchte, eine Modification des Rutheniums anzunehmen, wenn nicht die so veränderten Reaktionen einer kleinen Beimengung von Rhodium und Eisen zuzuschreiben sind. Der ausgewaschene, ziemlich voluminöse schwarze Niederschlag durch Ammoniak löste sich in kochender Salzsäure zuerst mit jener für das Ruthenium charakte-

¹⁾ Gmelin III, 1338. Graham-Otto III, pag. 1060.

ristischen tiefvioletten bis braunschwarzen Färbung auf, die durch weiteres Kochen mit Salzsäure in braungelb übergeht; zur Trockne verdampft blieb eine gelbbraune amorphe Schicht zurück, welche mit Königswasser erwärmt unter Oxydation dunkler aber nicht mehr so tief kirschrothbraun wurde, wie oben bei Verarbeitung des Rückstandes der Sodaschmelze beschrieben; wieder auf dem Wasserbade zur Trockne abgedampft, blieb ein grünblauer, mit braunen Rändern versehener Rückstand, welcher aber von nun an selbst nach wiederholtem Erwärmen mit Königswasser nicht mehr kirschroth wurde, sondern gelbbraunlich blieb und in diesem Zustande auch mit Salmiak keine Spur jener dunkelvioletten Krystalle von Ruthensalmiak gab. Auch das Verhalten dieser Lösung zu Ammoniak war jetzt ein ganz anderes geworden, als es von Ruthenium erwartet werden sollte; denn statt nach Claus entfärbt zu werden, blieb selbst nach Erhitzung die Farbe schmutzig braun und ein feiner brauner Niederschlag schied sich aus. Da ich auch keine andere unzweifelhaft auf Ruthenium deutende Reaktion erhalten konnte, so leitete ich in die verdünnte saure Lösung, worin Salmiak keinen Niederschlag gab, Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein; es schied sich ein geringer schmutzig braungelber Niederschlag aus; das Filtrat hatte aber einen rosa Stich; ich bemerke hierbei ausdrücklich, dass ich weder hier noch sonst in ähnlichen Lösungen, welche zum Theil die Rutheniumreaktionen gaben, jemals die prachtvoll lazurblaue Farbe beobachtet habe, welche sich nach Claus und Rose beim Füllen des Rutheniums mit Schwefelwasserstoff bilden soll. Durch Schmelzen der geringen Menge aus dem Schwefelwasserstoffniederschlag durch Glühen erhaltenen Metalles mit Kali und Salpeter im Silbertiegelchen und Prüfen der Lösung gelang es mir ebenfalls nicht eine unzweifelhafte Rutheniumreaktion zu constatiren. Das zart rosa gefärbte Filtrat von der Schwefelwasserstofffällung gab mit Ammoniak neutralisirt keine Färbung; Zusatz von hellem Schwefelammonium gab in der Kälte keine Spur eines Niederschlages, aber eine chromgrüne Färbung, welche beim Erwärmen auf dem Wasserbade braungrün wird; später ballte sich ein schwarzer Niederschlag zusammen, während die klare Flüssigkeit darüber gelbbraun blieb und sich beim Stehen an der Luft trübte. Filtrirt und ausgewaschen gab dieser Niederschlag mit verdünntem Königswasser eine röthlichgelbe Lösung, die stark concentrirt mit Salmiak erst nach längerem Stehen eine rothe undeutliche Krystallisation und eine intensiv wie Eisenchlorid gefärbte gelbe Mutterlauge hinterliess. Es gelang die sehr geringe Menge umzukrystallisiren, worauf sich nach circa 24 Stunden in der gelben Mutterlauge wenige aber gut und grösser ausgebildete einzeln liegende runde Krystalle ausschieden, welche unter dem Mikroskop betrachtet dennoch keinem der mir bis jetzt bekannten oktaëdrisch krystallisirenden Doppelsalze der Platin-

metalle glichen. Es war schwer zu entscheiden, ob hier nur verzerrte Oktaëder vorlagen oder vielmehr quadratische oder rhombische Krystalle; von oktaëderartigem Habitus, zeigten sich an den Enden der langen Axe Zuspitzungen, ferner Pyramiden zweiter Ordnung und auch die entsprechenden Prismenflächen. Die Farbe war eine schöne hellhimbeerrothe bis dunkelrosaroth, am ehesten mit Rhodiumsalzen zu vergleichen, obgleich ich diese Form noch niemals bei den mir sonst wohlbekannten Rhodiumsalziaksalzen beobachtet habe, welche gewöhnlich entweder in den zwei Formen der Salze erster und zweiter Reihe vorkommen, oder, wie ich gezeigt, noch in jenen schönen rosa-rothen sechs- und dreieckigen Platten, namentlich beim noch Eisen in der Mutterlauge vorhanden ist. Dass hier keine Ruthenium, sondern wahrscheinlich eine eigenthümliche Rhodiumeisenverbindung vorlag, zeigte die Einwirkung von Ammoniak, welches keine Spur eines schwarzen Niederschlages gab, sondern eine hellgelbliche Flüssigkeit und eine Menge von Eisenoxydhydrat. Letzteres ist nicht uninteressant, und zeigt wieder, welche merkwürdigen constanten Verbindungen dieses Metalls mit einigen der Platinmetalle unter Umständen bestehen können, unter welchen Reagentien z. B. wie Schwefelammonium oder Ammoniak in der Kälte, wie vorhin gezeigt, das Eisen als solches nicht erkennen lassen. Ob hier noch ein unbekanntes Metall ausser den bis jetzt bekannten Platinmetallen, oder die Gegenwart gewisser Mengen von Eisen namentlich in einer bisher noch unaufgeklärten Verbindungsform mit den edlen Metallen es ist, welches die Reaktionen so erschwerend complicirt, oder ob endlich nur die verschiedenen Verhältnisse, in denen die Platinmetalle miteinander gemengt und möglicherweise eng verbunden sind, jedesmal entsprechende Modificationen des qualitativen Verhaltens bedingen, kann nur ein tiefeingehendes Studium mit unverhältnissmässig mehr Material lehren.

St. Petersburg, im Mai 1883.

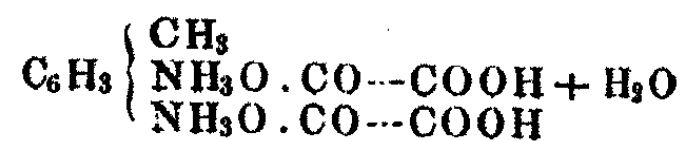
Laboratorium der Kaiserlichen Ingenieur-Academie.

290. O. Hinsberg: Ueber einige Derivate der Anhydroamido-oxalytoluidsäure.

(Eingegangen am 17. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ich habe vor einiger Zeit in diesen Berichten XV, 2690 die Anhydroamidooxalytoluidsäure beschrieben, welche durch Reduktion der *m-p*-Nitrooxalytoluidsäure, sowie des *m-p*-Nitrooxalytoluidids entsteht; ich habe seitdem einige neue Beobachtungen über die Säure gemacht, sowie einige Derivate derselben dargestellt, welche im Folgenden be-

geschrieben werden sollen. Die Säure entsteht, ansser auf den oben-erwähnten Wegen noch durch Erhitzen des sauren oxalsauren Diamido-toluols auf ca. 160°, sowie beim Kochen desselben mit Eisessig. Diesem Salze, welches durch überschüssige Oxalsäure aus der ätheri-schen Lösung des Diamidotoluols gefällt wird, kommt in lufttrockenem Zustande die Formel



zu.

	Berechnet	Gefunden
$\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$	56.3	56.7 pCt.

Seine Umwandlung in die Anhydrosäure geht ganz glatt vor sich unter Entwicklung von CO und CO₂. Man erhält beinahe die theoretische Ausbeute.

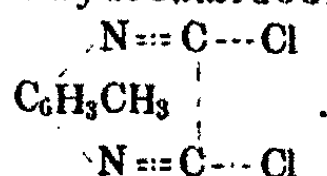
Das Silbersalz der Anhydrosäure enthält zwei Atome Silber, es ist wie die anderen Salze ziemlich unbeständig, weswegen die Silberbestimmungen zu niedrig ausfielen.

	Berechnet für	Gefunden	
	$\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3 (\text{C}_2\text{O}_2\text{Ag}_2)$	I.	II.
	Ag	53.51	53.54 pCt.

Die Versuche durch Einwirkung von Jodmethyl, Benzylehlorid und Benzoylchlorid auf die Anhydrosäure oder ihre Salze Derivate derselben zu erhalten, schlugen sämtlich fehl.

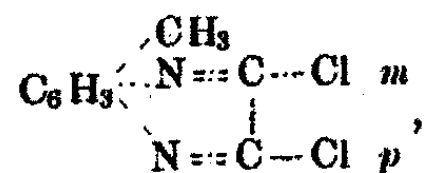
Entweder wirkten diese Körper gar nicht ein oder es entstanden — bei hoher Temperatur — schmierige Massen, welche nicht zur Untersuchung einluden. Dagegen entsteht bei der Einwirkung von PCl₅ ein gut charakterisirtes Derivat.

Chlorid der Anhydroamidooxtoluidsäure,



Die getrocknete Säure wurde mit 2 Molekülen PCl₅ gemengt und in einer Retorte im Oelbade erwärmt. Bei ca. 180° schmilzt die feste Masse zu einer braunen Flüssigkeit und es entweicht viel Salz-säure und Phosphoroxychlorid. Die Temperatur wurde so lange auf 160—180° gehalten, bis die Entwicklung von HCl und POCl₃ auf-hörte, beim Erkalten erstarrte die zurückbleibende Flüssigkeit zu einer strahlig krystallinischen Masse. Das Rohprodukt wurde ge-reinigt durch Krystallisiren aus Chloroform, Alkohol und Petroleum-

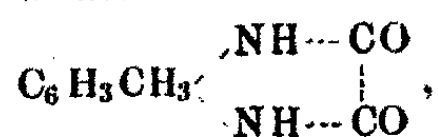
äther. Man erhält auf diese Weise schneeweisse Nadeln vom Schmelzpunkt 114—115°, welche unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, sehr leicht löslich in Chloroform und Aether sind. Die Analyse ergab der Formel,



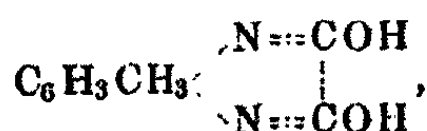
entsprechende folgende Daten:

	Berechnet	Gefunden
Cl	33.33	32.93 pCt.
C	50.70	51.30 »
H	2.82	3.08 »
N	13.15	12.73 »

Da ein Körper von dieser Constitution sowohl aus dem Oxamid,



wie aus dem Lactim,



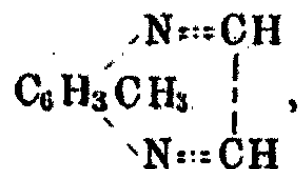
durch Einwirkung von PCl_5 entstehen muss, so wirft er vor der Hand kein Licht auf die Constitution des Ausgangskörpers.

Das Chlorid wird durch Kochen mit Wasser, verdünnter Natronlauge und wässerigem sowie alkoholischem Ammoniak nicht alterirt; auch Silbernitrat, sowie Silberoxyd sind ohne Einwirkung auf die kochende alkoholische Lösung des Körpers. Alkoholische Kalilauge lässt zunächst einen bei 40° schmelzenden neutralen Körper entstehen, der noch Chlor enthält; erst bei langem Kochen mit concentrirter Lauge entsteht eine chlorfreie Substanz und zwar wird Anhydrosäure regenerirt. Auch diese Umsetzung ist wohl nicht beweisend für die Constitution der Anhydrosäure, da Imidchloride beim Behandeln mit Wasser oder Alkalien sowohl in Säureamide, wie in Hydroxylderivate übergehen können (Beispiel: die Imidchloride Wallach's und α -Chlorchinolin).

Bei der gelinden Reduktion des Chlorids in wasserfreien Lösungen z. B. mit Zink und Eisessig oder Salzsäure oder mit Jodwasserstoffsäure und Eisessig entstehen tiefblaue Lösungen; ein Theil des Reduktionsproduktes fällt in schwarzen Flocken aus, die sich in Aceton ebenfalls mit schön blauer Farbe lösen. Die Reaktion erinnert lebhaft an die Indigobildung aus Isatinchlorid. Ungleich dem Indigo ist der hier entstehende Farbstoff aber unbeständig und setzt sich mit Wasser sofort unter Bildung einer weissen neutralen Verbindung um,

welche beim Behandeln mit Zink und Eisessig wieder in den Farbstoff übergeht.

Meine Versuche durch weitere Reduktion des Chlorids zu der interessanten Base,



welche mit dem von Richter'schen Cinnolin, $\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2$ ($\begin{array}{c} \text{CH}::\text{CH} \\ | \quad | \\ \text{N}::\text{N} \end{array}$)¹⁾, isomer ist, zu gelangen, führten bis jetzt nicht zu dem gewünschten Resultate. Bei der Einwirkung von Natrium auf die alkoholische Lösung des Chlorids entsteht eine feste Verbindung von neutralem Charakter. Eisessig und Jodwasserstoffsäure bewirken bei 200° nur die Bildung braungefärbter Harze.

Ich werde meine Bemühungen in dieser Richtung fortsetzen und gedenke auch die Oxalsäurederivate des *m*- und *p*-Diamidobenzols einer Untersuchung zu unterziehen.

Freiburg i. B., Universitätslaboratorium.

291. Jean Krutwig und Alb. Cocheteux: Eisenbestimmung mittelst Permanganatlösung in salzsaurer Lösung.

(Eingegangen am 17. Juni; vorlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Der nachtheilige Einfluss der Salzsäure bei der Titration eisenoxydulhaltiger Lösungen mittelst des Margueritte'schen Verfahrens wurde erst im Jahre 1861 von Löwenthal und Lenssen hervorgehoben. Die Wichtigkeit der Methode veranlasste Fresenius und Andere, Mittel nachzusuchen, die störende Wirkung der Salzsäure zu beseitigen.

Vor kurzer Zeit noch erschien in diesen Berichten²⁾ eine Abhandlung von Clemens Zimmermann über denselben Gegenstand. Derselbe empfiehlt der Salzsäurelösung Mangansulfat hinzuzufügen. Letztere Vorschrift haben wir bei vielen Eisenerzbestimmungen angewandt und auch, wie angegeben, genaue Resultate erzielt, so dass wir den Gebrauch von Mangansulfat nur empfehlen können. Es schien uns aber auffallend, dass frühere von uns angestellte Eisenbestimmungen ebenfalls analytisch richtige Zahlen gaben und wir glauben den Grund

¹⁾ Diese Berichte XVI, 677.

²⁾ Diese Berichte XIV, 779.

Eisenlösung ccm	Angewendet			Gebraucht Permanganatlösung ccm
	Wasser ccm	Schwefel- säure ccm	Salzsäure ccm	
10	400	20	—	16
10	400	—	5	16.3
10	400	—	10	17.5
10	400	5	5	16.2
10	400	20	10	16.3
10	400	40	5	16.2
10	400	40	10	16.3
Neue Lösung				
10	500	20	—	16.6
10	500	—	5	16.95
10	500	—	10	18.2
10	500	5	5	16.8
10	500	40	5	16.8
Permanganatlös. (neue)				
10	500	10	—	4.15
10	500	—	5	4.35
10	500	—	10	4.5
10	500	30	10	4.3
10	500	40	10	4.3
Andere Lös. ($K_2Mo_2O_8$)				
10	100	5	—	4.1
10	100	5	5	4.3
10	200	10	—	4.1
10	200	10	10	4.4
10	200	—	10	4.45
—	—	—	—	—
Permanganatlös. (neue)				
50	200	20	—	77.3
50	200	—	20	78.7
50	200	10	10	77.5
Neue Lösung				
50	200	20	—	74.7
50	200	—	20	75.8
50	200	10	10	74.9
50	200	20	20	75
50	200	40	10	74.7
Neue Lösung				
50	200	20	—	20.40
50	200	—	20	20.85
50	200	10	10	20.50
50	200	40	10	20.45
50	200	20	20	20.55
50	200	40	20	20.55

darin gefunden zu haben, dass wir das Eisenerz in so wenig Salzsäure wie möglich (10 ccm für 0.1 g Eisenerz) für die Eisenbestimmung auflösten, 400 ccm Wasser und circa 30 ccm Schwefelsäure hinzufügten.

Folgende von uns angestellte Versuche rechtfertigen, glauben wir, diese Vermuthung.

Es wurden angewandt:

Eine reine Ferrosulfatlösung, 0.00413 Eisen pro Cubikcentimeter, Kaliumpermanganatlösungen von verschiedener Concentration; das specifische Gewicht der Salzsäure war 1.12, das der Schwefelsäure 1.30. (Siehe die Tabelle auf Seite 1535.)

Diese quantitativen Belege zeigen also, dass der Zusatz von Schwefelsäure die Differenzen in den Resultaten genügend herunterdrückt, so dass dem Gebrauch des Margueritte'schen Verfahrens bei Gegenwart von Salzsäure kein Hinderniss im Wege steht, wenn folgende Bedingungen beobachtet werden:

- I. Womöglich das Eisenerz in wenig Salzsäure auflösen;
- II. In der Salzsäurelösung mittelst Zink zu reduciren;
- III. der Salzsäure die doppelte Menge Schwefelsäure hinzufügen;
- IV. die Lösung auf circa 300 ccm verdünnen;
- V. zur Titration eine verdünnte Permanganatlösung gebrauchen.

Lüttich, Laboratorium der Bergschule.

202. G. L. Ciamician und M. Dennstedt: Einwirkung nascirenden Wasserstoffs auf Pyrrol.

(Eingegangen am 19. Juni; vorlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit haben wir in einer vorläufigen Mittheilung auf die Möglichkeit hingewiesen, das Pyrrol in eine 2 Atome Wasserstoff mehr enthaltende Base zu verwandeln. Wir geben in Folgendem die nähere Beschreibung dieser neuen Verbindung.

Das aus dem Thieröl gewonnene Pyrrol siedet unter einem Druck von 761 mm bei 130—131°¹⁾ (Quecksilberfaden im Dampf).

Wir liessen auf das Pyrrol Wasserstoff einwirken, der sich aus Essigsäure und Zinkstaub entwickelte. Die Ausbeute an Base ist wenig zufriedenstellend; es bildet sich stets eine grosse Menge von Ammoniak und ein Theil des Pyrrols wird in harzartige Materien verwandelt. Auch die Verhältnisse der drei aufeinander wirkenden

¹⁾ In den Lehrbüchern findet man den Siedepunkt des Pyrrols zu 133° angegeben. Weidel und der Eine von uns fand 126.2° (uncorrigirt) bei einem Druck von 746,5 mm. Diese Berichte XIII, 79.

Substanzen und die Dauer der Reduktion variirend, haben wir keine bemerkenswerth bessere Ausbeute erhalten können, jedenfalls hängt dieselbe von Bedingungen ab, die sicher festzustellen uns bisher nicht gelungen ist, sie wird aber gewiss beeinflusst von der Concentration der angewendeten Säure und der Dauer der Operation. Im Allgemeinen kann man sagen, dass mit der Concentration und der Dauer die Verharzung und die Entwicklung des Ammoniaks vermehrt wird, während auch bei Anwendung einer sehr verdünnten Säure die Ausbeute eine schlechte ist, da der grösste Theil des unverändert bleibenden Pyrrols während des Siedens verharzt. So verlangen die anzuwendenden Verbindungen noch ein genaueres Studium, um eine Methode zu finden, nach welcher man grössere Mengen der Base erhalten kann. Der von uns bisher eingeschlagene Weg, der im Mittel eine Ausbeute von 20 pCt. des angewendeten Pyrrols giebt, wenn man das unangegriffene und zurückgewonnene Pyrrol in Rechnung zieht, ist folgender: Man erwärmt schwach, jedoch so, dass stets eine sichtbare Entwicklung von Wasserstoff stattfindet, in einer Reihe von mit Rückflusskühlern versehenen Kolben 20 g Pyrrol mit 400 g Essigsäure vom specifischen Gewicht 1.06 und 20 g Zinkstaub; nach circa 8 Stunden werden andere 20 g und nach wieder 8 Stunden 10 g Zinkstaub hinzugefügt. Die anfangs farblose Flüssigkeit färbt sich immer mehr gelb, bis sie endlich zu Ende der Operation, d. h. nach circa 24 Stunden eine orangerothe Farbe angenommen hat. Bei der Abkühlung oder genauer gesagt beim Aufhören der Wasserstoffentwicklung wird die Flüssigkeit grün und behält auch diese Farbe bei, wenn man bis zum Sieden erhitzt; die grüne Färbung weicht aber sofort der gelben, wenn man die Flüssigkeit in Gegenwart von Zinkstaub kocht.

Nach 24 Stunden ist der Inhalt der Kolben in Folge des sich ausscheidenden Zinkacetats fast vollständig fest geworden. Um die überschüssige Essigsäure und das unangegriffen gebliebene Pyrrol zu entfernen, ist es zweckmässig, im luftverdünnten Raum aus dem Wasserbade zu destilliren. Der feste Rückstand ist eine graugrüne Masse, welche den Ueberschuss des angewendeten Zinkstaubs in sich schliesst. Das Destillat ist farblos, wird jedoch nach kurzer Zeit schmutzig grün und dann braun. Man kann aus ihm das unangriffene Pyrrol leicht zurückgewinnen, wenn man die Flüssigkeit mit Kali oder Natron sättigt und mit Aether auszieht. Auf diese Weise erhält man circa 40 pCt. des angewendeten Pyrrols zurück; weniger empfehlenswerth ist es, das Destillat ohne weiteres mit neuen Mengen Zinkstaubs zu reduciren.

Der in den Kolben zurückgebliebene feste Rückstand löst sich leicht in Wasser, die grüne, an Chromoxydlösung erinnernde Lösung wird durch Decantation vom Zinkstaub getrennt. Die anfangs klare

Flüssigkeit wird beim Stehen an der Luft trübe und nimmt eine braune Farbe an; behandelt man sie mit Chlorwasserstoffsäure, so erhält man einen weisslichen Niederschlag, welcher sich beim Erhitzen in ein dem Pyrrolroth ähnliches Harz verwandelt. Der abfiltrirte und getrocknete ursprüngliche Niederschlag bildet ein grauviolettes Pulver, das sich leicht an der Luft verändert; er enthält Zink. Auch der in Wasser unlösliche Theil des festen Kolbenrückstands besteht nicht allein aus Zinkstaub, sondern enthält noch eine in Alkohol unlösliche harzartige Substanz.

Diese harzartigen, dem Pyrrolroth ähnlichen Substanzen, die sich wahrscheinlich auch, wenn auch in geringer Menge, beim Erhitzen von Pyrrol mit Essigsäure allein bilden, eignen sich wegen ihrer grossen Veränderlichkeit wenig zu einer näheren Untersuchung.

Die grüne Flüssigkeit wird daher, ohne auf diese Substanzen Rücksicht zu nehmen, in geeigneter Verdünnung zur Entfernung des Zinks mit Schwefelwasserstoff behandelt, vom Schwefelzink durch Filtration befreit unter Zusatz von etwas Chlorwasserstoffsäure zur Trockne verdampft. Man nimmt den braunen, harzartigen Rückstand mit Wasser auf und destillirt einen Ueberschuss von Kalihydrat hinzufügend im Wasserdampfstrom. Während der Destillation entweichen grosse Mengen von Ammoniak. Das Destillat wird mit einem Ueberschuss von Salzsäure versetzt, zur Zerstörung der letzten Spuren von Pyrrol zur Trockne verdampft, der in wenig Wasser gelöste Rückstand mit einem starken Ueberschuss von festem Aetzkali behandelt, von neuem destillirt. Der zuerst übergehende Theil, welcher fast die ganze Menge der Base enthält, wird besonders aufgefangen. Behandelt man diese Flüssigkeit mit festem Aetzkali, so scheidet sich ein Oel ab, während sich neue Mengen gelöst gewesenen Ammoniaks entwickeln. Das vom Wasser getrennte und durch Kochen mit frisch geschmolzenem Aetzkali getrocknete Oel siedet fast vollständig bei 90—91°.

Die neue Base ist äusserst löslich in Wasser, welches sie auch aus der Luft absorbirt; ebenso zieht sie Kohlensäure aus der Luft mit ihr eine feste Verbindung bildend an, die jedoch alsbald Feuchtigkeit anziehend zerfliesst. Bei der Analyse der freien Base ist es uns nicht möglich gewesen, genaue Zahlen zu erhalten, selbst nachdem wir die Substanz wiederholt über geschmolzenem Aetzkali destillirt hatten und das wahrscheinlich, weil es wegen des niedrigen Siedepunktes schwierig ist, die letzten Spuren Ammoniak, die sie gelöst enthält, zu entfernen. — Wir entschlossen uns daher, das Chlorhydrat darzustellen, und liessen zu dem Zweck einen Strom trockenen Chlorwasserstoffs in die Lösung der Base in absolutem Aether eintreten. Man erhält alsbald einen weissen pulvrigen Niederschlag, der vom Aether durch Filtration getrennt, im Vacuum getrocknet und aus absolutem Alkohol umkrystallisirt wird. Das Salz ist an der Luft zerfliesslich, leicht löslich in

siedendem Alkohol, aus welchem es sich beim Erkalten in Form abgeplatteter Prismen abscheidet. Dieser Niederschlag von neuem in der Kälte in einer grösseren Menge Alkohols gelöst, wurde aus seiner Lösung mit wasserfreiem Aether fraktionirt gefällt. Die letzten Fraktionen gaben bei der Analyse folgende Zahlen, nachdem sie im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet waren:

- I. 0.3522 g Substanz gaben 0.5907 g Kohlensäure und 0.2531 g Wasser.
 II. 0.7560 g » » 1.2695 g » » 0.5249 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet	
	I.	II.	f. $C_4H_7N \cdot HCl$	f. $C_4H_9N \cdot HCl$
C	45.74	45.79	45.50	44.65
H	7.99	7.71	7.58	9.30

Das Chlorhydrat schmilzt bei $173-174^\circ$. Die aus den letzten Fraktionen des mit Aether aus alkoholischer Lösung gefüllten Chlorhydrats wiedergewonnene Base siedete constant bei $90-91^\circ$ bei 750.5 mm Druck (Quecksilberfaden im Dampf).

Aus den Analysen folgt für die freie Base die Formel



Sie ist also ein zweifach hydrogenisirtes Pyrrol, welches wir



nennen wollen, um seine stark basischen Eigenschaften anzudeuten, die nicht gleich scharf durch den Namen »Hydropyrrol« ausgedrückt würden.

Das Platindoppelsalz des Pyrrolins, $(C_4H_7N \cdot HCl)_2PtCl_4$, erhält man, wenn die mit Salzsäure angesäuerte Lösung mit Platinchlorid versetzt wird, in Form eines orangeröthen krystallinischen Niederschlags. Es ist wenig löslich in kaltem, leicht löslich in siedendem Wasser und scheidet sich aus letzterer Lösung beim Abkühlen sofort in dicken Krystallen ab. Behandelt man eine sehr verdünnte Lösung des Chlorhydrats mit Platinchlorid, so erhält man nach einiger Zeit wohl ausgebildete Krystalle, welche vom Ingenieur G. La Valle krystallographisch untersucht wurden. Derselbe hatte die Freundlichkeit, uns darüber Folgendes mitzuthellen:

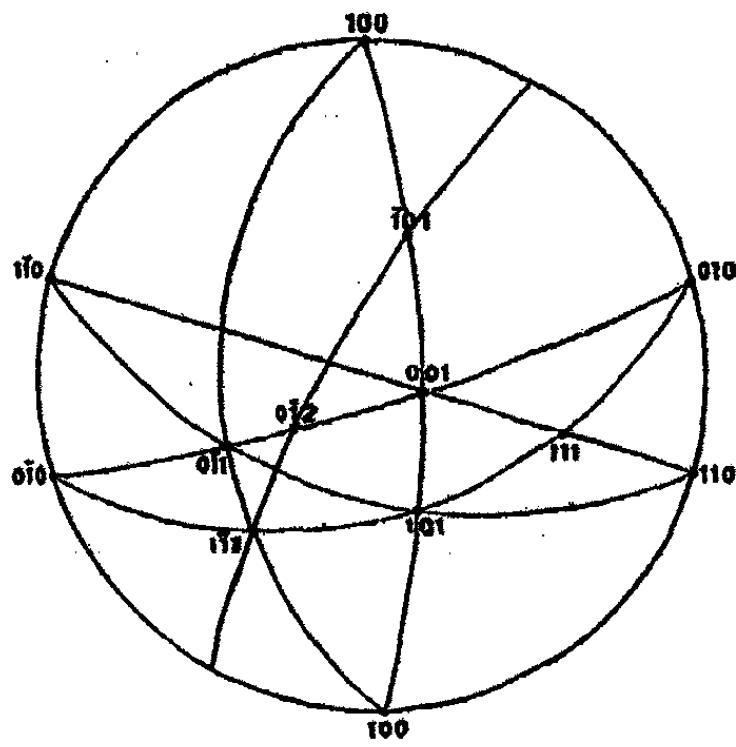
Krystallsystem: Triklin.

Axenverhältniss: $a : b : c = 1.65801 : 1 : 1.58370$.

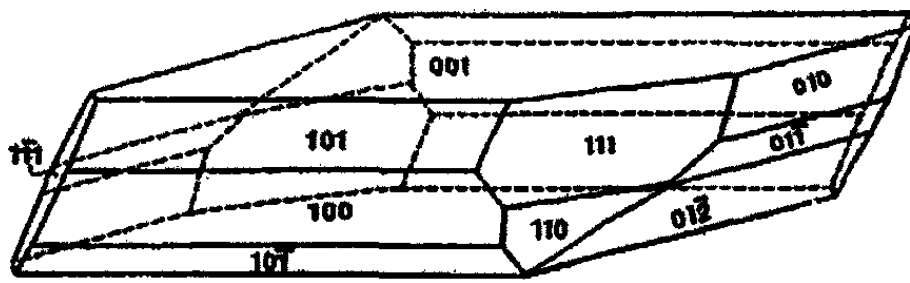
$$\begin{aligned} \alpha &= 73^\circ 23' & \xi &= 72^\circ 14' 36'' \\ \beta &= 86^\circ 3' & \eta &= 99^\circ 8' 58'' \\ \gamma &= 105^\circ 46' 26'' & \zeta &= 108^\circ 30' 16''. \end{aligned}$$

Beobachtete Formen: (001), (100), (010), (101), (101)
 ($\bar{0}\bar{1}\bar{1}$), (012), (110), (111), ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)

Fig. 1.



Combinationen: S. Fig. 2.



Winkel	Gemessen	Berechnet
010 : 001	73° 25'	*
001 : 012	45° 43'	45° 47'
012 : 011	25° 50'	25° 35'
011 : 010	35° 4'	35° 15'
100 : 101	44° 22'	*
101 : 001	41° 41'	*
001 : 101	45° 30'	45° 26'
101 : 100	48° 36'	48° 31'
010 : 111	40° 23'	40° 31'
111 : 101	48° 23'	*
101 : 111	49° 42'	49° 39'
111 : 010	41° 26'	41° 27'
110 : 111	26° 57' (?)	25° 32'
111 : 001	45° 39'	*

Geringe Spaltbarkeit (100).

Farbe: honiggelb.

Mittelmässiger Dichroismus.

Die ausserordentliche Kleinheit der Krystalle (Länge wenig mehr als 1 mm, Dicke weniger als 0.5 mm) hat nicht erlaubt, die optischen Eigenschaften zu untersuchen.

Was den Habitus der Krystalle anbelangt, so zeigen sie sich verlängert nach der Axe y, abgeplattet nach Axe z. Das Pinakoïd (001) ist vorwaltende Fläche.

Das Platindoppelsalz des Pyrrolins krystallisirt ohne Krystallwasser, die Analysen des im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben folgende Zahlen:

- I. 0.3640 g Substanz gaben 0.1313 g Platin.
 II. 0.4759 g » » 0.3036 g Kohlensäure und 0.1342 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet f. $(C_4H_7N \cdot HCl)_2PtCl_4$
	I.	II.	
Pt.	35.79	—	35.82 pCt.
C	—	17.40	17.45 »
H	—	3.13	2.91 »

Die folgenden Reaktionen zeigen, dass das Pyrrolin ein secundäres Amin ist.

Einwirkung des Jodmethyls auf Pyrrolin.

Wir haben für diese Untersuchungen die aus dem analysirten Chlorhydrat wiedergewonnene Base angewendet.

Die Einwirkung des Jodmethyls ist eine sehr heftige; man lässt deshalb einen Ueberschuss von Jodmethyl in eine Lösung des Pyrrolins in Methylalkohol in einem Ballon tröpfeln, der mit Rückflusskühler versehen unter dem Druck einer kleinen Quecksilbersäule steht.

Die Flüssigkeit erwärmt sich bis zum Sieden, zur Vervollständigung der Reaktion erwärmt man zuletzt noch kurze Zeit auf dem Wasserbade. Hierauf destillirt man den Methylalkohol und das überschüssig angewendete Jodmethyl ab und krystallisirt den festen Rückstand wiederholt aus siedendem Alkohol, aus welchem die Substanz beim Erkalten sich in Form sehr schöner Blättchen von Perlmutterglanz abscheidet. Die Analyse ergab Zahlen, welche der Formel des »Dimethylpyrrolylammoniumjodids« entsprechen:

0.3565 g Substanz gaben 0.4221 g Kohlensäure und 0.1847 g Wasser. In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_4H_8N \cdot CH_3 \cdot CH_3J$
	I.	II.	
C	32.28	—	32.00 pCt.
H	5.75	—	5.33 »

Die Verbindung hat alle charakteristischen Eigenschaften der Ammoniumjodide; ihre wässrige Lösung wird durch Kali nicht zersetzt, vielmehr wird durch letzteres das unveränderte Jodid abgeschieden. Es ist sehr löslich in Wasser, löslich auch in siedendem, aber fast unlöslich in kaltem Alkohol. Es schmilzt unter Zersetzung gegen 286°.

Mit frischgefälltem Chlorsilber in wässriger Lösung behandelt, erhält man das entsprechende Chlorid, welches sehr löslich in Wasser und in Alkohol ist. Selbst die sehr concentrirte, wässrige Lösung des Dimethylpyrrolylammoniumjodids giebt mit Platinchlorid keinen Niederschlag; jedoch erhält man ihn sofort in Form eines hellgelben Pulvers, sobald man ein wenig Alkohol hinzufügt. Lässt man die Lösung so einige Tage stehen, so verwandelt sich der pulverförmige Niederschlag in dicke, orangefarbige Nadeln, welche aus dem Chloroplatinat mit Krystallwasser bestehen. Bei Bestimmung des letzteren in Substanz verschiedener Darstellungen erhielten wir verschiedene Zahlen derart, dass wir nicht angeben können, mit wie viel Molekülen Krystallwasser dieses Salz krystallisirt.

Die Analysen ausgeführt mit bei 105° bis zu constantem Gewicht getrockneter Substanz gaben folgende Zahlen:

- I. 0.1728 g Substanz gaben 0.0556 g Platin.
 II. 0.4665 g » » 0.4092 g Kohlensäure und 0.1705 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $(C_6H_{12}NCl)_2PtCl_4$
	I.	II.	
Pt	32.17	—	32.51 pCt.
C	—	23.92	23.76 »
H	—	4.04	3.92 »

Behandelt man die Lösung des Dimethylpyrrolylammoniumjodids mit Silberoxyd, so erhält man eine geruchlose, stark alkalische Lösung, die man ohne Zersetzung fast bis zur Trockne eindampfen kann; destillirt man den Rückstand, so wird die Flüssigkeit braun und beginnt sich unter Ausstossung basischer Dämpfe zu zersetzen, die sich zu einer farblosen oder schwach gelbgefärbten Flüssigkeit condensiren, dieselbe ist wenig löslich in Wasser, von durchdringendem stechendem Geruch, der an denjenigen der Isonitrile erinnert. In Salzsäure löst sie sich zu einer gelbgefärbten Flüssigkeit. Eine ähnliche Zersetzung findet statt, wenn man das Jodid direkt mit festem Aetzkali destillirt. Dieses Verhalten des Hydroxydes und des Jodides des Dimethylpyrrolylammoniums erinnert an dasjenige der entsprechenden Methylpyridylammoniumverbindungen, wie es von A. W. Hofmann¹⁾

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1493.

vor kurzem gezeigt wurde. Die Mutterlauge des Dimethylpyrrol-
ammoniumjodids enthalten noch ein anderes in Alkohol löslicheres
Salz, welches man in Form von Nadeln oder Prismen erhält, wenn
man die Lösung bis zur Trockne eindampft.

Der Rückstand wurde in Wasser gelöst und die Lösung mit
Kali destillirt. Man erhält so eine Flüssigkeit, aus welcher man ver-
mittelt festen Alkalis ein Oel abscheidet, welches getrocknet bei
87—91° siedet. Verwandelt in das Chlorhydrat und fraktionirt mit
Platinchlorid behandelt, gaben die einzelnen Fraktionen bei der Analyse
Zahlen, welche zeigen, dass die Flüssigkeit fast ausschliesslich aus
unverändertem Pyrrolin bestand.

I. Fraktion: 0.4626 g Substanz gaben 0.1645 g Platin.

II. Fraktion: 0.1600 g » » 0.0566 g »

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet	
	I.	II.	f. (C ₄ H ₇ NHCl) ₂ PtCl ₄	f. (C ₅ H ₉ NHCl) ₂ PtCl ₄
Pt	35.56	35.37	35.82	34.08 pCt.

Die Einwirkung des Jodmethyls auf das Pyrrolin ist also haupt-
sächlich nach folgender Gleichung vor sich gegangen:



Nitrosopyrrolin.

Um diese Verbindung zu erhalten, haben wir eine Lösung des
Pyrrolins in verdünnter Schwefelsäure mit der berechneten Menge
Kaliumnitrits behandelt. Man kocht bis die salpetrige Säure vollständig
entwichen ist und extrahirt mit Aether. Man kann auch vorher mit
Kali versetzen, in welchem Fall der unangegriffene Theil der Base
gleichzeitig mit der Nitrosoverbindung extrahirt wird.

Der Rückstand ist ein gelbliches Oel, welches sich bei gewöhnlichem
Druck nicht ohne vollständige Zersetzung destilliren lässt. Im luft-
verdünnten Raum destillirt geht ein Oel über, welches beim Abkühlen
zu einer ungefärbten oder leicht gelb gefärbten Krystallmasse erstarrt.

Um die so erhaltene Nitrosoverbindung zu reinigen, presst man
sie zwischen Filtrirpapier und krystallisirt sie aus Petroleumäther um,
in welchem sie in der Wärme ziemlich löslich, in der Kälte fast un-
löslich ist. Man erhält sie so in Form ungefärbter bei 37—38° schmel-
zender Nadeln.

Mit Phenol und Schwefelsäure giebt sie die charakteristische
Reaktion der Nitrosamine; sie ist sehr löslich in Wasser, Alkohol und
Aether und zeigt besonders beim Erwärmen einen aromatischen
Geruch. Stärker erhitzt zersetzt sie sich unter leichter Verpuffung
einen Kohlering zurücklassend.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

0.3004 g Substanz gaben 0.5354 g Kohlensäure und 0.1658 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Ber. f. $C_4H_6N.NO$
C	48.61	48.98 pCt.
H	6.13	6.12 »

Das Verhalten des Pyrrolins gegen Jodmethyl und salpetrige Säure zeigt, dass es eine sekundäre Base der Formel



ist.

Mit dem Studium der hydrirten Verbindungen der Derivate des Pyrrols sind wir gegenwärtig beschäftigt.

Rom, Chemisches Institut der Universität.

293. Ossian Aschan: Ueber die Einwirkung von Phenylsenföl auf Amidofettsäuren.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DXXVI.]

Erhitzt man ein Gemenge von gleichen Molekülen Alanin und Phenylsenföl, so wirken dieselben auf einander ein unter Wasserabspaltung, und es entsteht ein Körper $C_{10}H_{10}N_2OS$ nach der Gleichung:

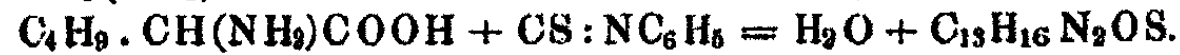


Man verfährt dabei vortheilhaft in folgender Weise. 4 g fein pulverisirtes Alanin werden in einer kleinen tubulirten Retorte mit 6.2 g Senföl übergossen, und vorsichtig über freiem Feuer erhitzt, bis kein Wasser mehr austritt. Die Temperatur darf nicht über 140° steigen. Am Ende der Operation setzen sich Krystalle von Sulfo-carbanilid in dem Retortenhals an. Diese werden erst mit ein wenig kaltem Alkohol gewaschen, dann löst man die Schmelze in heissem Alkohol. Beim Erkalten scheiden sich kleine prismatische Krystalle ab, welche zur Entfernung etwa vorhandenen Alanins mit Wasser abgewaschen und dann aus Alkohol umkrystallisirt werden. Nach dem Pressen und Trocknen ist der Körper rein und zeigt einen Schmelzpunkt 184° (uncorrigirt). Die Ausbeute 89 pCt. der theoretischen Analyse ergab die Zahlen:

	Berechnet für $C_{10}H_{10}N_2OS$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C_{10}	58.25	58.59	—	— pCt.
H_{10}	4.86	4.85	—	— »
N_2	13.59	—	13.88	— »
S	15.54	—	—	15.58 »

Der Körper löst sich in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig, Schwefelkohlenstoff. Er löst sich ferner in fixen Alkalien, schwerer in Ammoniak und wird durch Säuren wieder gefällt. Seinen Schwefel giebt er beim Kochen mit Bleioxyd und Wasser leicht ab.

In ähnlicher Weise entstehen aus Glycocoll und Leucin die Körper $C_9H_8N_2OS$ und $C_{13}H_{16}N_2OS$ nach den Gleichungen:



In Krystallform und sonstigem Verhalten gleichen diese Körper dem aus Alanin entstandenen, nur ist der Körper $C_9H_8N_2OS$ gelb gefärbt, in Alkalien mit Rosafarbe löslich und zersetzt sich über 200° ohne zu schmelzen. Das von P. J. Meyer¹⁾ hergestellte Phenylsulfhydanthoin ist damit isomer, nicht identisch.

Der aus Leucin entstandene Körper hat den Schmelzpunkt 179° .

Die Analysen führten zu folgenden Zahlen:

	Berechnet für $C_9H_8N_2OS$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C_9	56.25	56.20	—	— pCt.
H_8	4.17	4.20	—	— »
N_2	14.58	—	14.43	— »
S	16.67	—	—	16.77 »

	Berechnet für $C_{13}H_{16}N_2OS$	Gefunden
C_{13}	62.90	63.13 pCt.
H_{16}	6.45	6.43 »

Weitere Versuche über das Verhalten von Phenylsenföl gegen aromatische Amidosäuren, sowie Spaltungen durch geeignete Mittel zur Feststellung der Constitution der oben genannten Verbindungen sind im Gange. Auch scheint mir die Entscheidung der Frage, ob auch andere Senföle derselben Reaktion fähig sind, interessant, und möchte ich durch diese kurze Mittheilung mir das Feld für diese Untersuchung vorbehalten.

¹⁾ Diese Berichte X, 1965.

294. P. Boessneck: Zur Geschichte des Methylnaphtalins.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DXXVII.]

(Eingegangen am 20. Juni.)

Das nächste Homologe des Naphtalins, das Methylnaphtalin, wurde nach Fittig's Methode durch Halogen-Entziehung eines Gemisches von α -Bromnaphtalin und Jodmethyl mittelst Natrium, von diesem Forscher, in Gemeinschaft mit Remsen darzustellen versucht, allein nur mit wenig günstigem Resultat¹⁾. Die in der Benzolreihe mit so ausgezeichnetem Erfolg angewandte Methode gab nur geringe Ausbente: ein Gemisch von reinem α -Bromnaphtalin und Jodmethyl wurde nach Art der Darstellung des Aethylbenzols behandelt. Die grösste Menge des erhaltenen Reaktionsproduktes bestand aus regenerirtem Naphtalin, und es wurde nur eine kleine Quantität eines bei 231—232° constant siedenden Kohlenwasserstoffes gewonnen, der die Zusammensetzung des Methylnaphtalins hatte. Fittig stellte die physikalischen Eigenschaften des neuen Körpers fest, welcher indess zu einer chemischen Untersuchung nicht einlud, da krystallisirbare Derivate nicht zu erhalten waren.

G. Ciamician²⁾ erhielt durch Destillation von Colophonium, Benzoëharz oder Aldehydharz mit Zinkstaub neben anderen Körpern eine gelbe, ölige Flüssigkeit, die beim Fraktioniren ausser Naphtalin bei 230—232° ein farbloses Liquidum gab, von der Zusammensetzung des Methylnaphtalins. Auffallend ist, dass Ciamician durch Oxydation dieser, den Siedepunkt des α -Methylnaphtalins zeigenden Flüssigkeit, mit concentrirter Salpetersäure: Isonaphtoësäure (durch den Schmelzpunkt 182° identificirt), d. i. die β -Verbindung erhielt; ausserdem waren Nitroprodukte zu erwarten, da sich nach anderen Angaben³⁾ die beiden Naphtoësäuren leicht nitriren.

Das β -Methylnaphtalin ist noch nicht synthetisch dargestellt worden. Jacobson⁴⁾ giebt an, dass β -Jodnaphtalin in ätherischer Lösung mit Jodmethyl und Natrium überhaupt nicht reagire.

Reingruber⁵⁾ erhielt durch oftmaliges Fractioniren aus Steinkohlentheeröl eine bei 242—243° destillirende Flüssigkeit, deren procentische Zusammensetzung mit derjenigen des Methylnaphtalins nahezu übereinstimmt. Er schliesst aus dem höheren Siedepunkt der Flüssigkeit, dass in ihr das β -Methylnaphtalin vorliege. Die übrigen Eigen-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 155, 112.

²⁾ Diese Berichte XI, 272; XIII, 1865.

³⁾ Diese Berichte III, 741; V, 1020; XII, 1393.

⁴⁾ Inauguraldissertation. Berlin 1882.

⁵⁾ Ann. Chem. Pharm. 206, 367.

schaften der Verbindung, das Verhalten zu Reagentien ähnelt sehr demjenigen des α -Methylnaphtalins.

Die Thatsache war auffällig, dass das nächste Homologe des prachtvoll krystallisirenden Naphtalins eine, selbst bei -18° noch nicht erstarrende Flüssigkeit sei. Die α -Naphtylelessigsäure¹⁾ schien mir ein passendes Ausgangsmaterial, um α -Methylnaphtalin darzustellen und dieses mit dem von Fittig erhaltenen zu vergleichen. Zu diesem Zweck wurde trockne α -Naphtylelessigsäure mit 3—4 Theilen reinem Kalk innig gemischt und aus einem Verbrennungsrohr in eine gekühlte U-förmige Vorlage destillirt. Alsbald verdichtet sich eine prachtvoll braunroth fluorescirende Flüssigkeit; sie wurde mit Aether aufgenommen, sowohl mit Alkali, als auch mit Säure gewaschen, schliesslich die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet, der Aether verdunstet und der flüssige Rückstand fractionirt. Das Thermometer stieg sofort bis gegen 230° , dann ging eine fast farblose Flüssigkeit, grösstentheils bei 232° über, die der Analyse zufolge aus α -Methylnaphtalin bestand:

	Berechnet für $C_{10}H_7CH_3$	Gefunden
" C	92.96	93.17 pCt.
" H	7.04	7.04 "

Die Ausbeute an Methylnaphtalin nach dieser Methode ist recht befriedigend; aus ca. 10 g α -Naphtylelessigsäure wurden gegen 5 g an Kohlenwasserstoff gewonnen. Wird die Destillation mit Kalk aus einer Glasretorte vorgenommen, so ist, jedenfalls durch das längere Verweilen des Reaktionsproduktes an den heissen Glaswänden, das Auftreten von Naphtalin zu beobachten; dasselbe entsteht als Hauptprodukt durch Destillation des Calciumsalzes der α -Naphtylelessigsäure mit trockenem Kalk.

295. F. Beilstein und E. Wiegand: Ueber kaukasischen Ozokerit.

(Eingegangen am 21. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ueber die näheren Bestandtheile des in grosser Menge auf der Insel Tscheleken (im kaspischen Meere) vorkommenden Ozokerits liegen bis jetzt keine genaueren Beobachtungen vor. Petersen²⁾ hat ein vielleicht von dort herstammendes »Erdharz von Baku« untersucht.

¹⁾ P. Boesneck. Diese Berichte XVI, 641.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 118, 82.

Er beobachtete an demselben den Schmelzpunkt = 79° und das spezifische Gewicht = 0.903. Es enthielt: Kohlenstoff = 82.1; Wasserstoff = 13.6; Sauerstoff = 2.6; Asche = 1.6 pCt. Bei der Destillation lieferte es 81.8 pCt. eines Gemisches von Oel und Paraffin; das Paraffin schmolz bei 54° und enthielt: Kohlenstoff = 85.4; Wasserstoff = 14.8 pCt.

Weil das Paraffin des Ozokerits, wie wir unten zeigen werden, sich bei der Destillation unter Atmosphärendruck erheblich zersetzt, versuchten wir die Hauptbestandtheile des Ozokerits durch Lösungsmittel zu trennen.

Das uns übergebene Rohmaterial war eine braunschwarze, klebrige Masse, welche sich leicht und bis auf einen unbedeutenden Rückstand in kochendem Benzol löste. Wurde die filtrirte Lösung mit Alkohol versetzt, so fiel das meiste Paraffin heraus und die beigemengten Oele blieben grösstentheils in Lösung. Einfacher ist es, das zerkleinerte Rohmaterial in hohen Cylindern mit Aether zu übergiessen, gut umzuschütteln und dann, nach dem Absetzen, abzugiessen. In die ätherische Lösung geht alles Oel über und der meiste Farbstoff, so dass die ersten Auszüge fast schwarz gefärbt sind. Das rückständige, harte Material haben wir in einem Extraktionsapparate mit absolutem Essigäther ausgekocht. Das sich nun ausscheidende, bereits sehr wenig gefärbte Paraffin haben wir dadurch gereinigt, dass wir es in kochendem Benzol (Sdp. $80-85^{\circ}$) lösten, die Lösung mit Thierkohle behandelten und dann je 10 Volume der filtrirten Lösung mit 3 Volumen absolutem Alkohol versetzten. Durch mehrfaches Wiederholen dieser Operation, Lösen in kochendem Benzol, Entfärben mit Kohle und Füllen mit absolutem Alkohol ist es uns gelungen, einen Kohlenwasserstoff in blendend weissen, glänzenden Krystallen zu erhalten. Da der an demselben beobachtete Schmelzpunkt sich weder durch weiteres Umkrystallisiren, noch durch fraktionirtes Füllen änderte, so stehen wir nicht an, denselben als ein homogenes Produkt zu betrachten und bezeichnen ihn als Leken, um an seine Herkunft zu erinnern. Das Leken bildet weitaus das Hauptprodukt aus dem Ozokerit, und weil dasselbe leicht rein zu erhalten ist und einen hohen Schmelzpunkt hat, dürfte der kaukasische Ozokerit ein hervorragendes Material zur Gewinnung von Ceresin u. s. w. bieten.

Das Leken bildet glänzende Krystalle. Schmp. 79° , spezifisches Gewicht = 0.93917. Nach Sauerlandt¹⁾ hat Paraffin aus (galizischem?) Ozokerit vom Schmp. 56° ein spezifisches Gewicht = 0.913; solches vom Schmp. 72° = 0.934; vom Schmp. 76° = 0.940; vom Schmp. 82° = 0.943.

¹⁾ Jahresbericht d. Chemie 1879, 1147.

Es löst sich 1 Theil Leken:

In	254.8	Theilen	Schwefelkohlenstoff	bei	-15°.
»	755.8	»	Ligroïn (spec. Gew. = 0.663)	bei	14.5°.
»	124.3	»	Benzol (C ₆ H ₆), (Sdp. 80—85°)	bei	15°.
»	1334.8	»	Chloroform	bei	16°.
»	2767.8	»	Aether (spec. Gew. = 0.728)	bei	14.5°.
»	9534	»	Alkohol (von 96 pCt.)	bei	16°.
»	15257	»	absolutem Essigäther	bei	16°.

In heissem Benzol, CS₂, CHCl₃, löst sich das Leken sehr leicht; beim Erkalten gelatiniren die Lösungen aber zu einer vaserartigen Masse und sind daher nicht zu filtriren. Nur aus Alkohol, Essigäther und Ligroïn scheidet sich das Leken in gut filtrirbarer Form ab. Es löst sich ferner leicht in Anilin und Nitrobenzol, aber fast gar nicht in Aceton.

Die Analysen des Lekens ergaben:

	Gefunden		Ber. für C _n H _{2n}
C	85.23	85.1	85.7 pCt.
H	14.72	14.57	14.3 »

Diese Analysen lassen nicht zwischen den Formeln C_nH_{2n} und C_nH_{2n+2} entscheiden. Im Braunkohlenparaffin fanden Lippmann und Hawliczek¹⁾: Kohlenstoff = 85.3; Wasserstoff = 14.7 pCt.

Im Vacuum destillirt das Leken so gut wie unzersetzt über. Das Destillat ist nur etwas braun gefärbt, kann aber durch das Gemisch von Benzol und Alkohol leicht entfärbt werden und zeigt dann den ursprünglichen Schmelzpunkt. Der Rückstand in der Retorte ist fest und stark gefärbt. Bei der Destillation von Leken unter gewöhnlichem Druck geht anfangs etwas festes Produkt über, dann aber destilliren Oele und aus dem Destillate lässt sich nun selbst bei starkem Kühlen nur wenig festes Produkt abpressen. Daraus folgt, dass für die technische Verarbeitung des Ozokerites nur eine Destillation im Vacuum zu empfehlen ist. Aber auch für die Darstellung von Leken ist es am einfachsten, den rohen Ozokerit im Vacuum zu destilliren und die ersten flüssigen Destillate zu beseitigen. Für die späteren Reinigungen genügt es dann, das Destillat wiederholt in Benzol zu lösen und mit absolutem Alkohol zu fällen. Um das heftige Stossen zu vermeiden, lässt man in die geschmolzene Masse ein ausgezogenes Capillarrohr eintauchen, das mit einem Kohlensäurebehälter in Verbindung steht.

Das Leken ist sehr beständig. Bei wochenlangem Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure (1 Volum rohe Säure, 2 Volume Wasser) auf dem Wasserbade wurden nur höchst geringe Mengen von sauren Oxydationsprodukten erhalten. Auch Chromsäuremischung wirkt bei

¹⁾ Diese Berichte XII, 70.

100° kaum ein und ebenso wenig 4 procentige Chamäleonlösung. Als wir aber Chamäleonlösung in durch Schwefelsäure sauer gehaltener Lösung bei 100° einwirken liessen, verbrauchten wir auf 1 g Leken 500 cem 4 procentiger Chamäleonlösung bis zu bleibender Röthung. Dies entspricht einem Verbrauche von 3 Theilen Sauerstoff auf 1 Theil Leken. Da nun nach der Gleichung $\text{CH}_2 + \text{O}_3 = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ auf 1 Theil Kohlenwasserstoff $(\text{CH}_2)_x$ verbraucht werden, so sieht man, dass durch angesäuerte Chamäleonlösung das Leken vollständig zu Kohlensäure und Wasser verbrannt wird. Zugleich spricht dieser Versuch zu Gunsten einer Formel C_nH_{2n} für das Leken.

Von rauchender Schwefelsäure wird das Leken rasch in eine schwarze, krümelige Masse verwandelt. 3 g Leken wurden mit 30 g rauchender Schwefelsäure 4—5 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt und blieben dann einige Tage in gelinder Wärme stehen. Dann wurde mit Wasser verdünnt und der erhaltene Niederschlag abfiltrirt und nach dem Waschen und Trocknen gewogen. Sein Gewicht betrug 4.25 g; in der abfiltrirten Schwefelsäure konnte keine Sulfonsäure nachgewiesen werden. An kochendes Benzol gab der Niederschlag 2.2 g Leken ab. Dann hinterblieb eine schwarze, kohlige Masse, welche beim Erhitzen stark Schwefligsäure entwickelte und beim Kochen mit Natronlauge eine fast schwarze Lösung lieferte. Gewöhnliches, käufliches Paraffin wurde einer ähnlichen Behandlung mit derselben rauchenden Schwefelsäure unterworfen. Das Produkt bildete aber keine so krümelige Masse, wie das Leken, und beim Behandeln mit Wasser und Kochen des Niederschlages mit Natronlauge wurden 2.4 g Paraffin zurückgewonnen.

Dieser Verlust scheint anzudeuten, dass das Leken vom (Braunkohlen-) Paraffin verschieden ist.

Brom wirkt auf eine kochende Lösung von Leken nur langsam ein. Rascher erfolgt die Einwirkung, wenn man Leken mit Brom und etwas Wasser im Rohr auf 100° erhitzt. Erhitzt man auf 150°, so erfolgt zwar auch Bromirung, aber das Rohprodukt stellt eine schwarze, kohlige Masse dar.

Wir erhitzen zunächst ein Gemisch von 6 g Leken, 3 g Brom und 2 cem Wasser auf 100°. Das Produkt war krystallinisch. Durch Auskochen mit Eisessig wurde daraus ein krystallisirender, bei 74.5° schmelzender Körper erhalten, der aber nur 5.7—6.2 pCt. Brom enthielt. Offenbar war also in die Essigsäure zunächst hauptsächlich unverändertes Leken übergegangen. Bei einem zweiten Versuche wandten wir auf 6 g Leken 6 g Brom und 4 cem Wasser an. Wir ermittelten, dass nach beendeter Einwirkung die Hälfte des Broms als Bromwasserstoff vorhanden war. Es war demnach keine direkte

Anlagerung erfolgt, sondern das Brom hatte substituierend eingewirkt. Das in Eisessig lösliche Reaktionsprodukt war krystallinisch und hielt 12.6 pCt. Brom.

Wir erwähnten oben, dass sich durch Aether aus dem Ozokerit kleine Mengen eines Oeles ausziehen lassen. Dasselbe wurde durch Destillation im Vacuum gereinigt. Es enthielt dann: Kohlenstoff = 86.13, Wasserstoff = 13.70 pCt., war also erheblich kohlenstoffreicher und wasserstoffärmer als Loken. Specificisches Gewicht des Oeles = 0.8450 bei 18.5°. Bei -18° schied es feste Kohlenwasserstoffe aus.

St. Petersburg, technologisches Institut.

296. M. Conrad und M. Guthzeit: Ueber halogensubstituirte Acetessigester.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der königl. Forstanstalt Aschaffenburg.]

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

Nachdem durch die Untersuchungen von Duisberg¹⁾ festgestellt ist, dass im Acetessigester vier, bei gelindem Erwärmen sogar fünf Wasserstoffatome durch Brom ersetzt werden können, interessirte uns die Frage, ob der Dichloracetessigester, der bei gewöhnlicher Temperatur kein Chlor mehr aufzunehmen im Stande ist, unter denselben Bedingungen noch bromirt werden kann.

Zu diesem Zwecke liessen wir zu 20 g des zwischen 207—209° siedenden Esters allmählich 50 g Brom zutropfen und setzten das Gemisch dem direkten Sonnenlicht aus, wobei sich unter schwacher Erwärmung Bromwasserstoff entwickelte. Als nach mehrtägigem Stehen alles Brom verschwunden war, wurde die Flüssigkeit mit Wasser gewaschen und im Vacuum über Natronkalk getrocknet. Die Analyse führte zu der Formel $C_6H_6Cl_2Br_2O_3$.

	Gefunden	Berechnet
C	20.17	19.65 pCt.
H	1.68	1.95 „

Es hat sich also Dichlordibromacetessigester gebildet. Derselbe stellt eine schwach gelb gefärbte, in Wasser unlösliche, nicht unzersetzt destillirbare Flüssigkeit dar und besitzt bei 19° das spe-

¹⁾ Diese Berichte XV, 1378.

eifische Gewicht 1.956 gegen Wasser von 14°. Mit wässerigem Ammoniak giebt er eine weisse, krystallinische, in Aether lösliche Verbindung, die bis jetzt nicht weiter untersucht wurde.

Durch Erhitzen seiner alkoholischen Lösung mit Salzsäure am Rückflusskühler zersetzt sich der Dichlordibromacetessigester unter Abspaltung von Kohlensäure. Wird die Flüssigkeit nach vollendeter Gasentwicklung mit Wasser übergossen, so scheidet sich ein schweres Oel ab, das nach längerem Stehen zu grossen farblosen, glasglänzenden, gut ausgebildeten, sechsseitigen Tafeln erstarrt. Die bei 12° lufttrockene Substanz wurde analysirt und ergab zur Formel $C_2H_2Cl_2Br_2O + 4aq$ passende Werthe.

	Berechnet	Gefunden
C	10.11	10.39 pCt.
H	2.86	3.05 »

Diese bei 56° schmelzende Krystallwasserverbindung von Dichlordibromaceton konnte nach längerem Stehen über Schwefelsäure leicht entwässert werden und bildete dann eine farblose Flüssigkeit, deren Dämpfe die Augen stark zu Thränen reizten. Eine Probe hiervon erwies sich als reines Dichlordibromaceton.

	Berechnet	Gefunden
C	12.63	12.67 pCt.
H	0.70	0.88 »

Das hier vorliegende Zersetzungsprodukt von Dichlordibromacetessigester stimmt in seinen Eigenschaften vollständig zu dem durch Digeriren von Dichlorhydrin mit Brom erhaltenen Dichlordibromaceton¹⁾. Diesem kann aber nach A. Claus wegen seiner Bildung aus Dichlorhydrin und der bei der Verseifung mit Barytwasser daraus resultirenden Ameisensäure und Glycolsäure nur die Formel



zukommen. Hiermit ist aber die Entstehung des Ketons aus dem Dichlordibromacetessigester nicht in Einklang zu bringen.

Wie der Eine von uns schon früher mitgetheilt hat²⁾, befinden sich beide Chloratome im Acetdichloressigester an einem und demselben Kohlenstoffatome, da ja sowohl das unsymmetrische Dichloraceton als auch Dichloressigsäure als Zersetzungsprodukte des Esters nachgewiesen werden konnten. Es müsste also folgerichtig auch das aus Dichlordibromacetessigester gewonnene Keton die beiden Chloratome an einem Kohlenstoff gebunden enthalten, was aber der Ansicht von Claus entgegensteht und nur durch eine bei der Bildung oder

¹⁾ Diese Berichte III, 394; VI, 98; XII, 2148; XIII, 1209.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 186, 232.

Zersetzung des Dichlordibromacetessigesters stattfindende Atomumlagerung erklärt werden dürfte.

Nachdem durch die eben beschriebenen Versuche festgestellt ist, dass in den Acetessigester das Brom viel leichter als das Chlor substituitionsweise eingeführt werden kann, erlauben wir uns noch kurz einige Erörterungen über die Constitution der Halogenderivate des Acetessigesters anzuschliessen. Für die Annahme, dass im Acetdichloressigester die beiden Chloratome an einem mit zwei Carbonylgruppen verbundenen Kohlenstoffatom sich befinden, spricht ausser seiner Zersetzung in Dichloressigsäure und unsymmetrisches Dichloraceton vor Allem der Umstand, dass aus dem Dichloracetessigester keine Metallverbindung zu erhalten ist¹⁾, während der Acetessigester und auch der Monochloracetessigester²⁾ leicht solche Verbindungen liefern. Eine weitere Begründung hierfür ist durch die von L. Claisen und Matthews gefundene Thatsache gegeben, dass der Acetdichloressigester gegen Aldehyde sich ganz indifferent verhält, während alle Methylendicarbonylverbindungen, in welchen der Wasserstoff nicht durch andere Elemente oder Radicale ersetzt ist, leicht damit unter Austritt von Wasser sich vereinigen³⁾, sowie ferner auch noch dadurch, dass die monoalkylsubstituirten Acetessigester bei gewöhnlicher Temperatur nur ein einziges Chloratom aufnehmen.

Anders dagegen wie das Chlor scheint uns, wenigstens nach den gegenwärtig bekannten Thatsachen, das Brom auf Acetessigester einzuwirken. Da nämlich, wie Duisberg angiebt⁴⁾, nicht nur der Mono-, sondern auch der Di-, Tri- und Tetrabromacetessigester mit Kupferacetat Metallverbindungen liefern, in denen analog allen bisher untersuchten Acetessigesterderivaten das Metallatom in der Methengruppe angenommen werden muss, so dünkt es uns wahrscheinlicher, dass das Brom zuerst das Methyl der Acetylgruppe angreift, unso mehr, als ja auch die Darstellung des Dichlordibromacetessigesters und der mehrfach gebromten Acetessigester so leicht gelingt. Würde im Monobromacetessigester das Halogen in der Methengruppe sich befinden, so müsste ferner der durch Einwirkung von Natrium daraus resultirende Körper entschieden die dem aus Natriumchlormalonsäureester entstandenen Dicarbonditetracarbonsäureester entsprechende Zusammensetzung eines Diacetfumar säureesters besitzen. Statt dessen aber er-

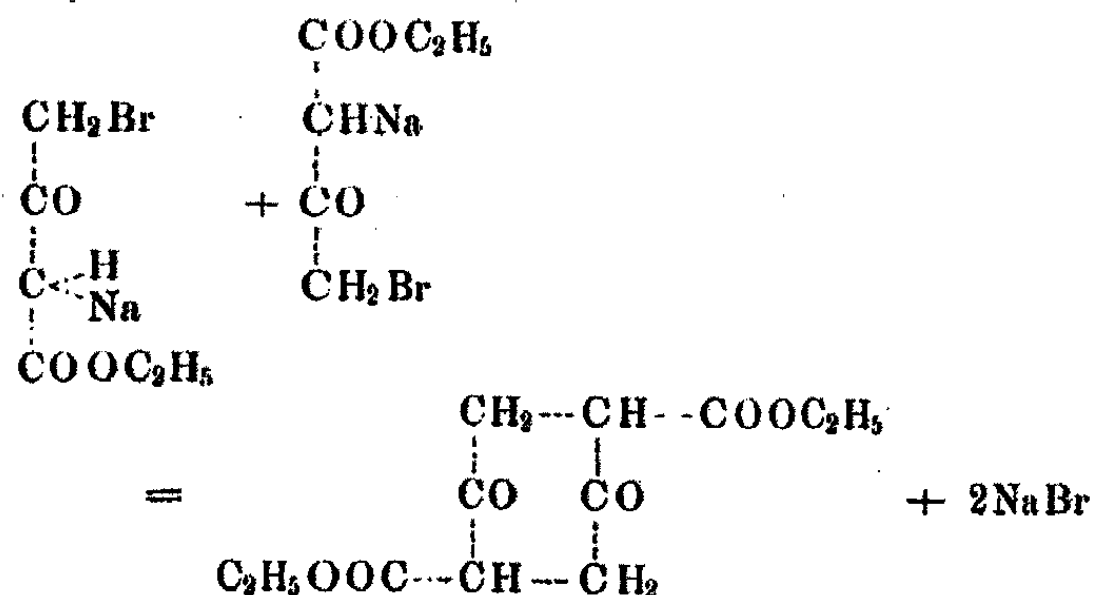
¹⁾ Diese Berichte XII, 1299.

²⁾ Allihn, diese Berichte XII, 1298.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 218, 170.

⁴⁾ Diese Berichte XVI, 297.

hielt Duisberg den Succinylsuccinsäureester¹⁾, dessen Bildungsweise wir uns am besten durch die Gleichung:



zu versinnlichen glauben. Allerdings stehen dann die Carboxyäthylgruppen im Succinylsuccinsäureester nicht, wie bisher angenommen wurde, in der Ortho-, sondern in Parastellung. Hierfür sprechen aber, wie uns Hr. Dr. Herrmann privatim mittheilte, auch noch andere Gründe, worüber er später berichten wird.

Diese eben angeführten Erwägungen gaben Veranlassung zu verschiedenen experimentellen Untersuchungen, die wir hier nur in Kürze skizziren wollen.

Wir liessen zunächst auf die ätherische Lösung des nach Allihn's Methode dargestellten Monochloracetessigesters metallisches Natrium einwirken, bekamen aber dadurch weder den erwarteten Acetfumar säureester, noch den Succinylsuccinsäureester, sondern die Natriumchlorverbindung, als ein weisses, krystallinisches, in Alkohol leicht lösliches, sehr hygroskopisches Pulver. Diese Verbindung ist so beständig, dass sie weder beim Erwärmen für sich, noch beim Vermischen mit Benzylchlorür Kochsalz abscheidet. Mit Alkohol im zugeschmolzenen Rohre auf 150—170° erwärmt, zersetzt sie sich unter Bildung von Essigester.

Ein Versuch, in dem Monobromacetessigester durch Erwärmen mit einer alkoholischen Kaliumacetatlösung das Brom durch das Radical der Essigsäure zu ersetzen, gelang ebenfalls nicht. Es entstand hierbei der Succinylsuccinsäureester, der jedenfalls aus der zuerst gebildeten Kaliumverbindung hervorgegangen war.

Schliesslich interessirte uns noch das Verhalten der zweifach alkylsubstituirten Acetessigester gegen die halogenen Elemente. Wir leiteten in reinen, bei 208° siedenden Diäthylacetessigester Chlor ein und fanden, dass dasselbe unter Wärmeentwicklung

¹⁾ Diese Berichte XVI, 137.

und Entweichen von Salzsäure in reichlichem Maasse absorbirt wurde. Nachdem sich die vom Chlorgas gelb gefärbte Flüssigkeit abgekühlt hatte, wurde sie der fraktionirten Destillation unterworfen, wobei die Hauptmenge zwischen 245—255° überging. Die davon ausgeführten Analysen stimmten auf ein Gemenge von Mono- und Dichloräthylacetessigester. Durch Einleiten von Chlor in erhitzten Diäthylacetessigester soll nun die Dichlorverbindung, durch Vermischen mit der berechneten Menge Sulfurylchlorür die Monochlorverbindung rein dargestellt werden.

297. Th. Zincke: Ueber die Einwirkung von Aminen auf Chinone.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 28. Juni.)

Siebente Mittheilung.

Benzochinon von A. Hebebrand und Th. Zincke.

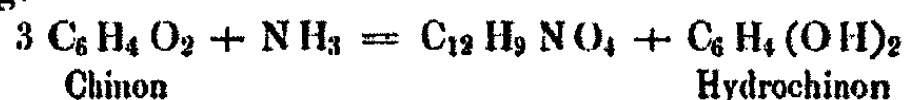
Wir haben uns zunächst auf die Untersuchung der Einwirkung von Ammoniak, von Anilin und dessen Homologen beschränkt¹⁾. Nach den bei anderen Chinonen gemachten Erfahrungen liess die erste Reaktion keine Resultate erwarten, doch schien es uns angemessen, die älteren Angaben von Woskresensky zu prüfen resp. richtig zu stellen. Die Einwirkung von Anilin hat A. W. Hofmann bereits 1863 untersucht; er hat ein Dianilid erhalten und kann zur Zeit kein Zweifel über die Richtigkeit der von ihm gegebenen Formel bestehen; die später von Wichelhaus in Vorschlag gebrachte entspricht nicht der Zusammensetzung des Körpers.

Wir haben die Untersuchung dieser letzteren Verbindung in der Hoffnung unternommen, dass es gelingen würde, dieselbe in Oxyderivate des Benzochinons überzuführen, sowie durchs mit Hilfe von salpetriger Säure ähnliche Verbindungen zu gewinnen wie aus dem Anilid des β -Naphtochinons.

Einwirkung von Ammoniak auf Chinon. Dieselbe führt nicht zu Körpern, welche man mit Sicherheit als einheitliche Verbindungen ansprechen kann, doch berechnen sich aus den Analysen verhältnissmässig einfache Formeln.

¹⁾ Weitere Versuche sind mit den Amidophenolen angestellt worden, welche interessante Resultate ergeben haben. Das *o*-Amidophenol wird von Benzochinon zu einem basischen Körper von der Formel: $C_{12}H_{10}N_2O_2$ oxydirt, während das *p*-Amidophenol sich genau wie Anilin verhält und ein Dioxyanilidobenzochinon liefert. Wir werden demnächst über diese Verbindungen das Nähere mittheilen.

Wirkt trockenes Ammoniak auf reines trockenes Chinon ein, so erhält man neben Chinhydrin und Hydrochinon einen schwarzen, scheinbar krystallinischen Körper. Derselbe löst sich in heisser Essigsäure, lässt sich aber nicht umkrystallisiren, mit Alkalien gekocht giebt er Ammoniak ab. Als Mittel verschiedener Analysen wurde gefunden: 63.24 pCt. C, 4.14 pCt. H und 5.87 pCt. N, woraus sich die Formel $C_{12}H_9NO_4$ berechnen lässt¹⁾, welche 62.63 pCt. C, 3.90 pCt. H und 6.06 pCt. N verlangt, und würde die Einwirkung dann nach der Gleichung:



verlaufen sein.

Irgend welche gut charakterisirten Verbindungen liessen sich aus dem Körper nicht darstellen.

Lässt man die Einwirkung von Ammoniak in wasserfreiem Aether oder in Chloroform vor sich gehen, so entsteht neben Hydrochinon und Chinhydrin ein brauner amorpher Körper, welcher dem vorhin erwähnten in seinen Eigenschaften gleicht, aber eine andere Zusammensetzung besitzt. Im Mittel wurden gefunden 58.28 pCt. C, 4.49 pCt. H und 11.79 pCt. N, woraus sich die Formel $C_6H_5NO_2$ oder $(C_6H_3(NH_2)O_2)$ berechnet, welche verlangt 58.53 pCt. C, 4.06 pCt. H und 11.38 pCt. N. Die Reaktion könnte also nach der Gleichung:



vor sich gegangen sein, doch ist es wenig wahrscheinlich, dass eine so einfache Verbindung vorliegt; das Molekulargewicht wird sowohl hier wie bei der vorhergehenden ein bedeutend grösseres sein.

Alle Versuche, welche wir angestellt haben, um über die Natur dieser Verbindung in's Reine zu kommen, blieben erfolglos; aus den Analysen und dem sonstigen Verhalten darf aber gefolgert werden, dass ein Chinonimid $C_6H_4\left\{\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{NH} \end{smallmatrix}\right.$ bei obigen Reaktionen nicht entsteht.

Einwirkung von Anilin. In glatter Reaktion entsteht hier das Dianilido-Chinon $C_6H_2\left\{\begin{smallmatrix} \text{O}_2 \\ (\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2 \end{smallmatrix}\right.$. Dasselbe ist in heissem Alkohol fast unlöslich und lässt sich nur aus sehr viel heissem Eisessig oder aus Anilin umkrystallisiren. Es bildet kleine, bläulich-violette Blättchen, schmilzt nicht, lässt sich aber in höherer Temperatur unzersetzt sublimiren. Es besitzt keine basischen Eigenschaften.

Von salpetriger Säure wird das Dianilid, wenn es in Alkohol suspendirt ist, nicht angegriffen, wohl aber bei Gegenwart von Essigsäure, es geht dann nach und nach in einen rothgelben Körper über,

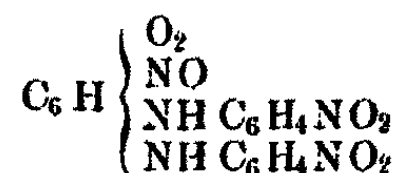
¹⁾ Unter der Voraussetzung, dass kleine Quantitäten eines stickstofffreien Körpers den Gehalt an Kohlenstoff erhöht haben.

der in den gewöhnlichen Lösungsmitteln kaum löslich ist und sich nur aus viel heisser Essigsäure umkrystallisiren lässt. Er schmilzt dann bei etwa 245°, ist aber noch keine einheitliche Substanz, sondern enthält wahrscheinlich etwas unverändertes Dinitranilid. Reiner erhält man die Verbindung, wenn die Einwirkung der salpetrigen Säure in essigsaurer Lösung bei Gegenwart von Salpetersäure vor sich geht, man erhält ihn dann in rein gelben, glänzenden Blättchen.

Die Analysen ergaben für verschiedene Präparate nicht ganz übereinstimmende Resultate; bei einem sehr reinen Produkt wurden erhalten:

C 53.72	H 2.86	N 18.1 pCt.	und
C 53.5	H 2.65	N 17.80	»

Hieraus berechnet sich als wahrscheinlichste Formel:



welche 52.8 pCt. C, 2.7 pCt. H und 17.1 pCt. N verlangt. Diese Formel steht mit dem Verhalten der Verbindung nicht im Widerspruch.

In Ammoniak, kohlsaurem Natron, Natronlauge sind die erwähnten Verbindungen löslich, indem Zersetzung unter Abspaltung von *o*- und *p*-Nitranilin eintritt. Bei Anwendung von Natronlauge erhält man das Natronsalz des entstehenden Zersetzungsproduktes in Form eines gelben, aus gallertartigen Flocken bestehenden Niederschlages. Zersetzt man dasselbe durch Salzsäure, so erhält man einen gelben Niederschlag, der beim Trocknen missfarbig wird; er enthält 19.67 pCt. N.

Es liegt hier ohne Frage ein eigenthümliches Derivat des Chinons vor, doch ist es uns nicht gelungen, dasselbe in brauchbare Form zu bringen.

Einwirkung von Nitranilinen. Dieselbe wurde untersucht, weil wir hofften, von den Nitraniliden des Chinons ausgehend, die vorhin erwähnten Körper leichter zu erhalten. Diese Voraussetzung ist nicht eingetroffen, die Dinitranilide des Chinons, welche sehr leicht entstehen¹⁾, werden von salpetriger Säure nicht verändert, doch lässt sich aus der Orthonitranilinverbindung mit Hülfe von Salpetersäure in essigsaurer Lösung ein Dinitroanilidodinitrochinon gewinnen, welches in seinem Verhalten den oben erwähnten Verbindungen gleicht, durch Alkalien und Ammoniak ähnlich verändert wird, aber auch hier ist es nicht geglückt, das an Natron gebundene Zersetzungsprodukt in ausreichender Menge zu erhalten. Der gelbe, mit Basen Salze bildende

¹⁾ Ueber die eigenthümlichen Additionsprodukte, welche bei dieser Gelegenheit beobachtet wurden, ist schon früher von Hebebrand berichtet worden.

Körper, welchen wir erhielten, gab bei der Analyse 18.04 pCt. N. Weitere Versuche sind vorläufig aufgegeben worden.

Einwirkung von *p*- und *o*-Toluidinen. Die entstehenden Verbindungen sind ganz der Anilinverbindung analog; sie entsprechen der Formel: $C_6H_2 \begin{matrix} O_2 \\ (NH \cdot C_7H_7)_2 \end{matrix}$; die Paraverbindung ist sehr schwer löslich; die Orthoverbindung löst sich etwas leichter und schmilzt ohne sich zu zersetzen.

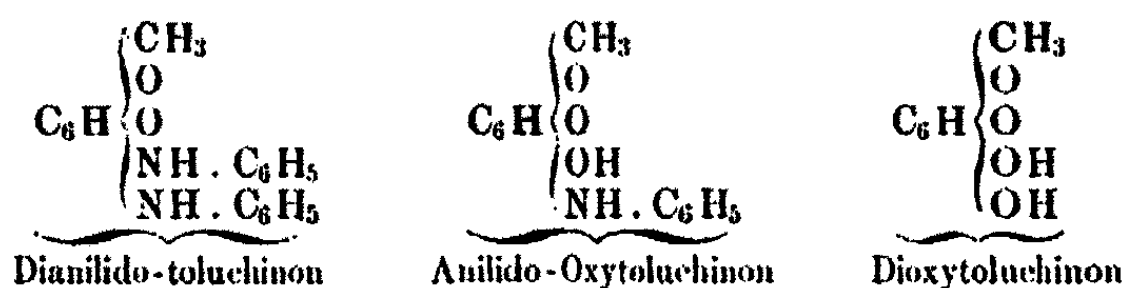
Sowohl mit den Anilin- als auch mit den Toluidinverbindungen sind Spaltungsversuche ausgeführt worden, um zu Oxybenzochinon zu gelangen. Die Resultate waren negativ, doch scheint es mit dem in der folgenden Abhandlung erwähnten Trianilid möglich zu sein zu derartigen Derivaten des Benzochinons zu gelangen.

Toluchinon von D. v. Hagen und Th. Zincke.

Das Toluchinon, welches leicht und in grösserer Menge nach der Methode von Nietzky aus dem rohen flüssigen Toluidin gewonnen werden kann, verhält sich Aminen gegenüber dem Benzochinon ziemlich gleich; die entstehenden Verbindungen lassen sich aber leicht weiter umwandeln und haben wir eine ganze Reihe von Anilinderivaten des Toluchinons darstellen können.

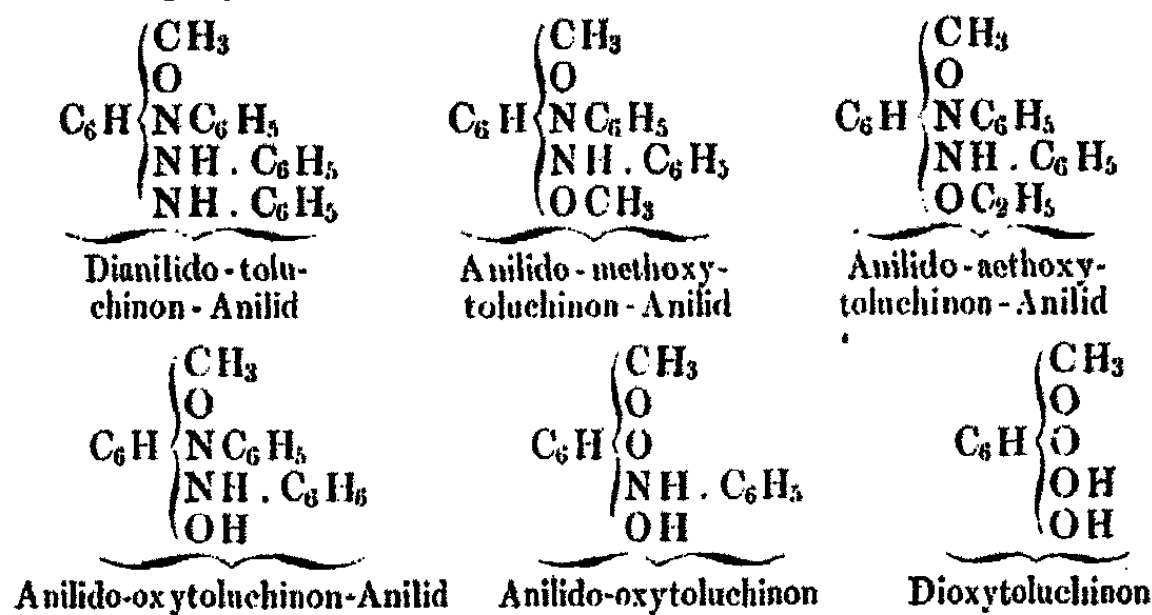
In alkoholischer Lösung entsteht mit Anilin das der Benzochinonverbindung entsprechende Dianilidderivat $C_6H \begin{matrix} CH_3 \\ O_2 \\ NH \cdot C_6H_5 \\ NH \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ neben kleinen Mengen eines Monoanilids; in essigsaurer Lösung bildet sich dagegen vorzugsweise ein Trianilid, $C_6H \begin{matrix} CH_3 \\ O \\ N C_6H_5 \\ (NH \cdot C_6H_5)_2 \end{matrix}$, neben kleineren Mengen von Dianilid und etwas Monanilid.

Die Dianilidoverbindung lässt sich in ein Anilido-Oxytoluchinon und weiter in Dioxytoluchinon überführen. Die Beziehungen dieser drei Körper werden durch die folgenden Formeln ausgedrückt:

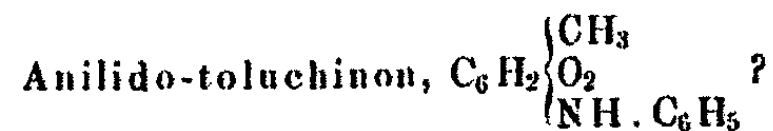


Das Trianilid oder Dianilido-toluchinonanilid erleidet ebenfalls leicht in saurer alkoholischer Lösung Spaltung, es wird ein Anilinrest ($\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$) abgespalten, derselbe aber nicht durch Hydroxyl, sondern durch Alkyloxyl — OCH_3 , OC_2H_5 u. s. w., je nach dem angewandten Alkohol — ersetzt. Diese Verbindung geht bei weiterer Einwirkung unter Abspaltung des Alkyls in die Hydroxylverbindung über, letztere lässt sich dann weiter in das schon erwähnte Anilido-oxytoluchinon und schliesslich in Dioxytoluchinon überführen.

Die folgenden Formeln geben eine Uebersicht dieser Verbindungen und Uebergänge ¹⁾:



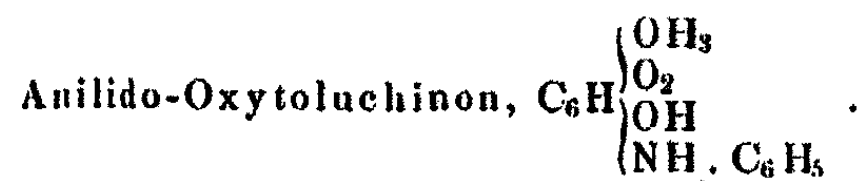
Schmilzt bei 232—233°, ist in kaltem Alkohol fast unlöslich, in siedendem wenig löslich; beim Erkalten scheidet es sich aus der heissen alkoholischen Lösung in bräunlichgelben Nadelchen aus. Leichter ist es in heissem Eisessig löslich, aus dem es in braunen verfilzten Nadeln krystallisiert. Es besitzt keine hervortretenden basischen Eigenschaften und konnten Salze nicht erhalten werden. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit blutrother Farbe auf. Wasser fällt es aus dieser Lösung unverändert aus.



Entsteht in kleiner Menge neben dem Di- und Trianilid. Es ist in kaltem Alkohol leicht löslich und wird am besten durch Um-

¹⁾ Eine einfache rationelle Nomenclatur der Aminderivate der Chinone ist schwer durchzuführen. Bei der angenommenen Bezeichnung ist ein Unterschied zwischen dem Aminrest, der ein Wasserstoffatom des Chinons, und dem der Chinonsauerstoff ersetzt, gemacht worden.

krystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt. Rothe, glänzende Nadelchen, welche bei 144—145° schmelzen, ohne basische Eigenschaften, in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe löslich. In alkoholischer Lösung wird es durch Schwefelsäure leicht zerlegt, es entsteht ein nach Chinon riechender Körper (Oxytoluchinon?).



Entsteht aus der Dianilidoverbindung durch Kochen mit alkoholischer Schwefelsäure (20procentige). Krystallisirt aus Alkohol oder aus Eisessig in tiefblauen glänzenden Nadeln, welche sich bei 250° zersetzen. Mit Basen bildet es Salze; Natrium- und Kaliumsalz sind in Wasser löslich, Baryumsalz, Kupfersalz, Silbersalz sind unlöslich. Eine Alkylverbindung konnte nicht erhalten werden, ebenso wenig eine Acetylverbindung.



Bildet sich bei der Einwirkung von Anilin auf Toluchinon in alkoholisch-essigsaurer Lösung. Von dem gleichzeitig in geringerer Menge entstehenden Dianilidochinon wird es durch Lösen in möglichst wenig alkoholischer Salzsäure und Ausfällen mit Ammoniak getrennt. Dunkelbraune breite Blätter mit bläulichem Schimmer, ziemlich leicht in heissem Alkohol und in heisser Essigsäure löslich; schmilzt bei 167°. Mit Säuren bildet es gut charakterisirte Salze, welche sich aus Alkohol umkrystallisiren lassen und in Wasser meistens sehr schwer löslich sind. Das jodwasserstoffsäure Salz bildet bräunliche, harte, schöne glänzende Krystalle. Das bromwasserstoffsäure Salz dunkelgrüne Nadeln von starkem Metallglanz. Das Platindoppelsalz entspricht der Formel $(C_{25}H_{21}N_3OHCl)_2PtCl_4$ und krystallisirt in kleinen dunklen Prismen von starkem Metallglanz.



Entsteht neben dem Anilido-oxychinon-Anilid aus dem Trianilid durch Behandeln mit 30—40 procentiger alkoholischer Schwefelsäure in der Wärme. Nach dem Verdünnen mit Wasser und Abfiltriren der ausgeschiedenen Oxyverbindung fällt man die tief blaue Lösung mit

Ammoniak und krystallisirt den rothen Niederschlag aus Alkohol um. Rothe, seidenglänzende Nadeln, in Alkohol leicht löslich, bei 115—116° schmelzend. Ziemlich starke Base, in verdünnten Säuren mit tief blauer Farbe löslich, in concentrirter Schwefelsäure mit grüner; die Salze sind in alkoholischer Lösung, sowie in saurer, wässriger Lösung beständig, werden aber durch viel Wasser zersetzt. Das jodwasserstoffsäure Salz krystallisirt aus Alkohol in tiefblauen, metallglänzenden Blättchen, in Wasser ist es wenig löslich. Das salpetersäure Salz krystallisirt ähnlich und ist ebenfalls in Wasser nicht leicht löslich. Das salzsäure und schwefelsäure Salz sind leicht löslich und schwerer rein zu erhalten. Das pikrinsäure Salz bildet blaue Krystallnadeln und lässt sich aus Benzol und Benzin umkrystallisiren. Das Platindoppelsalz ist sehr beständig und scheidet sich aus Alkohol in körnigen, blauen Krystallen ab; es ist nach der Formel $[C_{21}H_{20}N_2O_2 \cdot HCl]_2 \cdot PtCl_4$ zusammengesetzt.

Die entsprechende Methoxyverbindung $C_6H \begin{matrix} \left(CH_3 \\ \left| \right. \\ NC_6H_5 \\ \left| \right. \\ O \\ \left| \right. \\ NHC_6H_5 \\ \left| \right. \\ OCH_3 \end{matrix}$ sowie

die Isobutoxyverbindung $C_6H \begin{matrix} \left(CH_3 \\ \left| \right. \\ NC_6H_5 \\ \left| \right. \\ O \\ \left| \right. \\ NHC_6H_5 \\ \left| \right. \\ OC_4H_9 \end{matrix}$ sind ebenfalls dargestellt

und analysirt worden. In ihrem allgemeinen Verhalten schliessen sie sich der Aethoxyverbindung an.

Erstere krystallisirt aus Alkohol in langen, feinen, braunrothen Nadeln, welche bei 131° schmelzen. Letztere bildet kleine, rothe Nadeln vom Schmelzpunkt 117°.

Anilido-oxytoluchinon-Anilid, $C_6H \begin{matrix} \left(CH_3 \\ \left| \right. \\ O \\ \left| \right. \\ NC_6H_5 \\ \left| \right. \\ NH \cdot C_6H_5 \\ \left| \right. \\ OH \end{matrix}$.

Lässt sich aus den vorhergehenden ätherartigen Verbindungen durch Behandeln mit Säure oder Alkalien in alkoholischer Lösung darstellen. In Alkohol ist die Verbindung nur wenig löslich, reichlicher löst sie sich bei Gegenwart von Säuren, Zusatz von Wasser fällt sie in Form eines grünen Niederschlages. Aus verdünnter, heisser Essigsäure krystallisirt sie in bräunlichen Nadeln, welche sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen, zersetzen. In concentrirter Schwefelsäure mit tiefgrüner Farbe löslich.

Der Körper hat saure Eigenschaften und bildet mit Metallen Salze, die meistens schwer löslich oder unlöslich sind. Andererseits treten auch schwach basische Eigenschaften hervor, insofern sich die Verbindung in concentrirter wässriger Salzsäure mit blaugrüner Farbe löst.



Lässt sich am besten aus der vorhergehenden Verbindung durch längeres Behandeln mit stark verdünnter wässriger Kalilösung bereiten. Man säuert an, filtrirt noch vorhandenes Anilido-oxytoluchinon ab und zieht wiederholt mit Aether aus. Zur Reinigung sublimirt man das rohe Dioxyderivat zwischen Uhrschildchen oder in einem Tiegel; Umkrystallisiren führt weniger leicht zum Ziel. Breite, bräunlich gelbe, glänzende Blättchen, welche sehr leicht sublimiren und bei 177° schmelzen. In den meisten Lösungsmitteln leicht löslich und schlecht daraus abscheidbar. Aus der wässrigen Lösung scheidet es sich bei langem Stehen in Krusten ab.

Die Salze des Dioxytoluchinons sind wenig charakteristisch, die meisten bilden unlösliche oder schwerlösliche Niederschläge. Die Alkalisalze sind leicht löslich, das Calciumsalz bildet kleine, dunkle Kryställchen. Eine Acetylverbindung konnte nicht erhalten werden.

Die Bildung von Trianiliden aus Benzo- und Toluchinon¹⁾, für welche andere Formeln wie die angegebenen kaum zulässig sein dürften, zeigt, dass auch der Sauerstoff der genannten Chinone ähnlich wie beim Phenanthrenchinon in Form von Wasser austreten kann. Die Frage nach der Constitution der verschiedenen Chinone wird durch diese Beobachtung natürlich noch verwickelter. Merkwürdig und einigermaßen auffällig ist die Bildung der ätherartigen Derivate und deren leichter Uebergang in Oxyderivate durch Verseifung. Die Versuche sind aber mehrfach wiederholt, in letzter Zeit auch noch mit den correspondirenden Benzochinonderivaten¹⁾ und die aufgestellten Formeln sorgfältig durch Analysen controllirt worden.

¹⁾ Es ist, wenn auch weniger leicht, gelungen, aus dem Benzochinon ein Trianilid darzustellen, und dieses in ähnlicher Weise zu zersetzen, wie das Toluchinonderivat.

298. Th. Zincke: Ueber Phenylhydrazinderivate der Chinone.
Vorläufige Mittheilung.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 28. Juni.)

Die in diesen Berichten mitgetheilten Versuche über die Einwirkung von Aminen auf Chinone haben zu zahlreichen, zum Theil recht interessanten Verbindungen geführt und unsere Kenntnisse der Chinone nach verschiedenen Richtungen erweitert. Für die in den Vordergrund tretende Frage nach der Stellung der Sauerstoffatome in den Chinonen dürften dieselben indessen keine allzugrosse Bedeutung beanspruchen können.

Ich habe deshalb schon vor längerer Zeit die Untersuchung der Chinone weiter auszudehnen gesucht und an Stelle von Aminen Hydroxylamin und Phenylhydrazin in Anwendung gebracht. Die Versuche mit dem schwer zugänglichen Hydroxylamin sind, als V. Meyer seine ausgedehnten Untersuchungen begann, liegen geblieben, die mit Phenylhydrazin habe ich in neuerer Zeit, da E. Fischer die Chinone nicht in den Kreis seiner Versuche ziehen will, fortgeführt und möchte ich mir durch diese Mittheilung die weitere Untersuchung sichern.

Einige Chinone wie z. B. Benzo-, Tolu- und Thymochinon reagiren in alkoholischer oder essigsaurer Lösung lebhaft und unter Gasentwicklung auf Phenylhydrazin; Wasser fällt aus den nur wenig gefärbten Lösungen harzige oder ölige Körper, welche vorläufig nicht untersucht worden sind. In ähnlicher Weise reagiren die Halogenderivate des Benzochinons und wird die eintretende Reaktion wahrscheinlich auf einer Oxydation des Phenylhydrazins beruhen. Weniger energisch ist dieselbe bei Anwendung von salzsaurem Phenylhydrazin, doch ist es auch so nicht gelungen, mit den genannten Chinonen gut charakterisirte Verbindungen zu erhalten.

Sehr glatt reagiren dagegen β -Naphtochinon, Phenanthrenchinon, α -Oxynaphtochinon, sowie der Aethyläther des letzteren und auch aus dem Oxythymochinon und dem α -Naphtochinon scheinen sich gut krystallisirende Verbindungen darstellen zu lassen, während Anthrachinon ohne Einwirkung ist.

Die aus β -Naphtochinon und aus Phenanthrenchinon entstehenden Verbindungen habe ich jetzt in Gemeinschaft mit Hrn. F. Brauns zu untersuchen begonnen.

Das β -Naphtochinon-Phenylhydrazin erhält man, wenn β -Naphtochinon mit einer genügenden Menge von Alkohol oder Eisessig übergossen und dann eine wässrige Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin zugesetzt wird. Die Flüssigkeit färbt sich bald dunkelroth und unter schwacher Gasentwicklung setzen sich reichlich kleine

rothe Krystallnadelchen ab, welche abfiltrirt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden.

So dargestellt bildet die Verbindung prachtvolle, lange, tiefrothe Nadeln von röthlich-goldigem Metallglanz; dieselben schmelzen bei 138°. lösen sich ziemlich leicht in heissem Alkohol und heisser Essigsäure, und sind in Wasser unlöslich. Verdünnte Kali- oder Natronlauge löst kleine Quantitäten der Verbindung auf; sie scheint indessen keine Salze zu bilden, wie die Anilinverbindung des β -Naphtochinons; auch von verdünnten Säuren wird etwas gelöst, ohne dass die Verbindung eigentliche basische Eigenschaften besitzt. Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit violetter Farbe, beim Verdünnen mit Wasser fällt die Verbindung unverändert aus.

Verschiedenen Analysen zufolge besitzt das β -Naphtochinonhydrazin die Zusammensetzung: $C_{16}H_{12}N_2O$; sie dürfte sich also wohl nach der Gleichung:



gebildet haben, die Einwirkung des Phenylhydrazins also in anderer Weise verlaufen sein, wie die des Anilins.

Welche Wasserstoffatome des Phenylhydrazins als Wasser austreten, ist noch nicht entschieden worden. Wir haben bis jetzt nur feststellen können, dass die Verbindung in ein bei 120° schmelzendes blass-röthliches Acetylderivat übergeführt werden kann. Eine Spaltung in Phenylhydrazin und β -Naphtochinon ist noch nicht geglückt und die obige Interpretation kann daher nur als vorläufige gelten.

Außer der eben beschriebenen Verbindung entsteht bei der Einwirkung von Phenylhydracin auf β -Naphtochinon noch eine zweite leicht lösliche Verbindung, welche sich bisweilen in weissen leichten Nadeln beim Verdünnen der Mutterlauge mit Wasser ausscheidet. In reinem Zustand haben wir dieselbe noch nicht erhalten können.

Das Phenanthrenchinonhydrazin kann in ganz derselben Weise dargestellt werden, doch ist es hier zweckmässig, die Einwirkung in der Wärme vor sich gehen zu lassen. Die Verbindung scheidet sich in schönen, glänzenden, hellrothen, breiten Nadeln oder Blättchen ab, ist in heissem Alkohol ziemlich schwer löslich, leichter in heisser Essigsäure; sie schmilzt bei 165°. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie mit violetter Farbe gelöst, beim Verdünnen mit Wasser scheidet sie sich unverändert aus. Essigsäureanhydrid ist ohne Einwirkung.

Die Analyse führte zu der Formel: $C_{20}H_{14}N_2O$, so dass auch hier die Reaktion unter Austritt von Wasser verlaufen ist, analog der Einwirkung von Ammoniak auf Phenanthrenchinon.

Auch hier entsteht neben der beschriebenen Verbindung noch eine zweite, vielleicht sauerstofffreie Verbindung, welche dem Methylaminderivat entsprechen könnte.

200. J. Lewkowitsch: Die Linksmandelsäure und das optische Drehungsvermögen derselben.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Die Mandelsäure hat, wie ein Blick auf ihre Constitutionsformel



lenstoffatom; die Le Bel-van't Hoff'sche Hypothese liess daher die Möglichkeit einer optischen Activität zu. War dies auch kaum von der künstlichen, aus Bittermandelöl dargestellten Säure anzunehmen, so durfte man doch hoffen, diese Erscheinung bei der aus dem activen Amygdalin gewonnenen Mandelsäure zu beobachten. Nun wird allerdings in der Literatur die auf letzterem Wege bereitete Mandelsäure, die ich der Kürze halber hier die natürliche nennen möchte, als linksdrehende Substanz angeführt; indess verdankt sie diese ihre Activität nur einem Uebersetzungsfehler. Die von Bouchardat¹⁾ aus Amygdalin dargestellte *acide amygdalique* ist nämlich von dem Referenten in Liebig's Annalen²⁾ und in den Jahresberichten³⁾ mit Mandelsäure⁴⁾ übersetzt worden und in der Folge wurde diese irrthümliche Angabe in das Lehrbuch der physikalischen und theoretischen Chemie von Buff, Kopp, Zaminer und in Landolt's »Optisches Drehungsvermögen u. s. w.« hinübergenommen.

In der That ist nun aber, wie ich gefunden habe, die natürliche Mandelsäure optisch activ und zwar, wie ihre Muttersubstanz, linksdrehend.

Die Säure wurde nach Wöhler's Angaben⁵⁾ bereitet. Je 10 g Amygdalin wurden mit rauchender Salzsäure übergossen und mehrere Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Die Masse wird zuerst gelb gefärbt, beim Erwärmen wird sie dunkler und endlich unter Abscheiden von Huminkörpern tief schwarz. Von letzteren wird abfiltrirt, das Filtrat mit Aether ausgeschüttelt und so die Mandelsäure in weissen,

¹⁾ Compt. rend. 19, 1175.

²⁾ Annalen der Chemie 72, 168.

³⁾ 1849, 129.

⁴⁾ Derselbe *lapsus calami* ist auch noch Hr. Mulder (Rec. trav. chim. 1, 231) in einer Besprechung meiner vorläufigen Mittheilung (diese Berichte XV, 1505) unterlaufen, indem er Mandelsäure mit *acide amygdalique* übersetzte. — Die Einwände des Hrn. Mulder finden übrigens ihre Erledigung in der folgenden Mittheilung.

⁵⁾ Annalen der Chemie 66, 238.

glänzenden Krystallen gewonnen. Theoretisch beträgt die Ausbeute 33 pCt. vom angewandten Amygdalin, ich erhielt kaum mehr als 18 pCt.

Die Säure zeigt die charakteristischen Reaktionen mit Salpetersäure und mit Braunstein und Wasser. Zwei Analysen bestätigten ihre Formel:

	Berechnet	Gefunden
C	63.16	62.93 pCt.
H	5.26	5.30 »

Das bei 100° getrocknete Silbersalz¹⁾, $C_6H_5CH(OH)COO Ag$, gab an

	Berechnet	Gefunden
Ag	41.63	41.54 pCt.

Die Säure schmilzt bei 122.8° (corr.), während der Schmelzpunkt der künstlichen Mandelsäure in Uebereinstimmung mit Claisen bei 118° gefunden wurde. Die Löslichkeit der activen Säure ist geringer als die der inactiven; 100 Theile Wasser lösen bei 20° (nach V. Meyer's Methode bestimmt) von der ersteren 8.64, von der letzteren 15.97 Theile.

Wie schon oben erwähnt worden ist, dreht die natürliche Mandelsäure die Ebene des polarisirten Lichtes nach links.

Der Drehungswinkel wurde mit einem neuen, von den Herren Schmidt und Hänsch angefertigten Polaristrobometer bestimmt, welches zum Polarisator die neuerdings von Lippich construirte Vorrichtung hatte. Der Apparat findet sich von Prof. Landolt in der Zeitschrift für Instrumentenkunde 1883, S. 121, beschrieben, wo auch einige von mir herrührende Zahlenreihen über die mit dem Instrument erreichte Genauigkeit Aufschluss geben; der wahrscheinliche Fehler einer Bestimmung beträgt für Natriumlicht ca. ± 1 Minute. Die Lösungen wurden in mit Wasserbadmünteln versehenen Röhren beobachtet, die vor der Füllung ebenso wie die Lösungen selbst auf die Temperatur von 20° gebracht waren. Zur Vermeidung des Druckes, der möglicher Weise Polarisation der Deckgläschen hervorrufen konnte, wurden die Köpfe mit doppelten Kautschuckplättchen versehen und die Schrauben nicht scharf angezogen. Zum Ueberfluss wurden noch nach der Beobachtung die Köpfe loser geschraubt und nochmals der Drehungswinkel bestimmt; ich konnte nie eine Aenderung desselben wahrnehmen. — Sämmtliche sonstige Operationen wurden nach Landolt's²⁾ Angaben ausgeführt.

¹⁾ Naquet und Longuinine (Annalen der Chemie 139, 300) geben an dass das Silbersalz der künstlichen Mandelsäure bei 100° sich schon zersetzt.

²⁾ Optisches Drehungsvermögen u. s. w. S. 123 ff.

Specificsches Drehungsvermögen in wässriger Lösung bei 20°.

No.	p	q	d	L in mm	α _D	Spec. Drehung	
						gefunden	berechnet
1	8.620	91.380	1.0198	100.123	-14.060	-159.73	
2	5.996	94.004	1.0129	»	- 9.624	-158.27	-158.21
3	2.925	97.075	1.0055	»	- 4.611	-156.44	

Trägt man die 3 für die spezifische Drehung $[\alpha]_D$ gefundenen Zahlen in ein Coordinatennetz und zwar q als Abscisse und $[\alpha]_D$ als Ordinate ein, so liegen jene Werthe auf einer geraden Linie. Aus 1 und 3 findet man die Constanten für die Gleichung derselben; sie lautet:

$$[\alpha]_D = 212.52 - 0.5777 q,$$

worin natürlich $[\alpha]_D$ wegen der Linksdrehung negativ zu nehmen ist. Hieraus berechnet sich für 2 die spezifische Drehung zu -158.21, während -158.27 direkt beobachtet wurde.

Mit Wasser liessen sich concentrirte Lösungen nicht herstellen. Behufs Erzielung derselben konnte, da Alkohol und Aether ausgeschlossen werden mussten, von anderen Lösungsmitteln nur noch Eisessig angewendet werden.

Specificsches Drehungsvermögen in Eisessiglösung bei 20°.

No.	p	q	d	L in mm	α _D	[α] _D		Differenz
						gefunden	berechnet	
1	17.500	82.500	1.0876	100.123	-35.804	-187.44	-187.565	+0.125
2	12.984	87.015	1.0789	»	-26.207	-186.66	-186.35	-0.31
3	10.026	89.974	1.0724	»	-19.965	-185.454	-185.538	+0.084
4	6.018	93.982	1.0648	»	-11.823	-184.425	-184.450	+0.025
5	2.996	97.004	1.0565	»	- 5.820	-183.656	-183.630	-0.026

Die graphische Darstellung der gefundenen Werthe für $[\alpha]_D$ führt auch hier zu einer geraden Linie, deren Gleichung aus allen fünf Beobachtungen nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet

$$- [\alpha]_D = 209.95 - 0.27139$$

lautet. Die hieraus abgeleiteten Werthe schliessen sich bis auf einen den beobachteten sehr gut an.

Leider lässt sich wegen der geringen Löslichkeit der Linksmandelsäure mit den jetzigen Hilfsmitteln das spezifische Rotationsvermögen nicht mit Zuverlässigkeit berechnen. Allerdings ist hier wegen des geradlinigen Verlaufes der beiden Curven eine Extrapolation zulässig, so dass man für das spezifische Drehungsvermögen der reinen Substanz etwa das Mittel aus -212.52 und -209.95 , nämlich -211.2 annehmen könnte. Mit Sicherheit wäre dies experimentell nur festzustellen, wenn man die Beobachtungen bei viel höherer Temperatur als 20° vornehmen oder wenn man eine klare Platte geschmolzener Mandelsäure untersuchen würde, wie dies Biot bei der Weinsäure ausgeführt hat. Ich habe diese Versuche bis jetzt noch nicht gemacht, weil für meine Zwecke (siehe folgende Mittheilung) das ermittelte Curvenstück vollständig genügte.

Folgende Beobachtungen mögen als vereinzelte hier noch angeführt werden. Eine Lösung, für die bei 20° $[\alpha]_D = -155.82^{\circ}$ gefunden wurde, ergab bei 30° : -150.38° . — Eine Erhöhung des Rotationswinkels und somit der spezifischen Drehung wird durch Zusatz von Borsäure erreicht.

300. J. Lewkowitsch: Spaltung der inactiven Mandelsäure in ihre beiden optisch activen Isomeren.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Vor einem Jahre konnte ich der Gesellschaft mittheilen¹⁾, dass ich aus inactiver, aus Benzaldehyd bereiteter Mandelsäure rechtsdrehende Mandelsäure dargestellt hatte. Ich war von der Ansicht ausgegangen, dass die inactive Mandelsäure, wie die Traubensäure, ein Gemisch zweier entgegengesetzt drehender Moleküle sein könnte; wenn auch die gefundene Thatsache zu Gunsten dieser Annahme sprach, hatte ich es doch vermieden, jene Mittheilung Spaltung der Mandelsäure zu betiteln, weil die Gewinnung des einen Isomeren immerhin noch kein unanfechtbarer Beweis für meine Hypothese war. Heute bin ich nun in der Lage, unwiderleglich beweisen zu können, dass die inactive Mandelsäure aus gleichen Theilen rechtsdrehender und linksdrehender Mandelsäure besteht, indem es mir gelungen ist, die inactive Säure nach mehreren Methoden in beide active Isomere zu spalten und erstere selbst wieder aus den Componenten zu erzeugen.

Dem beschränkten Raum dieser Berichte Rechnung tragend, will ich hier meine Versuche nur kurz beschreiben mit dem Vorbehalte, dieselben an einem anderen Orte ausführlicher zu geben.

¹⁾ Diese Berichte XV, 1505.

I. Spaltung der inactiven Mandelsäure durch Pilze.

a) Gewinnung der Rechtsmandelsäure durch *Penicillium glaucum*.

Durch das Wachstum von *Penicillium glaucum* wird die in einer geeigneten Nährlösung enthaltene inactive Mandelsäure in der Weise gespalten, dass der linksdrehende Theil zum Aufbau der Zellen verwendet wird, während der rechtsdrehende übrig bleibt. Die von mir benutzten Nährlösungen enthielten in der Regel auf je ein Liter destillirtes Wasser eine 3 g Mandelsäure entsprechende Menge ihres Ammoniumsalzes und etwa 1.25 g verschiedener anorganischer Salze. Je ein Liter der mit Schwefelsäure oder Phosphorsäure bis zur stark sauren Reaktion versetzten Flüssigkeit wurde in einem zwei Liter fassenden und mit Baumwolle verstopften Kolben eine halbe Stunde lang in wallendem Sieden erhalten und, um mich dessen zu vergewissern, dass alle Keime getödtet waren, einige Tage stehen gelassen, ehe zur Aussaat geschritten wurde. Hierdurch sowie durch eine besondere Reihe von Controlversuchen überzeugte ich mich, dass bei dieser Methode meine Flüssigkeiten vollständig sterilisirt wurden. Alsdann wurden mit dem Platindrahte wenige Sporen einer ganz reinen *Penicillium*cultur unter Beobachtung aller Vorsichtsmassregeln hinzugefügt und die Versuchsfüssigkeiten in ein besonderes Zimmer gebracht, in welchem — in den wärmeren Jahreszeiten wenigstens — eine ziemlich constante Temperatur herrschte. Wenn das Wachstum des Pilzes sein Ende erreicht, was — constante Temperatur vorausgesetzt — nach etwa sechs Wochen der Fall ist, wird der Versuch unterbrochen und aus der stark eingeeengten Lösung die Mandelsäure durch Ausschütteln mit Aether abgeschieden. Aus dem mit Wasser aufgenommenen Rückstande, der neben rechtsdrehender Mandelsäure noch etwas unzersetzte, also inactive Säure enthielt, krystallisirt zuerst reine Rechtsmandelsäure wie ich das rechtsdrehende Isomere nennen will, aus.

War die den Versuchen zu Grunde liegende Hypothese richtig, so konnten einige Eigenschaften der Rechtsmandelsäure a priori bestimmt werden. Es musste zunächst ihr Rotationsvermögen genau dem der Linksmandelsäure, natürlich mit entgegengesetztem Vorzeichen, gleich sein; die für das specifische Drehungsvermögen der Linksmandelsäure gefundene Gleichung (s. vorige Mittheilung)

$$[\alpha]_D = 212.52 - 0.5777 q$$

musste daher auch für das Rotationsvermögen der Rechtsmandelsäure in wässriger Lösung — $[\alpha]_D$ jetzt positiv genommen — vollständige Giltigkeit haben. Der Versuch bestätigte vollkommen diese Voraussetzung. Ich führe folgende zwei Bestimmungen an, die mit zwei aus verschiedenen Bereitungen herstammenden Proben durchgeführt wurden.

Specifisches Drehungsvermögen der Rechtsmandelsäure
bei 20°.

No.	p	q	d	L in mm	α_D	$[\alpha]_D$		Diff.
						gefunden	berechnet	
1	2.886	97.114	1.0055	100.123	+ 4.550	+ 156.57	+ 156.42	-0.15
2	2.955	97.045	1.0055	100.123	+ 4.657	+ 156.16	+ 156.46	+0.30

Ferner musste daher die Rechtsmandelsäure mit einer gleichen Menge von Linksmandelsäure ein inaktives Gemisch ergeben; auch hier entsprach das Experiment dem apriorischen Postulate. Eine concentrirte wässrige Lösung von 0.3 g Rechtsmandelsäure und 0.3 g Linksmandelsäure verhielt sich gegen die Ebene des polarisirten Lichtes vollkommen inactiv.

Nun war, nach Analogie des Verhaltens der Weinsäuren auch zu erwarten, dass für Schmelzpunkt und Löslichkeit dieselben Zahlen wie bei der Linksweinsäure gefunden werden würden. Auch dies konnte experimentell verificirt werden. Der Schmelzpunkt wurde zugleich mit dem der Linksmandelsäure an demselben Thermometer bestimmt; beide Proben schmolzen gleichzeitig bei 132.8° (corr.). Die Löslichkeitsbestimmung¹⁾ ergab, dass 8.54 Theile Säure in 100 Theilen Wasser bei 20° löslich sind; die für Linksmandelsäure gefundene Zahl war 8.64.

Rechtsmandelsäure stimmt also mit Linksmandelsäure in allen Stücken überein, ausgenommen in der Drehungsrichtung der Ebene des polarisirten Lichtes. — Ueber die Krystallform will ich mir noch weitere Mittheilungen vorbehalten. —

Die Mutterlauge der reinen Rechtsmandelsäure lieferte noch mehrere Krystallisationen, welche ein Gemisch von rechtsdrehender und inactiver Mandelsäure darstellten. Mit Hilfe der Formel $[\alpha]_D = 212.52 - 0.5777 q$ liess sich der Procentgehalt an activer Säure feststellen; es ergaben die Gemische nach einander an Rechtsmandelsäure 95.08 pCt., 90.77 pCt., 87.95 pCt. Der Schmelzpunkt der einzelnen Portionen lag dementsprechend bei 130°, 128—130°, 125—126°. In der folgenden Krystallisation konnte man schon mit blossen Auge an den Krystallen einen grösseren Procentgehalt an inactiver Säure erkennen.

Angeregt durch die Beobachtungen Pasteur's und Brefeld's über Wachsthum von Schimmelpilzen bei Abschluss der Luft, habe ich versucht, Penicillium in der Flüssigkeit wachsen zu lassen. Von vielen Versuchen ist mir nur einer vollkommen gelungen. Ich habe

¹⁾ Ein sehr schwacher Geruch des Rückstandes nach Bittermandelöl zeigte, dass ein kleiner Theil beim Eindampfen oxydirt worden war.

ihn erst in den letzten Tagen, als das Mycelium die Oberfläche erreichte und zu fruktificieren begann, unterbrochen und das merkwürdige Resultat gefunden, dass etwa 0.1 g Linksmandelsäure entstanden war (aus 3 g inactiver Mandelsäure).

b) Gewinnung der Linksmandelsäure durch *Saccharomyces ellipsoideus* und einen Schizomyceten (*Vibrio?*).

Im Laufe der Untersuchungen waren in eine der Nährlösungen zufällig Sporen einer unreinen *Penicillium*cultur ausgesät worden; der Versuch verlief anfangs wegen des Vorwaltens der Säure ebenso wie die früheren, nach etwa 20 Tagen hörte aber das Wachstum von *Penicillium* auf, die Flüssigkeit wurde trüb und gelblich, kurz, es zeigten sich deutlich alle Anzeichen einer Spaltpilzvegetation, wie dies denn auch später die mikroskopische Untersuchung bestätigte. Optisch geprüft drehte die Lösung die Polarisationsebene nach links. Durch Aussaat derselben *Penicillium*sporen in eine grössere Zahl von Versuchsflüssigkeiten erhielt ich dasselbe Resultat; neun von zwölfen ergeben eine linksdrehende, die übrigen drei eine inactive Lösung.

Die Mandelsäure wurde ebenso, wie oben beschrieben wurde, gewonnen. Aus dem ätherischen Rückstand krystallisierte zuerst — erste und zweite Krystallisation — reine inactive Mandelsäure vom Schmelzpunkt 118°. Erst die folgenden Krystallisationen ergaben Gemische (schon makroskopisch an den Krystallen von zweierlei Habitus erkennbar) von inactiver und linksdrehender Mandelsäure mit den folgenden Procentgehalten an letzterer: 1) 16.8 pCt.; 2) 36.72 pCt.; 3) 37.75 pCt.; 4) 71.44 pCt. Die Schmelzpunkte der Gemische waren in derselben Reihenfolge 1) 110—120°; 2) und 3) 113—125°; 4) 122—125°. Die letzte Portion ergab eine für die Analyse zu geringe Menge, war aber jedenfalls noch reicher an Linksmandelsäure.

Es galt nun den Pilz, der die Spaltung der inactiven Mandelsäure zu Wege brachte, zu isoliren. Infektionsversuche mit den linksdrehenden Flüssigkeiten führten zu keinem Resultate. Daher wählte ich wieder eine unreine *Penicillium*cultur zur Aussaat, durch die in 2 von 3 Fällen Linksdrehung hervorgerufen wurde. Die mikroskopische Prüfung zeigte in den Flüssigkeiten neben fast vollständig verdrängten *Penicillium*sporen: *Saccharomyces ellipsoideus* und einen Spaltpilz. Was für ein Spaltpilz es ist, kann ich jetzt noch nicht mit Sicherheit angeben, ich möchte ihn jedoch für einen *Vibrio* halten: vielleicht wird es sich auch gar nicht ohne Studium der Entwicklungsgeschichte feststellen lassen. Da er so leicht zu erhalten ist, muss er wohl häufig in der Luft anzutreffen sein.

Zunächst überzeugte ich mich, dass durch Aussaat eines Tropfens der beiden Flüssigkeiten in eine für Spaltpilze geeignetere Nährlösung die inactive Mandelsäure in derselben Weise gespalten wurde. In

den schwach angesäuerten Lösungen entwickelte sich zuerst *Saccharomyces*; war hierdurch die Lösung neutral geworden, so folgte eine lebhaft Spaltpilzvegetation. In allen Fällen drehten die Flüssigkeiten nach links.

Jene beiden Pilze wurden nun durch Umzüchten einerseits in eine saure, andererseits in eine neutrale oder schwach alkalische Nährlösung, die weinsaures Ammonium enthielt, unter Anwendung von Kleb's Methode der fraktionirten Cultur getrennt und rein erhalten.

Der Schlussversuch in Mandelsäure enthaltender Nährlösung ergab für *Saccharomyces ellipsoideus* in zwei Fällen, in denen die mikroskopische Untersuchung zuletzt ausschliesslich nur *Saccharomyces ellipsoideus* erkennen liess, Spaltung der Säure mit Zurücklassung der Linksmandelsäure; in zwei anderen Fällen, in denen aber neben dem Sprosspilz eine sehr reiche Spaltpilzvegetation beobachtet wurde, war die Lösung inactiv. Aus verschiedenen Gründen möchte ich den beiden letzten Versuchen keinen entscheidenden Werth beilegen.

Den Schlussversuch an Mandelsäure mit dem Spaltpilze habe ich bis jetzt noch nicht in voller Strenge durchführen können. Die neutrale Lösung war während des Kochens (behufs Sterilisirung) sauer geworden, und die wenigen in dem zur Aussaat benutzten Culturen nur sehr spärlich vorhandenen Hefezellen hatten das Uebergewicht über den Spaltpilz bekommen¹⁾, der sich erst später entwickeln konnte. (Die Lösungen drehten allerdings die Polarisationsebene nach links.) Doch ist kaum zu bezweifeln, dass der Schizomycet auch aus der Mandelsäure sich nur den rechtsdrehenden Theil aneignet und den linksdrehenden übrig lässt, wie ich aus folgenden Versuchen zu schliessen mich für berechtigt halte. Das der Mandelsäure vollkommen analoge Verhalten der Traubensäure, welche bekanntlich durch *Penicillium glaucum* in der Weise gespalten wird, dass Linkswensäure übrig bleibt, liess vermuthen, dass mein Schizomycet die umgekehrte Erscheinung hervorrufen würde, so dass durch Entstehen von Rechtsweensäure eine rechtsdrehende Lösung resultiren müsste. Dies trat auch ein. Ich stellte fünf, vollkommen einwandfreie Versuche mit dem Spaltpilze an Traubensäure an, nach deren Beendigung kein lebender oder abgestorbener Hefepilz unter dem Mikroskope wahrgenommen werden konnte. Sämmtliche fünf Flüssigkeiten zeigten deutlich Rechtsdrehung der Ebene des polarisirten Lichtes.²⁾

¹⁾ Selbst in sehr schwach sauren Lösungen entwickelt sich der Spaltpilz nicht.

²⁾ Ich habe diese an der Traubensäure gemachte Beobachtung für neu gehalten und möchte sie auch noch dafür halten trotz folgender gegentheiliger Angabe von Schützenberger (Die Gährungserscheinungen. Leipzig. 1876, p. 186): »Beim Gähren des weinsauren Ammoniaks hat Pasteur ein dem Milchsäureferment gleichendes Ferment gefunden, bei dessen Einwirkung auf

Noch eine Thatsache, für die ich bis jetzt keine Erklärung weiss, möge hier ihren Platz finden. Während die gesammelten rechtsdrehenden Flüssigkeiten sich stets durch spontane Infektion mit Schimmelpilzen bedeckten, kamen in den gesammelten linksdrehenden Flüssigkeiten¹⁾, wenn sie auch noch so lange neben jenen offen standen, Organismen nie zur Entwicklung, selbst dann nicht, wenn Penicilliumsporen eingesät wurden. Und doch gedeiht, wie ich mich durch besondere Versuche überzeugte, Penicillium recht gut in einer reinen Linksmandelsäure enthaltenden Nährlösung.

II. Spaltung der inactiven Mandelsäure durch Cinchonin.

Die von Pasteur und nach ihm von Bremer²⁾ angewandte Methode, Traubensäure resp. inactive Aepfelsäure durch Cinchonin zu spalten, gab auch bei der Mandelsäure das erhoffte Resultat.

Gleiche Moleküle inactiver Mandelsäure und reinen krystallisirten Cinchonins, 8.8g und 17g, wurden in der genügenden Menge kochenden Wassers gelöst; etwa 0.9g Cinchonin gingen dabei nicht in Lösung. Durch Hineinbringen eines Krystalles von rechtsmandelsaurem Cinchonin — der allerdings erst mit einiger Mühe zu erhalten ist — scheidet sich in prachtvollen, zu Rosetten gruppirter Nadeln eine reichliche Krystallisation von rechtsmandelsaurem Cinchonin aus. Die Ausbeute betrug ca. 10g statt 12.4g.

Das Salz ist wasserfrei; im Capillarröhrchen werden die Krystalle bei 140° gelblich und beginnen bei 150° sich zu zersetzen. Das spezifische Drehungsvermögen derselben wurde in Hesse's Chloroformmischung³⁾ bei 20° bestimmt.

p	q	d	l in mm	α_D	$[\alpha]_D$
1.944	98.056	1.2516	100.123	+ 3.75°	+ 153.91

das paraweinsaure Ammoniak die linksdrehende Weinsäure zersetzt wird.« Die Originalmittheilung Pasteur's habe ich nicht auffinden können, auch sonst in der Literatur keine diesbezüglichen Angaben angetroffen. Die Stelle, auf die sich Schützenberger bezieht, scheint mir eine in den Compt. rend. 46, 615, enthaltene Abhandlung Pasteur's zu sein, wo aber gerade das Gegentheil behauptet wird, nämlich dass Linksweinsäure übrig bleibt. Eine Andeutung Pasteur's, dass er sich mit der Einwirkung von »Anaërobien« auf traubensaures Calcium beschäftigen wolle, befindet sich Compt. rend. 56, 421.

¹⁾ Beide waren angesäuert worden, um die Entwicklung von Spaltpilzen zu verhindern.

²⁾ Diese Berichte XIII, 352.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 176, 203. 2 Volumina Chloroform und ein Volumen Alkohol von 97 Volumprocent.

Die aus dem Cinchoninsalz gewonnene, krystallisirte Rechtsmandelsäure (durch Ausfällen des Cinchonins mittelst Ammoniak aus der wässerigen Lösung) schmolz bei 133° (corr.) und erwies sich bei der optischen Prüfung als vollkommen rein.

p	q	d	L in mm	α_D bei 20°	$[\alpha]_D$ gefunden	$[\alpha]_D$ berechnet	Diff.
2.864	97.136	1.0053	100.123	+ 4.504 ^o	+ 156.21	+ 156.40	+ 0.19

Das Filtrat vom rechtsmandelsauren Cinchonin färbte sich beim Eindampfen tief gelb; erst nach wochenlangem Stehen im Vacuum war ein kleiner Theil linksmandelsauren Cinchoninsalzes, ca. 3 g, auskrystallisirt. Die optische Analyse der daraus gewonnenen Mandelsäure ergab 94 pCt. linksdrehender Mandelsäure.

Zum Vergleich hatte ich mir aus reiner Linksmandelsäure und Cinchonin linksmandelsaures Cinchonin dargestellt. Dasselbe krystallisirt ebenso wie das rechtsmandelsaure Salz und ist ebenfalls wasserfrei. In Wasser ist es viel löslicher als letzteres; im Haarröhrchen wird es bei 160° gelblich und zersetzt sich bald darauf. In Chloroformmischung polarisirt lieferte es folgende Werthe:

q	p	d	L in mm	α_D bei 20°	$[\alpha]_D$
1.946	98.054	1.2575	100.123	+ 2.245 ^o	+ 91.64

Das Filtrat von jenen 3 g Cinchoninsalz schied keine Krystalle mehr während achttägigen Verweilens im Vacuum ab; beim weiteren Eindampfen traten schmierige Produkte auf. Von diesen wurde abfiltrirt und die ganze Flüssigkeit auf Mandelsäure vorarbeitet. Der mit Wasser aufgenommene Rückstand enthielt Linksmandelsäure und inactive Mandelsäure. Ebenso wie früher schied sich zuerst in ausgebildeten, bei 117° — 118° schmelzenden Krystallen, vollkommen inactive Mandelsäure ab. Die Mutterlauge, welche sehr starke Linksdrehung zeigte, habe ich bis jetzt noch nicht untersucht.

Die inactive, aus Bittermandelöl bereitete Mandelsäure besteht demnach wie im Obigen zur Genüge bewiesen ist, aus je einem Molekül Rechts- und Linksmandelsäure. Dass ich aus gleichen Theilen der beiden Isomeren ein inactives Gemisch erhalten habe, ist schon früher erwähnt worden; es bleibt mir nur übrig hinzuzufügen, dass diese synthetisirte Mandelsäure bei 118° schmolz und auch sonst sich der inactiven Mandelsäure vollkommen gleich verhielt.

Es besteht demnach *mutatis mutandis* eine vollständige Analogie zwischen den Mandelsäuren und den Weinsäuren; hier wie dort haben wir die beiden activen Säuren und die aus gleichen Theilen beider bestehenden inactiven Verbindungen: die Traubensäure und die künstliche Mandelsäure.

Für letztere möchte ich den Namen Paramandelsäure vorschlagen, einmal, um dadurch die Aehnlichkeit mit der Traubensäure oder Paraweinsäure auszudrücken, dann aber, weil ich den Namen »inactives Mandelsäure« für eine vierte, nicht spaltbare Mandelsäure — analog der inactiven Weinsäure — reserviren möchte.

Auf dieser vollkommenen Analogie fussend, glaube ich zu der Annahme berechtigt zu sein, dass die Linksmandelsäure durch Paramandelsäure hindurch sich in Rechtsmandelsäure umwandeln lassen. Nach dieser Richtung hin habe ich erst einige Versuche angestellt, doch bis jetzt schon gefunden, dass sich die Linksmandelsäure in eine inactive Säure umwandeln lässt. 4 g Linksmandelsäure im zugeschmolzenen Rohre 26 Stunden auf 160° erhitzt, gaben neben etwas Bittermandelöl etwa noch 2 pCt. linksdrehender Mandelsäure. Ohne Zweifel wird durch längeres Erhitzen die Umwandlung eine vollständige werden.

Zum Schluss möchte ich mir noch einige Bemerkungen über die beiden von mir bei der Spaltung der Paramandelsäure angewendeten Methoden erlauben. Die zweite Methode, die Spaltung durch Cinchonin ist sicherlich eine allgemeine, um solche Verbindungen wie Traubensäure, Paraäpfelsäure, Paramandelsäure in ihre Componenten zu zerlegen. So kann man voraussehen, dass die inactive oder Paracamphersäure, die bei der Oxydation von inactivem (Lavendel) Campher mit Salpetersäure entsteht, sich mit Hilfe jenes Alkaloides in die beiden (bekannt) activen Camphersäuren wird spalten lassen. Doch erleidet diese Methode insofern eine beschränkte Anwendung, als sie sich naturgemäss nur bei Säuren wird brauchen lassen.

Dagegen scheint mir die Spaltung durch Pilze bei der in Bezug auf Nahrung wenig wählerischen Natur derselben eine Methode von ganz allgemeiner Anwendbarkeit zu sein. Sie wird vielleicht ein Mittel abgeben, um den van't Hoff'schen Satz: »Alle optisch activen Substanzen enthalten stets ein oder mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome« auf seine Umkehrbarkeit zu prüfen. Man wird auf diese Weise sehen können, ob Verbindungen, die ein asymmetrisches C-Atom enthalten und die Ebene des polarisirten Lichtes nicht drehen, wie: Glycerinsäure, Brenzweinsäure, Secundärer Butylalkohol, die α -Alanine u. s. w. ihre optische Inactivität einer ähnlichen Constitution wie

die Paramandelsäure und die Traubensäure verdanken¹⁾. Sicherlich wird sich diese Methode mit Erfolg bei allen denjenigen künstlich dargestellten Kohlenstoffverbindungen anwenden lassen, deren eines optisch actives Isomeres bekannt ist. So glaube ich ohne Bedenken behaupten zu können, dass sich z. B. aus dem unlängst synthetisch dargestellten Tyrosin²⁾ (welches optisch inactiv sein wird), aus der gewöhnlichen, inactiven Aethylidenmilchsäure³⁾, aus der Paraäpfelsäure vielleicht auch aus der Camphersäure u. s. w. durch Pilzwachstum werden optisch actives Tyrosin, optisch active Milchsäure u. s. w. darstellen lassen.

Schliesslich dürfte sich vielleicht mit Hilfe dieser Methode ein kleiner Beitrag zu der in letzter Zeit wieder lebhafter discutirten Benzolformel geben lassen. Nach dem Kekulé'schen Schema ist wegen der sogenannten doppelten Bindungen, ein asymmetrisches C-Atom im Kern nicht vorhanden und daher nach Le Belvan't Hoff ein optisch actives Benzolderivat — wenn nicht etwa wie bei der Mandelsäure die Asymmetrie in der Seitenkette vorhanden ist — unmöglich und in der That auch unbekannt. Die Ladenburg'sche Prismenformel dagegen lässt in einem trisubstituirten Benzolderivat solch ein C-Atom und somit nach jener Hypothese Activität zu. Ein derartiges Triderivat, welches in die geläufigere Sechseckformel übertragen ein (1) (2) (3) Derivat mit dem asymmetrischen Kohlenstoffatom in der Stellung (5) wäre, wie z. B. *m*-Toluidin-*o*-Sulfonsäure, benachbarte *o*-Nitrooxybenzoesäure u. s. w., würde zwar selbst, wie bisher noch alle künstlich dargestellten Körper, die Polarisationsebene nicht drehen, dürfte sich aber vielleicht durch Pilze in zwei active Isomere spalten lassen.

Ich bin mir selbst sehr wohl bewusst, dass diese Raisonsnements zum Theil auf sehr schwachen Füßen ruhen, glaube aber doch, dass es sich immerhin verlohnen dürfte, nach diesen Richtungen hin, wie ich es beabsichtige, Versuche anzustellen. Vielleicht wird es durch derartige und ähnliche Untersuchungen gelingen, dem bis jetzt noch

¹⁾ Methylpropylcarbinol und Propylenglykol sind bereits nach dieser Methode in einer activen Modifikation gewonnen worden.

²⁾ Erlonmeyer und Lipp. Diese Berichte XV, 1545. Friedländer und Mähly *ibid.* XVI, 854.

³⁾ Die Ueberführung der activen Milchsäure durch Erhitzen in die inactive Modification, sowie die von Klimenko gefundene Thatsache, dass beim Aetherificiren der erstoren ein optisch activer Aethyl ester der gewöhnlichen Säure entsteht (Beilstein. Handbuch S. 428) scheinen mir ganz entschieden darauf hinzudeuten.

der Lösung harrenden Probleme, optisch active Substanzen synthetisch, — nicht durch Spaltung — darzustellen, näher zu kommen und die Lebenskraft aus dem letzten Schlupfwinkel, den ihr Pasteur bereitet hat, zu vertreiben.

Berlin. Chem. Laborat. d. landwirthsch. Hochschule.

301. Paul Wispek: Untersuchungen über die Derivate des Mesitylens.

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

Als Fortsetzung zu den im XV. Jahrgange dieser Berichte (S. 1743) von Hrn. Prof. Radziszewski und mir veröffentlichten Untersuchungen über die Substitutionsprodukte der Xylole wurde der nächste homologe Kohlenwasserstoff — das Mesitylen — einem eingehenden Studium unterworfen. Die erhaltenen Resultate sind im Folgenden zusammengestellt.

Mesitylbromid, $C_6H_3[1]CH_3[3]CH_3[5]CH_2Br$

bildet weisse, lange Prismen, die bei $37.5-38^\circ C.$ schmelzen und bei $229-231^\circ C.$ (bei 740 mm) unter geringer Zersetzung sieden. Es ist in Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich und krystallisirt aus heissem Aether in langen Nadeln, die tafelförmige Aggregate bilden. Durch Destillation wird es in langgestreckten Prismen erhalten. Seine Dämpfe reizen die Augen sehr heftig zu Thränen. Die Analyse gab 40.00 pCt. Brom statt 40.20 pCt. berechnet für $C_9H_{11}Br$.

Bei der Destillation des rohen Bromirungsproduktes bleibt immer eine sehr ansehnliche Menge verkohlter Massen im Kolben zurück. Ungleich bessere Resultate werden erhalten, wenn man auf das Mesitylen eine unzureichende Menge Brom ($\frac{2}{3}$ des theoretischen Gewichts) einwirken lässt und nachher das unangegriffene Mesitylen abdestillirt. Die Temperatur des Oelbades darf nie $150^\circ C.$ überschreiten; als beste habe ich die zwischen $135-145^\circ C.$ liegende gefunden. Man bekommt auf diese Weise beinahe die theoretische Ausbeute.

Essigsäuremesityläther, $C_9H_{11} \cdot C_2H_3O_2$, bildet eine farblose, angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit, die bei $228-231^\circ C.$ (bei 745 mm) siedet, und ein specifisches Gewicht 1.0903 bei $16.5^\circ C.$ besitzt. Wenn es Spuren von Wasser enthält, so zersetzt es sich damit theilweise bei der Destillation, wobei der Geruch von Essigsäure wahrgenommen wird. Bei der Analyse wurden:

	Gefunden	Berechnet
H	7.60	7.86 pCt.
C	73.99	74.16 »

Durch Verseifen des Esters mit Kalihydrat in alkoholischer Lösung wurde eine farblose, dem Benzylalkohol ähnlich riechende Flüssigkeit erhalten, die bei 218–221° C. siedete und schwerer als Wasser war. Zweifelsohne ist es der entsprechende Mesitylalkohol $C_9H_{11} \cdot OH$ gewesen, doch konnte die Zusammensetzung desselben nicht durch eine Analyse bestätigt werden, da die ganze Menge der Flüssigkeit durch das Phosphorsäureanhydrid, welches zur Entwässerung zugesetzt worden war, gänzlich zerstört wurde. Die Einwirkung des Phosphorsäureanhydrids dauerte kaum einige Augenblicke; die Flüssigkeit wurde sofort abgegossen und destillirt: es ging dabei zuerst viel Wasser über und dann über 360° C. ein fester, schön fluorescirender Körper, welcher nicht weiter untersucht wurde.

Symmetrische Dimethylphenylelessigsäure,
 $C_6H_3(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$,

zeichnet sich durch sehr grosse Krystallisationsfähigkeit aus. Sie ist in Alkohol und Aether leicht, in kaltem Wasser sehr wenig, in siedendem Wasser ziemlich leicht löslich. Beim Erwärmen mit Wasser schmilzt sie, bevor sie sich löst und krystallisirt beim langsamen Erkalten in spröden, decimeterlangen, dem sublimirten Phtalsäureanhydrid sehr ähnlichen Prismen, welche bei 100° C. schmelzen und bei 273° C. (bei 735 mm) sieden. Die Elementaranalyse gab folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
H	7.32	7.55	7.49 pCt.
C	73.17	72.97	73.25 >

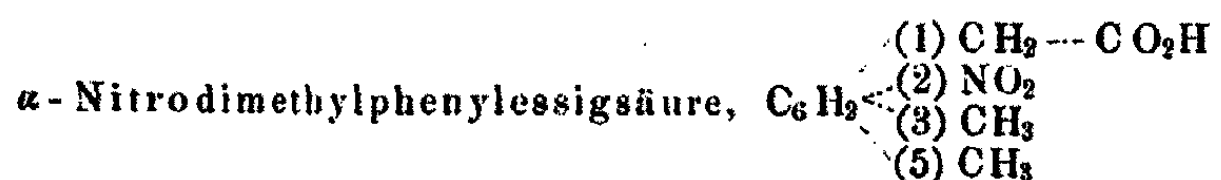
Die Dimethylphenylelessigsäure verflüchtigt sich sehr schwer mit den Wasserdämpfen; mit einem Liter Wasser geht kaum ein Gramm der Säure über. Sie reducirt leicht beim Erwärmen eine alkalische Permanganatlösung; aus den Oxydationsprodukten ist mit Aether die Uvitinsäure extrahirt worden. Mit verdünnter Salpetersäure acht bis zehn Stunden lang gekocht wird sie theilweise gänzlich verbrannt, grösstentheils aber entsteht die α -Nitrodimethylphenylelessigsäure. In rauchender Salpetersäure löst sie sich bei 0° C. sehr schwer, ohne sich zu verändern; sie löst sich dagegen leicht bei gewöhnlicher Temperatur und bildet zwei Nitrosäuren.

Salze der Dimethylphenylelessigsäure.

Das Kalisalz, $C_9H_{11} \cdot CO_2K + H_2O$, krystallisirt aus concentrirter wässriger Lösung über Schwefelsäure in feinen, seidenglänzenden Nadeln. An der Luft ist das Salz nicht zerfliesslich.

Das Kalksalz, $(C_9H_{11} \cdot CO_2)_2Ca + 3H_2O$, ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt in sehr gut ausgebildeten, durchsichtigen, harten, dicken Nadeln, welche über Schwefelsäure die Hälfte ihres

Krystallwassers verlieren. Das Barytsalz, $(C_9H_{11}.CO_2)_2Ba + 4H_2O$, bildet gut ausgebildete, sehr charakteristische, durchsichtige Prismen, welche über Schwefelsäure ihr ganzes Krystallwasser verlieren. Das Magnesiumsalz, $(C_9H_{11}.CO_2)_2Mg + 5H_2O$, bildet lange, feine, seidenglänzende, sternförmig gruppirte Nadeln. Das Silbersalz, $C_9H_{11}.CO_2Ag$, bildet einen gallertartigen Niederschlag, der in siedendem Wasser löslich ist und daraus in langen, dünnen Nadeln krystallisirt. Das Kalisalz giebt in wässriger Lösung mit Kupfersulfat einen grünen, mit Eisenoxyd- und Eisenoxydulsalzen einen fleischfarbigen, mit Bleiacetat und mit Quecksilberoxydulsalzen einen weissen Niederschlag. Mit Quecksilberchlorid giebt es keine Fällung.

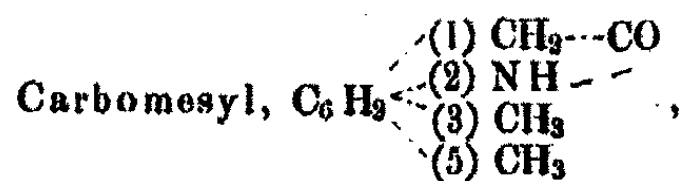


Erwärmt man die Diphenylmethyllessigsäure mit verdünnter Salpetersäure im Verhältniss von 2 g der Säure auf 120—140 g der verdünnten Salpetersäure (1 Volum Salpetersäure, 2 Volume Wasser) 6—8 Stunden lang, so wird ein Gemisch von α -Nitrosäure und von unangegriffener Säure erhalten, welche sich leicht vermittelst ihrer Calciumsalze von einander trennen lassen. Nach dem Erkalten der concentrirten Lösung scheidet sich nämlich das schwerlösliche Calciumsalz der α -Nitrosäure in dünnen Nadeln aus.

Die α -Nitrodimehylphenylessigsäure wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser rein gewonnen in langen, feinen, gelblichen Nadeln oder federartigen Gruppen. Sie schmilzt bei 139° C. Sie ist in Alkohol und Aether leicht, in kochendem Wasser ziemlich leicht löslich, in kaltem Wasser unlöslich. Sie schmilzt nicht unter kochendem Wasser. Die wässrige Lösung ist gelb. Die Elementaranalyse gab folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
H	5.26	5.59 pCt.
C	57.42	57.84 »
N	6.70	6.46 »

Das Kalksalz, $[C_9H_{10}(NO_2).CO_2]_2Ca + 4H_2O$, krystallisirt in grossen, dicken, durchsichtigen Nadeln, welche bei 100° C. ihr Krystallwasser verlieren und bei stärkerem Erhitzen verpuffen. Ebenso verhält sich das Barytsalz, $(C_9H_{10}.NO_2.CO_2)_2Ba + 4\frac{1}{2}H_2O$, welches in feinen Nadeln krystallisirt. Das Silbersalz, $C_9H_{10}.NO_2.CO_2.Ag$, schmilzt beim Erwärmen und verbrennt langsam unter Zurücklassung eines sehr schwammigen Silbers. Das Kalisalz giebt mit Kupfersulfat einen hellgrünen, mit Eisenchlorid einen fleischfarbigen, mit Quecksilberoxydulsalzen und mit Bleiacetat einen weissen Niederschlag. Das Bleisalz ist in heissem Wasser löslich.



ist das innere Condensationsprodukt der im freien Zustande unbekanntes α -Amidodimethylphenylelessigsäure. Reducirt man die α -Nitrodimethylphenylelessigsäure unter Erwärmen mit Zinn und Salzsäure und giesst das Reaktionsprodukt in kaltes Wasser, so scheidet sich sogleich ein voluminöser, weisser Niederschlag ab, dessen Zusammensetzung der Formel $C_{10}H_{11}NO$ entspricht. Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten.

	Berechnet	Gefunden
H	6.83	6.95 pCt.
C	74.53	74.69 »
N	8.69	9.10 »

Das Carbomesyl ist ebenso wie das Hydrocarbostyryl ein sehr beständiger Körper. An der Luft bleibt es unverändert. Es krystallisirt leicht aus heissem, verdünntem Alkohol in weissen, verfilzten Nadeln, welche gegen $215^{\circ}C$. braun werden und ohne vorher zu schmelzen in feinen, weissen Nadeln sublimiren. Beim stärkeren Erhitzen schmilzt das Carbomesyl bei $231-232^{\circ}C$. In kaltem Wasser ist dasselbe unlöslich, in heissem sehr schwer löslich. In kaltem Aether und Alkohol ist es wenig löslich, dagegen löst es sich leicht in heissem Alkohol und in heissem Benzol auf und krystallisirt daraus beim Erkalten in gelblichen Nadeln. In Ammoniak ist es unlöslich, dagegen löst es sich in Kalilauge beim Erwärmen, woraus es durch Säuren wieder ausgeschieden wird. In heisser, concentrirter Salzsäure und in kalter, concentrirter Schwefelsäure löst sich das Carbomesyl leicht auf; aus diesen Lösungen wird es schon durch Wasser unverändert ausgeschieden. Die ammoniakalische Silberlösung wird von dem Carbomesyl selbst beim Erwärmen nicht reducirt.

Der Name Carbomesyl ist analog dem von Chiozza für die Bezeichnung des inneren Anhydrids der Orthoamidozimmtsäure aufgestellten Namen Carbostyryl gebildet¹⁾. Durch die Bildung des Carbomesyls ist zugleich der Nachweis geliefert, dass die vorher beschriebene α -Nitrodimethylphenylelessigsäure (Schmp. 139°) die Nitrogruppe in der Orthostellung zu der $CH_2 \cdot COOH$ -Gruppe enthält.

Chemisches Universitätslaboratorium des Prof. Radziszewski.

Lemberg, Juni 1883.

¹⁾ Die Untersuchung der analogen Derivate der Methylphenylelessigsäuren ist schon im Laboratorium des Hrn. Prof. Radziszewski in Angriff genommen worden.

302. Julian Schramm: Ueber die Einwirkung von Natrium auf das Methyläthylketon.

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

Unter den Produkten der Einwirkung von Natrium auf Aceton haben Fittig und Städeler das Mesityloxyd, Pinakon und Phoron nachgewiesen. Die nämliche Einwirkung auf das Methyläthylketon soll voraussichtlich mehr complicirt sein, da schon bei der Bildung des nächsten Analogon des Mesityloxyds aus zwei Molekülen des Methyläthylketons drei isomere Körper entstehen können, je nachdem das zur Wasserbildung nöthige Wasserstoffmolekül der einen, oder der anderen Methylgruppe, oder auch der Methenylgruppe entzogen wird. Wiewohl ich aus den Einwirkungsprodukten nur wenige Körper isoliren konnte, ohne einen Schluss auf den ganzen Verlauf der Reaktion ziehen zu können, will ich über die Resultate der Arbeit berichten.

Zum Zwecke der Darstellung des Methyläthylketons wurde ein Gemisch äquivalenter Mengen reiner Essig- und Propionsäure mit Kalkhydrat neutralisirt und zur Trockne eingedampft. Die Destillation des vollkommen trocknen Salzgemenges aus kleinen Glasretorten verlief ohne Spur des lästigen Schmelzens und Aufblähens, von dem öfters berichtet wird; man erhielt ein fast wasserfreies Rohprodukt, aus dem nach wiederholtem Fraktioniren neben Aceton und Propion, über 23 pCt. reinen bei 77—80° C. siedenden Methyläthylketons erhalten wurden. Eine Analyse desselben ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für C_4H_8O
C	66.62	66.66 pCt.
H	11.38	11.11 »

Da die Angaben über den Siedepunkt des Ketons schwanken, habe ich aus einem Theile der Flüssigkeit das chemisch reine Methyläthylketon isolirt, und fand den Siedepunkt 78° C. bei 739.4 mm, das spezifische Gewicht 0.8045 bei 19.8° C.

Die Einwirkung von Natrium auf das bei 77—80° C. siedende Methyläthylketon wurde in Benzollösung ausgeführt. Nach dem Abdestilliren des Benzols ging das Rohprodukt zwischen 140 und 310° über, unter Zurücklassung eines tief rothbraun gefärbten, dicken Oeles. Durch wiederholtes Fraktioniren des über Pottasche getrockneten Produktes habe ich aus dem niedrigst siedenden Antheile eine campherartig riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 163—165° C. bei 729 mm isolirt. Die Elementaranalyse derselben ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{14}O$
C	75.94	76.19 pCt.
H	11.86	11.11 »

Die Flüssigkeit besitzt ein spezifisches Gewicht von 0.8547 bei 15.4° C., ist unlöslich in Wasser, dagegen leicht löslich in Alkohol und

in Aether und verbindet sich direkt mit Brom zu einem schweren, dunkel gefärbten, leicht zersetzbaren Oele. Eigenschaften und Zusammensetzung stimmen mit dem nächsten Analogon des Mesityloxyds, welches von Pawlow¹⁾ durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Chlorpropionyl und nachherige Zersetzung durch Wasser erhalten wurde.

Der zwischen 200—205° C. übergehende Antheil erstarrte im Kältegemisch zu einer weissen krystallinischen Masse, welche durch Abpressen zwischen Filtrirpapier und abermalige Destillation gereinigt wurde. Die Analyse derselben ergab:

	Gefunden	Bor. für $C_8H_{14}O_2$
C	65.84	65.75 pCt.
H	12.57	12.32 »

Der Körper scheint identisch zu sein mit dem von Lawrinowicz²⁾ aus Methyläthylketon und Natriumamalgam dargestellten Methyläthylpinakon. Er schmilzt bei 28—29° C. und siedet bei 201—203° C. (Barometerstand 745 mm). Geschmolzen bleibt er bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und erstarrt erst nach dem Abkühlen. Er riecht deutlich nach Campher, löst sich ziemlich leicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Zwischen 248—253° C. ging eine ölartige, campherartig riechende Flüssigkeit über, welche auch im Kältegemisch nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Die Analysen, welche nach wiederholten Destillationen vorgenommen wurden, ergaben folgende Resultate:

	I.	II.	III.
C	80.05	79.77	80.48 pCt.
H	12.13	12.13	12.08 »

Offenbar würde in dem genannten Antheile des Produktes eine dem Acetophoron analoge Verbindung von der Zusammensetzung $C_{12}H_{20}O$ zu suchen sein, für welche die Theorie 80.00 pCt. Kohlenstoff und 11.11 pCt. Wasserstoff fordert; wegen geringer Mengen des Materials konnte der Körper nicht in genügend reinem Zustande erhalten werden.

Die Einwirkung von Natrium auf das Methyläthylketon verläuft also im Wesentlichen analog der Einwirkung auf Aceton. Durch Wasserentziehung entsteht eine dem Mesityloxyd analoge Verbindung nach der Gleichung: $2C_4H_8O - H_2O = C_8H_{14}O$, wahrscheinlich auch ein Analogon des Phorons durch Austritt zweier Wassermoleküle aus drei Molekülen des Ketons: $3C_4H_8O - 2H_2O = C_{12}H_{20}O$, während der nascirende Wasserstoff einen Theil des Methyläthylketons in das entsprechende Pinakon verwandelt.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 188, 138.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 185, 124.

303. Julian Schramm: Ueber das Propion und Propionäkon.

(Eingegangen am 25. Juni; verlesen in der Sitzung von Herrn A. Pinner.)

Ueber das Verhalten des Propions mit Alkalibisulfiten findet man in der chemischen Litteratur entgegengesetzte Angaben. Nach Popow¹⁾ verbindet es sich mit Natriumbisulfit nach längerem Schütteln des Gemisches und besonders beim Abkühlen zu nadelförmigen oft zolllangen Krystallen, die sich schon beim Auflösen in Wasser theilweise zersetzen. Wagner und Saytzev²⁾ geben an, dass es sich schwer und erst nach sorgfältiger Reinigung mit Natriumbisulfit verbindet; weil sie die Verbindung eine Lösung von Propion in Natriumbisulfit nennen, so hatten sie wahrscheinlich eine bei gewöhnlicher Zimmertemperatur flüssige Verbindung unter den Händen. Nach Schmidt³⁾ verbindet sich das Propion gar nicht mit Natriumbisulfit. Weil nun Grimm⁴⁾ die Ansicht ausgesprochen hat, dass sich nur diejenigen Ketone mit den Alkalibisulfiten verbinden, welche eine Methylgruppe enthalten ist man geneigt, die Angaben über die Verbindung des Diäthylketons mit Natriumbisulfit für irrtümlich anzunehmen, indem es mit dem isomeren Methylpropylketon verwechselt wurde.

Da ich aus den Produkten der trockenen Destillation des essig- und propionsauren Calciums (diese Berichte) eine genügende Menge Propions isolirt habe, habe ich sein Verhalten zu Natriumbisulfit untersucht und lasse die Resultate folgen:

40 ccm des bei 98—103° C. siedenden Propions wurden mit dem gleichen Volumen einer concentrirten Lösung von Natriumbisulfit geschüttelt. Anfangs schichteten sich beide Flüssigkeiten über einander, ohne sich zu verbinden, nach anhaltendem Schütteln stieg aber die Temperatur des Gemisches von 15° auf 33° C., was unzweifelhaft das Eintreten der Reaktion andeutete. Als nun das Produkt abgekühlt wurde, indem man es von Zeit zu Zeit wiederholt schüttelte, erstarrte es langsam, aber vollständig zu nadelförmigen, sternartig gruppirten Krystallen, welche an einem kühlen Orte zwischen Filtrirpapier getrocknet wurden. Die Verbindung ist sehr leicht in Wasser löslich, ebenso in Alkohol und in Aether, an der Luft zersetzt sie sich langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, indem der Ketongeruch und der Geruch nach schwefliger Säure deutlich auftraten. Kurze Zeit über Schwefelsäure getrocknet ergab sie bei der Analyse:

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 161, 286.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 179, 322.

³⁾ Diese Berichte V, 598.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 157, 251.

	Gefunden	Ber. f. $C_5H_{10}O + NaHSO_3$
Na	12.77	12.10 pCt.

Nach längerem Stehen an der Luft tritt völlige Zersetzung ein; so fand man z. B. nach 14tägigem Stehen über Schwefelsäure in dem zurückgebliebenen weissen Pulver 28.45 pCt. Natrium.

Weil bei der trockenen Destillation fettsaurer Salze ausser den theoretisch möglichen, noch andere homologe Ketone entstehen können, wie es aus den Arbeiten Friedel's, Limpriht's, Fittig's, Grimm's u. s. w. folgt, habe ich das zu den obigen Versuchen dienende Propion einer näheren Prüfung unterzogen, um es nicht mit dem Methylpropylketon zu verwechseln. Da bei der Oxydation beider Ketone Essig- und Propionsäure entsteht, und auch die Siedepunkte der entsprechenden sekundären Alkohole nur um $2^{\circ}C$. verschieden sind, konnte die Verschiedenheit des Diäthylketons vom Methylpropylketon nur durch Darstellung des Pinakons bewiesen werden.

Die ganze Menge des dazu verwendeten Propions wurden aus seiner Verbindung mit Natriumbisulfit mittelst kohlen-sauren Kalis ausgeschieden, nach Friedel's Vorschrift für die Darstellung des Acetopinakons mit einer wässrigen Lösung kohlen-sauren Kalis geschichtet und mit Natrium behandelt. Nach dem Abdestilliren des Diäthylcarbinols stieg das Thermometer plötzlich, und aus dem zwischen $200-220^{\circ}C$. übergehenden Antheile des Rohproduktes schieden sich nach dem Abkühlen stäbchenartige, der Länge nach gefurchte Krystalle ab, welche durch Abpressen zwischen Filtrirpapier gereinigt wurden. Zwei Analysen derselben ergaben folgende Zahlen:

	Gefunden		Ber. für $C_{10}H_{22}O$
	I.	II.	
C	68.75	68.65	68.96 pCt.
H	12.89	12.97	12.64 «

Weil das von Friedel erhaltene Methylpropylpinakon¹⁾ flüssig ist, so ist der dargestellte Körper das Propiopinakon. Es schmilzt bei $27-28^{\circ}C$., bleibt hernach flüssig und erstarrt erst nach einiger Zeit beim Abkühlen. In Wasser ist es fast unlöslich, dagegen sehr leicht löslich in Alkohol und in Aether; nach Verdunsten der genannten Lösungsmittel scheidet es sich als Oel aus, welches ebenfalls erst beim Abkühlen nach einiger Zeit erstarrt.

Aus den angeführten Untersuchungen folgt also, dass sich das Propion mit Natriumbisulfit verbindet, wiewohl schwieriger als Ketone, welche eine Methylgruppe enthalten. Die genannte Eigenschaft ist also beim ersten Gliede der Ketone, welche keine Methylgruppe enthalten, wohl geschwächt, aber nicht aufgehoben.

Lemberg, Laboratorium des Prof. Radziszewski.

304. O. Willgerodt: Zur Kenntniss des Acetonchloroforms.

(Eingegangen am 25. Juni.)

Das nach der von mir beschriebenen Darstellungsweise gewonnene, mit Wasserdämpfen destillirte und aus wässerigem Alkohol und Aether umkrystallisirte, bei 80—81° schmelzende Acetonchloroform¹⁾ enthält genau $\frac{1}{2}$ Molekül Krystallwasser und entspricht der Formel



die durch folgende Analysen bestätigt wird.

	Gefunden	Berechnet
C	25.54	25.73 pCt.
H	4.49	4.29 »
Cl	56.8	57.1 »
	57.17	
	57.3	

Wird diese Verbindung mit wasserfreien Lösungsmitteln: Chloroform, Ligroin, Benzol, Schwefelkohlenstoff u. s. w. behandelt, so wird das Krystallwasser abgegeben und der Schmelzpunkt steigt. Das aus Schwefelkohlenstoff ausgeschiedene Produkt zeigte sofort den Schmelzpunkt der wasserfreien Substanz, nämlich 96°.

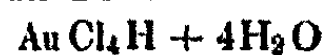
Auch durch mehrfaches Sublimiren kann das Acetonchloroform vollständig wasserfrei erhalten werden.

Freiburg i./B., den 23. Juni 1883.

305. Julius Thomsen: Wassergehalt des Chlorwasserstoffgoldchlorids.

(Eingegangen am 25. Juni.)

Vor 6 Jahren habe ich in diesen Berichten X, 1633, meine Untersuchung über den Wassergehalt des krystallisirten Chlorwasserstoffgoldchlorids mitgetheilt, aus welcher hervorgeht, dass dieser Körper nicht, wie gewöhnlich angenommen, 3 sondern 4 Moleküle Wasser enthält und also der Formel



¹⁾ Diese Berichte XIV, 2451.

entspricht. In der interessanten Abhandlung über neue Goldverbindungen, welche Hr. P. Schottländer in den Annalen der Chemie 217, 312 ff. publicirt hat, giebt derselbe eine Analyse von Chlorwasserstoffgoldchlorid, die zweifellos zur Formel mit 3 Molekülen Wasser führt. Hr. Schottländer giebt den Goldgehalt des untersuchten Körpers zu 50.02 pCt., während ich 47.65 pCt. gefunden hatte. Ein Unterschied von über 2 pCt. im Goldgehalt kann nicht das Resultat einer Ungenauigkeit in der Analyse sein, und so war es demnach höchst wahrscheinlich, dass den beiden Analysen ein ungleiches Material zu Grunde liegt.

Um eine Entscheidung über diesen Punkt zu erreichen, habe ich etwa 150 g des fraglichen Körpers dargestellt, und die mit demselben durchgeführte Untersuchung zeigt, wie wir es gleich sehen werden, unwiderlegbar, dass das krystallisirte Chlorwasserstoffgoldchlorid im völlig trocknen Zustande 4 Moleküle Krystallwasser enthält, dass es aber in trockner Luft verwittert und 1 Molekül Wasser verliert, so dass es im verwitterten Zustande nur 3 Moleküle Wasser enthält.

Etwa 80 g präcipitirtes Gold wurden mit einer hinlänglichen Menge concentrirter Chlorwasserstoffsäure übergossen und nach und nach mit concentrirter Salpetersäure versetzt, bis das Gold völlig gelöst war. Die Lösung wurde alsdann concentrirt, mit Wasser mehrmals vermischt und wieder concentrirt, um den grössten Theil der überschüssigen Chlorwasserstoffsäure zu entfernen. Bei der Concentrirung ist in der Art zu verfahren, wie ich es in meiner Abhandlung über Gold (Journ. f. prak. Chemie (2) Bd 13. 340) beschrieben habe. Die concentrirte Lösung krystallisirte zum grössten Theil, nachdem sie erkaltet war; die Mutterlauge wurde abgelassen, und die Krystalle zerdrückt, damit sie schnell im Trockenschranke getrocknet werden konnten. Sobald die Masse hinlänglich trocken war, wurde sie zu einem feinen Pulver zerrieben. Man erkennt das volle Austrocknen des Körpers daran, dass das feine Pulver nicht beim Stehen in trockner Luft zusammenhaftet.

Das völlig trockne Pulver wurde analysirt; 8.71 g desselben gaben 4.16 g Gold oder 47.76 pCt.; es ist genau die Menge, welche der Verbindung mit 4 Molekülen Wasser entspricht.

Drei Wochen später wurde das Produkt wieder analysirt, nachdem es in diesem Zeitraume der trocknen Luft des Trockenschrankes ausgesetzt geblieben war. Anscheinend hatte das feine Pulver sich nicht geändert, aber die Analyse zeigte, dass 9.015 g desselben 4.485 g Gold enthielten, d. h. 49.75 pCt. Dieses ist aber gerade der Gehalt an Gold, welcher der Verbindung mit 3 Molekülen Wasser entspricht;

der Körper hatte also im Laufe der 3 Wochen 1 Molekül Krystallwasser verloren.

Um nun über die Frage, ob dieses eine Molekül Wasser wirklich als Krystallwasser zugegen gewesen ist, völlig entscheidende Auskunft zu erhalten, wurde die Lösungswärme der 3 Moleküle Wasser enthaltenden Verbindung gemessen. Schon vorher habe ich (Journ. f. prak. Chemie (2) 17, 165) besprochen, dass die Lösungswärme einer wasserhaltigen Verbindung sich beträchtlich durch Verwittern desselben ändert, und dass man durch Messung der Lösungswärme einer wasserhaltigen Verbindung mit grosser Schärfe den Punkt bestimmen kann, wo das Salz trocken ist und also seinen normalen Wassergehalt hat, und diese Methode wurde deshalb auch in diesem Falle benutzt.

Aus meinen publicirten Untersuchungen (l. c. 16, 326) geht die Lösungswärme der Verbindung $\text{Au Cl}_4\text{H} + 4 \text{H}_2\text{O}$ hervor, sie beträgt — 5830 Cal. Zwei Versuche, zu welchen 41.04 g der Verbindung $\text{Au Cl}_4\text{H} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ in 1050 g Wasser gelöst wurden, gaben dagegen für dieselbe eine Lösungswärme von — 3550 Cal.

Die ungleich grosse Lösungswärme der beiden Körper, nämlich — 5830 Cal. und — 3550 Cal., zeigt unwiderlegbar, dass die letztere nur 3 Moleküle Wasser enthaltende Verbindung eine partiell entwässerte ist, und dass der normale Wassergehalt 4 Moleküle beträgt.

Der Unterschied in der Lösungswärme der beiden Verbindungen beträgt 2280 Cal., und giebt also die Wärmemengen, welche bei der Aufnahme des vierten Wassermoleküles entwickelt wird; die Grösse derselben ist ganz dieselbe als die, welche ich für die Aufnahme des Wassermoleküles in eine wasserhaltige Verbindung für viele Salze nachgewiesen habe (l. c.).

Das Resultat ist also, dass das normale krystallisirte Chlorwasserstoffgoldchlorid 4 Moleküle Wasser enthält, und dass die Lösungswärme desselben — 5830 Cal. für $\text{Au Cl}_4\text{H} + 4 \text{H}_2\text{O}$ ausmacht, dass aber diese Verbindung in trockner Luft 1 Molekül Wasser verliert, und die Lösungswärme der verwitterten Verbindung $\text{Au Cl}_4\text{H} + 3 \text{H}_2\text{O}$ nur — 3550 Cal. beträgt.

Kopenhagen, Universitäts-Laboratorium, Juni 1883.

306. Ed. Donath und Jos. Mayrhofer:¹⁾ Bemerkungen über Affinität und deren Beziehungen zu Atomvolum, Atomgewicht und specifischem Gewicht.

(Eingegangen am 20. Juni.)

Seit der allgemeinen Beachtung und Anerkennung des von Mendelejeff und Lothar Meyer ausgebildeten periodischen Systems der Elemente hat man bekanntlich mehrfach versucht zwischen den wichtigsten chemischen und physikalischen Eigenschaften der Grundstoffe und deren Atomgewichten gesetzmässige Beziehungen aufzustellen.

Heinrich Baumhauer²⁾ hat darauf aufmerksam gemacht, dass die Atomgewichte der im periodischen System gewissermassen homologe Reihen bildenden Elemente und deren specifischen Gewichte in gleicher Richtung wachsen und Wächter³⁾ hat auf einen Zusammenhang zwischen Atomgewicht und Affinität hingewiesen, ohne jedoch eine nähere Definition dessen zu geben, was er unter Affinität versteht, obzwar in dieser Richtung die Anschauungen wesentlich divergiren.

Bevor im folgenden jedoch auf den Zusammenhang zwischen Affinität und Atomvolumen, beziehungsweise specifischem Gewichte selbst hingewiesen werden soll, soll zuerst eine kurze Darlegung der physikalischen Bedeutung dieser Begriffe versucht werden.

Bekanntlich wird sehr häufig die Affinität oder die chemische Verwandtschaft als eine den Atomen innewohnende mit der allgemeinen Gravitation nicht identische Anziehung aufgefasst, die jedoch nur in unendlich kleinen Entfernungen wirksam und bei den verschiedenen Grundstoffen verschieden gross sein soll.

Die Annahme einer neuen anziehenden Kraft, die bei den verschiedenen Elementen auch verschieden gross sein soll, steht jedoch

¹⁾ Vorliegende Mittheilung wurde mit Ausnahme einiger unwesentlichen Zusätze von Einem von uns (in Folge der langwierigen Erkrankung des Andern) bereits 1881 im Jahresberichte der steiermärkischen Landes-Oberrealschule zu Leoben veröffentlicht. Da inzwischen jedoch W. Müller-Erbach in diesen Berichten XVI, 758 und in den Ann. Chem. Pharm. 218, p. 113—120 Mittheilungen gemacht hat, welche mit den von uns angestellten Betrachtungen übereinstimmen, ohne die obgenannte, freilich sehr schwer zugängliche Quelle zu nennen, so sehen wir uns veranlasst, die angeführte Abhandlung nach 2 Jahren nochmals hier zu veröffentlichen.

²⁾ Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1873, 652 und »Beziehungen zwischen dem Atomgewichte und der chemischen Natur der Elemente. Braunschweig 1870.«

³⁾ Diese Berichte XI, 11.

in einem gewissen Gegensatz zu den heutigen Anschauungen der Physik.

Eine ganz entgegengesetzte Auffassung der Affinität hat Fr. Mohr in seinem Werke: »Mechanische Theorie der chemischen Affinität, 1868« entwickelt. Nach ihm besitzen die elementaren Atome zweierlei Bewegungen, eine Wärmebewegung, welche thermometrisch vergleichbar ist und eigne »chemische Bewegung«, welche es nicht ist, welche aber die verschiedenen Qualitäten der Körper bedingt. Treten zwei Körper in Verbindung, so wird ihre chemische Bewegung in Wärmebewegung umgesetzt, welche sodann als Verbindungswärme messbar ist. Je grösser die lebendige Kraft der chemischen Bewegung war, desto grösser ist die Affinität und dem entsprechend die Verbindungswärme.

Mohr stützt seine Ansicht insbesondere darauf, dass der Wärmeinhalt zweier in Verbindung tretenden Substanzen ein viel kleinerer ist, als die bei der Vereinigung derselben entwickelte Wärme, die demnach also nur durch Umsetzung der »chemischen Bewegung« der Atome erzeugt werden konnte. Jedoch sind gerade diese Beweise nicht durchaus stichhaltig. Wenn Mohr¹⁾ zum Beispiele annimmt, dass in 2 Liter Wasserstoffgas = 0.17873 g und in 1 Liter Sauerstoffgas = 1.43028 g bei 0° C. 6161.2 Calorien enthalten seien, indem er die mittlere spezifische Wärme zwischen — 273° und 0° zu 0.2371 bestimmt, so ist dies gar nicht gerechtfertigt, indem diese Körper bei — 273° nicht mehr in Gasform vorhanden sind und ihre spezifische Wärme mit der Aenderung des Aggregatzustandes jedenfalls auch eine Aenderung erfahren haben wird.

Man kann sich jedoch der Auffassung Mohr's insofern anschliessen, als dass man die chemische Affinität nicht als eine Art Spannkraft, als potentielle Energie²⁾, sondern als kinetische Energie auffasst.

Unter Atomvolum, jenem zuerst von Hrn. Kopp in die Wissenschaft eingeführten Begriff versteht man bekanntlich den Quotienten aus der Dichte in das Atomgewicht, $V = \frac{A}{D}$.

Nach Kopp darf man aber die Atomvolumina nicht als die wirklichen relativen Raumerfüllungen der einzelnen Atome der verschiedenen Körper ansehen, sondern es bezeichnen dieselben vielmehr das Volum der Atome nebst den diesen zukommenden, dieselben umgebenden

¹⁾ Diese Berichte IV, 88.

²⁾ Obzwar uns die Einwürfe gegen die Auffassung der Affinität als kinetische Energie und namentlich die gewichtigen Gründe gegen die Annahme einer eigenen chemischen Bewegung wohl bekannt sind, so wollen wir, um oben Mittheilung in der ursprünglichen Form zu erhalten, gegenwärtig keine Zusätze oder Veränderungen vornehmen.

Zwischenräume, und da diese nach äusseren Umständen, wie Druck und Temperatur, veränderlich sind, so sind es auch die Atomvolumina.

Gmelin und Christian Wiener verstehen unter Atomvolumen die faktisch von den einzelnen Atomen ausgefüllten Räume und da nach Gmelin, in Uebereinstimmung mit dem Gesetze der Schwerkraft, den Atomen der verschiedenen Materien einerlei specifisches Gewicht beizulegen ist, so ist auch das Atomvolumen unveränderlich und proportional dem Atomgewicht.

Wächter¹⁾ hat in neuerer Zeit diese Anschauung Gmelin's dadurch zu stützen gesucht, indem er zeigte, dass nur diese dem heute wohl allseitig angenommenen und anerkannten Gesetze von der Constanz des Kraft- und Stoffquantums entspricht.

Nach ihm wären die Atome der chemischen Elemente nicht als untheilbare Stoffpartikel anzusehen, sondern vielmehr als Complexe einer bestimmten Anzahl von materiellen Raumelementen, welche Zahl eben durch das Atomgewicht angegeben wird.

Diese materiellen Raumelemente würden die Atome im engeren Sinne, die Uratome, die kleinsten Theilchen der Materie überhaupt sein, und wenn das Atomgewicht constant ist, so muss es auch das Atomvolumen sein, denn eine Veränderung des Volumens (unter Volum immer die absolute Raumerfüllung gedacht) ist gleichbedeutend mit einer Veränderung der Quantität der Materie, was ebenso absurd ist, wie die Annahme einer Gewichtsänderung.

Hält man jedoch an der ursprünglichen von Kopp gegebenen Formel für das Atomvolumen $V = \frac{A}{D}$ fest, so muss, da die Dichte sich ändern kann, auch das Atomvolumen veränderlich sein, und die Schlüsse Wächter's kann man nur dann den Thatsachen entsprechend finden, wenn man gleich ihm unter Atomvolumen dasjenige Volum versteht, welches von den einzelnen Atomen thatsächlich erfüllt ist. Fasst man aber Wärme und Affinität als eigenthümliche Bewegungsformen auf, so gelangt man ungezwungen zu der Anschauung, dass die Atomvolumina jene relativen Räume vorstellen, innerhalb welcher die Atombewegungen, Wärme und chemische Bewegung, stattfinden.

Man kann dann aber weiter annehmen, dass, je grösser diese Räume sind, innerhalb welcher die chemische Bewegung in Bezug auf die Gewichtseinheit eines Atomes erfolgt, auch die lebendige Kraft dieser Bewegung, und somit die Affinität eine grössere sein²⁾

¹⁾ Sitzungsberichte d. kais. Akad. d. Wiss. LXXVII, 729.

²⁾ Damit sei jedoch nicht gesagt, dass die Intensität der Bewegung ausschliesslich nur von der Grösse des Raumes, innerhalb welcher sie erfolgt, abhängig sei.

wird, dass mithin die Quotienten Atomvolum: Atomgewicht der einzelnen Grundstoffe in gewissen Beziehungen zu der Affinität derselben stehen werden.

Nun ist aber der Quotient

$$\frac{\text{Atomvolum}}{\text{Atomgewicht}} = \frac{A}{D} = \frac{1}{D'}$$

nichts anderes als der reciproke Werth der Dichte, und es ergeben sich daraus einfache Beziehungen zwischen den chemischen Eigenschaften der Elemente und ihren Volumgewichten. Wie schon eingangs bemerkt wurde, hat Hr. Baumhauer¹⁾ bereits auf einen solchen Zusammenhang, und auf die Wichtigkeit der specifischen Gewichte bezüglich der Aufstellung eines natürlichen Systems der Elemente aufmerksam gemacht.

Unterwerfen wir die genannten Quotienten, welche das relative Volumen der Gewichtseinheit der Atome darstellen, und welche man vielleicht die specifischen Volumina nennen dürfte, einer vergleichenden Betrachtung. In der Tabelle A sind die Elemente nebst ihren specifischen Gewichten und den daraus berechneten reciproken Werthen zusammengestellt, in der Tabelle B, die Elemente mit den ihnen zukommenden specifischen Volumen in der Weise angeordnet, dass die Körper mit den grössten Quotienten und zugleich entgegengesetzten chemischen Eigenschaften die Grenzglieder einer Reihe bilden, nach deren Mitte zu sich die anderen Elemente mit abnehmenden Zahlenwerthen ihrer Quotienten gruppieren.

Unter den vielen ausgeführten Bestimmungen der Dichten der Elemente sind nur die in die Tabelle aufgenommen, welche gewissermassen als Grenzwerte anzusehen sind.

Man sieht sofort, dass die so gebildete Reihe in vielen Beziehungen der elektrochemischen Spannungsreihe gleicht, und dass im Allgemeinen die Körper mit grösserer chemischer Affinität auch die grösseren Werthe für ihre specifischen Volumina beziehungsweise die kleinsten für ihre Dichten zeigen. So haben von den elektropositiven Elementen Wasserstoff und die Alkalimetalle, von dem elektromagnetischen Sauerstoff, Fluor und Chlor die grössten specifischen Atomvolumina und die kleinsten Dichten.

¹⁾ a. a. O.

Tabelle A.

Element	Specificisches Gewicht	$\frac{1}{D}$	Element	Specificisches Gewicht	$\frac{1}{D}$
Aluminium	2.967 (Eckenberg)	0.337	Kalium	0.865 (Gay-Lussac u. Thenard)	1.156
Antimon	3.07 (Geuther)	0.326	Kobalt	0.875 (Baumhauer)	1.142
Arsen	6.697 (im Vacuum) Schröder	0.1493		8.513 (Berzelius)	0.117
Baryum	5.728 (Bettendorf)	0.1745	Kohlenstoff	8.132—9.495 (Rammelsberg)	Mittel: 0.111
Beryllium	5.67 (Herapath)	0.176		Diamant: 3.5	0.285
Blei	4.0 (und darüber) (Clarke)	0.25 u. weniger		Graphit 2.14 (Fuchs)	0.468
	2.1 (Debray)	0.476		organ. Kohle = 1.57 (Gmelin)	0.637
	11.376 (Holzmann)	0.0879	Kupfer	8.94 (Marchand u. Scheerer)	0.112
	11.445 (Karsten)	0.0873		8.952 (galvan. red.) Schröder	0.1117
Bor (diamant- artig)	2.68 (Wöhler und Deville)	0.373		8.958 gehämmert	0.1116
Brom	2.97 (flüssig)	0.336	Lithium	0.594 (Bunsen)	1.683
Cadmium	8.54—8.57 (geschmolzen)	0.117—0.116	Magnesium	1.743 (Bunsen)	0.5737
Calcium	8.667 gehämmert (Schröder)	0.115		1.75 (Caron u. Deville)	0.571
	1.578 (Bunsen u. Mathiessen)	0.6337		1.87 (Wöhler)	0.535
	1.55 (Lies Bordart u. Jobin)	0.6451	Mangan	7.138—7.206 (Bunsen)	0.1401—0.1387
	5.5 (Wöhler)	0.182	Molybdän	8.62 (Buchholz)	0.115
Cerium	1.38	0.724	Natrium	0.9722 (Gay-Lussac u. Thenard)	1.0285
Chlor (flüssig)	6.81 (Wöhler)	0.147		0.985 (Schröder)	1.015
Chrom	7.79 (Karsten)	0.128	Nickel	8.9 (im Vacuum) (Schröder)	0.112
Eisen	4.7 (Lecoq de Boisbaudran)	0.169	Niob	8.637 (Brunner)	0.115
Gallium	5.93			7.37 (Marignac)	0.135
Gold	19.265 (Mathiessen)	0.0519	Osmium	6.27—6.67 (Roscoe)	0.159—0.149
	20.72 mit FeSO ₄ gefäلت (Rose)	0.0482		21.3—21.4 (Deville)	0.0469—0.0467
	7.42	0.1349			
Indium	21.15 (Deville und Debray)	0.0472	Palladium	11.4 (Deville u. Debray)	0.0877
Iridium	4.948 (Gay-Lussac)	0.2021	Phosphor	gewöhnlich 1.926—1.840	0.547—0.544
Jod					

Element	Specificisches Gewicht	$\frac{1}{D}$	Element	Specificisches Gewicht	$\frac{1}{D}$
Phosphor	rother amorph. metall. 2.089— 2.106 kryst. metall. 2.34 (Grah. Otto Michael. 297)	0.4788—0.4748	Silber	10.428 (Karsten) 10.56—10.62 (gefällt) Rose	0.0959 0.0947—0.0941
Platin	21.15 (Deville) fein zertheilt 26.14 (G. Rose)	0.419 0.0472	Silicium	2.49 (Wöhler)	0.402
Quecksilber	flüssig: 13.55 (Regnault)	0.0382	Strontium	2.542 (Bunsen)	0.3934
Rhodium	12.1 (Deville und Debray)	0.0738	Tellur	6.2445 (Berzelius) 6.1379 (Magnus)	0.1601 0.1629
Rubidium	1.516 (Bunsen)	0.0827	Thallium	11.86 (Crookes) 11.78 (Werner)	0.0844 0.0847
Ruthenium	11.4 (Deville und Debray)	0.6596	Thorium	7.657—7.795 (Chydenius)	0.1306—0.1283
Sauerstoff	0.989 (Fictet)	0.0877	Uran	18.33 (Menier)	0.0545
Schwefel	0.840 (J. Offret) rhombisch 2.045 (Gmel. Hndb.) monoklin 1.982 (Marchand und Scheerer)	1.19 0.489	Vanadin	5.5 (Roscoe)	0.181
	amorph. 1.957 do. amorph. 4.245—4.286 (Schaff- gotsch)	0.5046 0.511	Wasserstoff	fest 0.733 (Grabam) 0.62 (Dewar)	1.36 1.61
Selen	krystallisirt 4.796—4.805 do. 4.808 (Hittorf)	0.2355—0.2333 0.2065—0.2081 0.208	Wismuth	9.8 (Marchand u. Scheerer)	0.0585—0.0587
			Wolfram	17.1—17.3 mit Wasserstoff reducirt	0.0559—0.0549
			Zink	17.9—18.2 » Kohle	0.1446
			Zinn	6.915 (Karsten)	0.1371
			Zirkonium	7.291 » 4.15 (Troost)	0.241

^{*)} Elemente, von denen das specificische Gewicht unbekannt, oder nur in Gasform bekannt ist, sind hier nicht angeführt.

Tabelle B.

Elemente	$\frac{1}{D}$	Elemente	$\frac{1}{D}$	Elemente	$\frac{1}{D}$
Lithium	168.3	Cadmium	11.7—11.5	Antimon	14.93
Hydrogenium	136—161	Nickel	11.5—11.2	Niob	13.5—15.9
Kalium	115.6—114.2	Kupfer	11.2—11.16	Tellur	16.01—16.29
Natrium	102.8—101.5	Silber	9.59—9.41	Arsen	17.4
Rubidium	65.96	Blei	8.79—8.73	Vanadin	18.1
Calcium	64.5—63.37	Thallium	8.91—8.44	Jod	20.21
Magnesium	57.3—53.5	Ruthenium	8.77	Selen	20.8—23.5
Beryllium	47.6	Palladium	8.77	Kohlenstoff ¹⁾	28.5—(53.7)
Strontium	39.34	Rhodium	8.27	Brom (flüssig)	33.6
Aluminium	33.7—32.6	Quecksilber	7.38	Bor	37.3
Baryum	25	Uran	5.45	Silicium	40.2
Zirkonium	24.1	Gold	5.19—4.82	Schwefel	48.9—51.1
Galium	16.9	Platin	4.72	Phosphor	(gewöhnlich)
Chrom	14.7	Iridium	4.72	Chlor (flüssig)	54.7
Zink	14.46	Osmium	4.69—4.67	Sauerstoff	72.4
Mangan	14.01—13.87	Wolfram	5.49—5.85	(flüssig)	
Indium	13.49	Wismuth	10.18—10.20	Fluor ²⁾	119 ?
Eisen	12.8	Molybdän	11.5		
Kobalt	11.7—11.1 (Mittel)	Zinn	13.71		

¹⁾ Die in der Tabelle A angeführten Werthe $\frac{1}{D}$ sind in B mit 100 multiplicirt.

²⁾ Diamant. Nach dem für organische Kohle gefundenen Werth würde der Kohlenstoff zwischen Chlor und Phosphor zu stehen kommen.

³⁾ Obgleich das spezifische Gewicht des Fluor unbekannt ist, dürfte es dennoch diese Stelle in der Reihe einnehmen.

Es ist jedoch nicht zu verkennen, dass die so entwickelte Reihe sehr viele Abweichungen von der Reihe zeigt, die sich ergeben würde, wenn man die Elemente nach ihrer chemischen Aehnlichkeit und zugleich nach der aus ihrem chemischen Verhalten gefolgerten Affinität anordnen würde. Es sei aber gestattet, hier einzelne besonders auffallende Unregelmässigkeiten in dieser Beziehung zu besprechen. So besitzt Lithium ein viel grösseres specifisches Volumen als Kalium, Baryum ein geringeres als Magnesium, was der Affinitätsgrösse dieser Metalle widerspricht.

Es wäre gewagt, wollte man diese Abweichungen irgendwie direkt zu erklären versuchen, oder sie gar als nur einstweilen unaufgeklärte Ausnahmen einer Gesetzmässigkeit hinstellen.

Doch so viel sei bemerkt, dass bereits Baumhauer auf solche bezüglich der specifischen Gewichte in der Reihe der Alkalimetalle aufmerksam gemacht hat, und noch viel wichtiger für die Beurtheilung dieser Unregelmässigkeit müssen die in dieser Richtung von Lockyer und Dumas gemachten Beobachtungen erscheinen, denen zufolge verschiedene Metalle im Vacuum erhitzt, beträchtliche Mengen Wasserstoffgas lieferten.

Lockyer¹⁾ fand, dass Lithium unter diesen Bedingungen fast das 100fache seines Volumens an Wasserstoffgas abgab, welche Thatsache er sogar nebst anderen spektroskopischen Resultaten zur Stütze seiner Ansicht, dass Wasserstoff ein näherer Bestandtheil vieler metallischen Elemente sei, benutzte.

Dumas²⁾ beobachtete beim Erhitzen von Aluminium und Magnesium in einer Porzellanretorte, dass Ersteres ein gleiches, Letzteres das 1 $\frac{1}{2}$ fache Volum eines vorzugsweise aus Wasserstoff bestehenden Gases abgab.

Es lässt sich also annehmen, wenn man die angeführten Beobachtungen nicht auf Hypothesen zurückführen will, dass zum Mindesten diese angeführten Leichtmetalle Wasserstoff in occludirtem Zustande enthalten, und dass demnach ihre specifischen Gewichte im reinen Zustande andere sein müssen, als die bislang an ihnen beobachteten³⁾.

Bezüglich des Baryums macht Julius Donath⁴⁾ auf die Schwierigkeit aufmerksam, dasselbe frei vom Quecksilber zu erhalten.

Lässt man die bei der chemischen Vereinigung zweier Elemente freiwerdende Wärme als ein Maass der Affinität derselben gelten, was

¹⁾ Diese Berichte XII, 1220. Natrium liefert das 20fache, und Phosphor das 70fache seines Volumens an Wasserstoffgas.

²⁾ Diese Berichte XIII, 1369 aus Compt. rend. 90, 1027—1029.

³⁾ Auch für andere Metalle wurde dies wiederholt nachgewiesen. Indium (Lockyer), Kupfer (Johnson, Liotzemayer) u. s. w.

⁴⁾ Diese Berichte XII, 746.

unter gewissen Bedingungen geschehen kann, und ganz gewiss bei den allotropen Modifikationen erlaubt ist, so müssen die Verbrennungswärmen solcher Substanzen und deren specifische Volumina gewisse Regelmässigkeiten erkennen lassen.

Und in der That ersieht man durch Vergleichung der hierfür gefundenen Zahlen, dass diese Regelmässigkeit vorhanden ist, indem diejenige Modifikation, welche die grösste Verbrennungswärme besitzt, auch das grösste specifische Volumen und die kleinste Dichte zeigt.

Diamant	Verbrennungswärme	7700 c	spec. Vol.	285
Graphit	»	7797 c	»	468
Holzkohle	»	8080 c	»	637
Schwefel (rhomb.)	»	2221 c	»	489
» (monoklin.)	»	2260 c	»	504
Phosphor (roth. amorph.)	»	5070 c	»	478—474
» gelber	»	5953 c	»	547—544

Auf ähnliche Beziehungen rücksichtlich der organischen Verbindungen hat jüngst Müller-Erbach in seiner Mittheilung¹⁾ »Ueber die Abhängigkeit der Verbrennungswärme isomerer Verbindungen von ihrer Dichtigkeit« hingewiesen.

Aus der von ihm dort zusammengestellten Tabelle ist ersichtlich, dass unter mehreren isomeren Körpern ebenfalls demjenigen eine grossere Umaetzungswärme zugeschrieben werden muss, der ein geringeres Volumgewicht, demnach ein grösseres Molekularvolumen, besitzt.

307. Ad. Claus und H. Becker: Ueber Trinitrotoluol und das flüssige Dinitrotoluol.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 26. Juni.)

Die Feststellung der Constitution des Trinitrotoluols bietet ein ganz besonderes Interesse deswegen, weil von Friedländer²⁾ aus den krystallographischen Untersuchungen der Schluss gezogen ist, dass dasselbe analog dem Trinitrobenzol eine symmetrische Gruppierung der Nitrogruppen besitzt, also der Formel 1.2.4.6 ($\text{CH}_3 = 1$) entspricht. Wir hofften zu einer definitiven Entscheidung über die Stellung der Nitrogruppen am einfachsten durch Oxydation des Trinitrotoluols gelangen zu können, bei welcher entweder die entsprechende Trinitrobenzoesäure oder, wenn die Oxydation gleich unter Abspaltung der Carboxylgruppe weiter geht, Trinitrobenzol respektive Tetranitro-

¹⁾ Müller-Erbach, diese Berichte XVI, 758.

²⁾ Zeitschr. f. Krystall. und Miner. 1879, 171.

benzol zu erwarten war. Der Versuch hat unsere Hoffnung in willkommener Weise erfüllt. — Als Trinitrotoluol mit etwa dem zehnfachen Gewicht rauchender Salpetersäure in ein Rohr eingeschmolzen und dieses drei Stunden lang auf 180° C. erhitzt war, liess die intensiv grün gewordene, klare salpetersaure Lösung¹⁾, beim Verdünnen mit dem drei- bis vierfachen Volumen Wasser, keinen Niederschlag fallen: nach vorsichtigem Eindampfen auf dem Wasserbade schieden sich aber aus der erkaltenden Flüssigkeit schöne, farblose Krystallnadeln ab, welche den Schmelzpunkt $121-122^{\circ}$ (uncorr.) zeigten und sich durch ihre Reaktionen als das symmetrische Trinitrobenzol documentirten. Wir haben die bekannte Anilinverbindung vom Schmelzpunkt 124° ²⁾ dargestellt, und dasselbe durch Oxydation mit Ferridcyankalium und Soda in Pikrinsäure übergeführt. Die näheren Angaben darüber, sowie die Analysen wird Hr. Becker in seiner Dissertation mittheilen.

Ist hiermit die Constitution des Trinitrotoluols über jeden Zweifel sicher gestellt, so ist auch damit gleichzeitig für das, von Staedel und Becker, auf dem Wege der Amidirung, aus diesem Trinitrotoluol erhaltene Dinitrotoluol die Stellung der Nitrogruppen als 2.6 zu Methyl = 1 mit voller Sicherheit nachgewiesen: Denn wäre die Amidirung nicht für die in der Parastellung stehende Nitrogruppe eingetreten, so hätte beim Entamidiren des Dinitrotoluidins das bekannte Ortho-para-Dinitro-Toluol entstehen müssen.

Aus dem bei der eben erwähnten Reaktion erhaltenen festen 1.2.6-Dinitrotoluol haben nun die Hrn. Staedel und Becker durch Reduktion das nämliche Nitrotoluidin, vom Schmelzpunkt 91.5° erhalten, welches zuerst von Cunerth³⁾ und später von Bernthsen⁴⁾ aus dem sogenannten flüssigen Dinitrotoluol Rosenstiehl's⁵⁾, neben 1.2.4-Nitrotoluidin, dargestellt worden ist: Und danach kann das dem neuen Nitrotoluidin zu Grunde liegende Dinitrotoluol nicht wohl die flüssige Form des sogenannten flüssigen Dinitrotoluols bedingen, sondern es ist zu erwarten, dass in dem letzteren ausser den beiden festen Dinitrotoluolen noch eine andere flüssige Substanz enthalten ist. Wir haben daher ein Präparat dieses flüssigen Dinitrotoluols, welches Hr. Becker im Darmstädter Laboratorium schon vor längerer Zeit dargestellt hatte, und welches Monate lang im Eisschrank aufbewahrt war, ohne mehr Spuren einer

¹⁾ Beim Oeffnen der Röhre wurde freie Kohlensäure nachgewiesen.

²⁾ Hopp gibt $123-124^{\circ}$ an. Jahresber. 1878, 435.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 217, 205.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 172, 223.

⁵⁾ Diese Berichte XV, 3016.

⁶⁾ Ann. chim. phys. (1872) 27, 470.

festen Substanz abgeschieden zu haben, dazu benutzt, um das Gemisch in seine Componenten zu zerlegen. Es gelingt das verhältnissmässig leicht durch Destillation des flüssigen Präparates mit überhitztem Wasserdampf. Wechselt man nämlich zur geeigneten Zeit die Vorlage, so besteht das erste Destillat aus reinem Ortho-nitrotoluol vom Siedepunkt 223° ; dann geht mit den Wasserdämpfen ein Gemisch der beiden Dinitrotoluole vom Schmelzpunkt 71.5° und 61.5° über, und in dem Destillationsgefäss bleibt Trinitrotoluol vom Schmelzpunkt 81° zurück, welches übrigens bei gesteigerter Spannung des Wasserdampfes auch noch übergetrieben werden kann. Die Trennung der beiden festen Dinitrotoluole auf dem Wege der Krystallisation ist wohl kaum zu erzielen, sie scheiden sich aus Alkohol beide ziemlich zugleich ab; und der direkte Nachweis des Dinitrotoluols vom Schmelzpunkt 71.5° ist Hr. Becker nur dadurch gelungen, dass er einzelne Krystalle aus dem Krystallgemisch mechanisch aussuchte. Der Nachweis des Dinitrotoluols vom Schmelzpunkt 61.5° ist indirekt durch die Darstellung des 1.2.6. Nitrotoluidins bereits geliefert. — Das Flüssigsein des ganzen Gemisches ist demnach nur durch die Gegenwart des Ortho-mono-nitro-Toluols bedingt, und dass das Gemisch bei den Analysen auf Dinitrotoluol stimmende Zahlen ergab, erklärt sich dadurch, dass eben neben dem Mono-nitro-Toluol auch noch Trinitrotoluol vorhanden ist. Bei der Amidirung mag wohl aber das aus dem letzteren entstehende Dinitrotoluidin vom Schmelzpunkt 166° deshalb übersehen worden sein, weil dasselbe, wie Hr. Becker beobachtet hat, nach der Amidirung mit Schwefelammon beim Stehen zugleich mit dem Schwefel ausfällt, und Hr. Cunerth¹⁾, ehe er die alkoholische Lösung vom Schwefel trennte, 24 Stunden hatte stehen lassen.

Freiburg, Juni 1883.

308. Ad. Claus und P. Riemann: Dichlorparakresol und Dichlororthokresol.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 26. Juni.)

Man erhält die beiden Verbindungen aus den entsprechenden Kresolen, wenn man die letzteren in geräumigen, mit grossen Rückflusskühlern versehenen Kolben unter Erhitzen zum lebhaften Sieden mit Chlorgas so behandelt, dass dieses wesentlich mit den Dämpfen in

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 172, 223.

Berührung kommt: Unter beträchtlicher Salzsäureentwicklung färbt sich die Flüssigkeit roth, dann dunkelbraun, fast schwarz und im Kühlrohr setzen sich nach einiger Zeit säulenförmige Krystalle in geringer Menge an: Nach längerer Einwirkung des Chlors wird die Flüssigkeit dickflüssig, und die inneren Wandungen des Reaktionsgefässes beginnen, sich mit schweren, zähflüssigen Tropfen zu beschlagen; dann ist die Reaktion zu unterbrechen, widrigenfalls Verkohlung eintritt! Versucht man das Produkt für sich zu destilliren, so verharzt fast Alles: Bei der Destillation der braunen theerartigen Masse mit Wasserdämpfen aber geht, nachdem zuerst etwa noch unangegriffen gebliebenes Kresol übergetrieben ist, ein zu gelben Krystallen erstarrender Körper über, der durch wiederholte Destillation mit Wasserdämpfen leicht rein, in Form von schönen, weissen Nadeln erhalten werden kann: Diese Krystalle repräsentiren die zweifachgechlorten, und zwar im Benzolkern gechlorten, Kresole.

Dichlorparakresol, aus reinem Parakresol (Schmp. 36°C ., Siedep. 198°C .) dargestellt, krystallisirt aus Alkohol, Aether und Eisessig, in denen es leicht löslich ist, in grossen, säulenförmigen Nadeln. In Wasser ist es in der Hitze nur wenig, in der Kälte gar nicht löslich; das vorzüglichste Lösungsmittel ist Petroleumäther, aus dem es in 2 verschiedenen Formen mit verschiedenen Schmelzpunkten erhalten werden kann: Aus heisser, concentrirter Lösung scheiden sich nämlich beim Erkalten lange, durchsichtige Nadeln aus, welche bei 39°C . (uncorr.) schmelzen, während beim langsamen Eindunsten von verdünnten Lösungen grosse, durchsichtige Prismen erhalten werden, welche den Schmelzpunkt 42°C . (uncorr.) zeigen, nach kurzer Zeit aber undurchsichtig werden und zerfallen, und nun den Schmelzpunkt 39°C . besitzen. — Die Ausbeute an diesem Dichlorid aus je 100 g reinem Parakresol betrug bei gut geleiteter Operation durchschnittlich 50 g: Die Verbindung besitzt ebenso, wie das Dichlororthokresol, einen äusserst unangenehmen, stark adhären den Geruch. Die Analysen ergaben folgende Resultate:

	Berechnet	Gefunden		
	für $\text{C}_7\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}$	I.	II.	III.
C	47.45	47.41	47.40	47.20 pCt.
H	3.38	3.47	3.61	3.75 >
Cl	40.11	39.86	—	39.78 >

Die Halogenatome in dieser Verbindung sind nicht, wie man nach der Entstehung durch Chloriren in höherer Temperatur wohl hätte erwarten können, in den Methylrest des Kresols eingeführt, sondern für Wasserstoff an den Benzolkern angelagert, denn sie werden weder beim Behandeln mit alkoholischer Kali- oder Ammoniak-Lösung, noch beim Erhitzen mit Anilin im eingeschmolzenen Rohr auf 200°C . zur Umsetzung gebracht.

Von den Verbindungen des Dichlorparakresols namentlich charakteristisch zur Unterscheidung von der analogen Orthoverbindung ist das Ammoniaksalz: Dieses, das übrigens auch aus wässriger Ammoniaklösung dargestellt werden kann, wird besonders schön erhalten, wenn man das Chlorid mit einer absolut alkoholischen Ammoniaklösung im zugeschmolzenen Rohr einige Zeit im Wasserbad erhitzt: Es scheidet sich dann beim langsamen Erkalten die Verbindung $C_7H_5Cl_2.ONH_4$ in zolllangen, farblosen Nadeln ab, die bei $125^\circ C.$ schmelzen, und unzersetzt wieder zu Nadeln sublimiren: In Wasser lösen sie sich sehr leicht auf, und aus dieser Lösung fallen verdünnte Säuren sofort in der Kälte das Dichlorkresol vom Schmelzpunkt $39^\circ C.$ aus.

Von Salpetersäure, auch verdünnter, wird das Dichlorparakresol leicht angegriffen, und zwar zu Oxalsäure oxydirt: Erhitzt man beispielsweise aus Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.1, so schmilzt die Verbindung zunächst zu einem schönen, rothen Oel, das aber beim weiteren Kochen nach und nach zu einer gelben Lösung gelöst wird, aus welcher ausser Spuren eines amorphen, gelben Körpers nur Oxalsäure als festes Produkt gewonnen werden kann! Dichlororthokresol verhält sich ebenso.

Durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung erhält man aus dem Dichlorparakresol eine Dichlorparaoxybenzoësäure, welche von der von Lössner¹⁾ durch direktes Chloriren der Paraoxybenzoësäure dargestellten gleichzusammengesetzten Säure, deren Schmelzpunkt zu $255-256^\circ C.$ angegeben ist, verschieden ist. Die Bildung dieser Dichlorparaoxybenzoësäure erfolgt, soweit unsere unter verschiedenen Versuchsbedingungen ausgeführten Versuche ergeben haben, nicht glatt, sondern ein grosser Theil des Dichlorkresols fällt dabei immer einer tiefer gehenden Oxydation anheim: In der Lösung des Oxydationsproduktes ist immer direkt nachweisbares Chlor enthalten! Die aus der Eisessiglösung des Oxydationsprocesses in gewöhnlicher Weise isolirte Säure ist in Alkohol und Aether u. s. w. leicht, in kaltem Wasser kaum löslich, und krystallisirt aus heissem Wasser in langen weissen Nadeln, die bei $156^\circ C.$ (uncorr.) schmelzen, und unter theilweiser Zersetzung (?) in seidenglänzenden Nadeln sublimiren.

Das Natronsalz dieser Dichlorparaoxybenzoësäure ist in Wasser und ebenso in Alkohol leicht löslich: in kleinen, glänzenden Krystallnadelchen erhielten wir es aus der alkoholischen Lösung durch Ueberschichten derselben mit Aether.

¹⁾ Journ. pr. Chem. N. F. 13, 434.

Analysirt ist bis jetzt nur das Silbersalz, welches Hr. Riemann aus dem Natronsalz durch Fällen mit Silbersalpeter dargestellt hat. Die Analyse hat folgende Resultate ergeben:

	Berechnet für Ag. C ₇ H ₃ Cl ₂ O ₃	Gefunden		
		I.	II.	
C	26.75	26.49	—	pCt.
H	0.96	1.49	—	»
Ag	34.39	—	33.86	»

In einem vorläufigen Versuch haben wir durch Entchlorung der alkoholischen Lösung der Säure mit Natriumamalgam eine chlorfreie Säure erhalten, welche bei 204—205° C. schmolz. — Hr. Schweitzer ist soeben mit der Darstellung grösserer Mengen dieser Dichloroxybenzoësäure und der eingehenderen Untersuchung derselben beschäftigt.

Das Dichlororthokresol haben wir auf die oben beschriebene Weise aus Orthokresol erhalten als in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Petroleumäther u. s. w. leicht lösliche, seideglänzende Nadeln, welche bei 55° C. (uncorr.) schmelzen: Eine allotrope Modification mit anderem Schmelzpunkt scheint von dieser Verbindung nicht zu existiren: In heissem Wasser ist dieselbe etwas löslich, und krystallisirt auch aus dieser Lösung beim Erkalten in büschelförmig gruppirten Nadeln. Die Analysen führten zu folgenden Zahlen:

	Berechnet für C ₇ H ₅ Cl ₂ O	Gefunden		
		I.	II.	
C	47.45	47.56	47.71	pCt.
H	3.38	3.74	4.02	»
Cl	40.11	39.89	40.10	»

Wie uns die, mit diesem Dichlorkresol ausgeführten, Oxydationsversuche mittelst Chromsäure gezeigt haben, ist das von uns bis jetzt erhaltene Präparat jedoch nicht ganz rein, sondern durch geringe Mengen von Dichlorparakresol verunreinigt, da wir immer bei der Oxydation mit Chromsäure kleine Mengen der oben beschriebenen Dichlorparaoxybenzoësäure erhalten haben. Da das Dichlororthokresol beim Behandeln mit alkoholischer Ammoniaklösung nicht, wie das Dichlorparakresol, in das Ammoniaksalz übergeführt wird, sondern nach Eindampfen der ammoniakalischen Alkohollösung unverändert wieder auskrystallisirt, so hofften wir, es auf diesem Wege von der Paraverbindung befreien zu können. Allein das gelingt nicht, wenigstens vermochten wir bei unseren Versuchen nicht, auch nur eine Spur des krystallisirten Ammoniaksalzes zu isoliren, und das nach dem Behandeln mit Ammoniak umkrystallisirte Präparat besass immer wieder unverändert den Schmelzpunkt 55° C.

Beim Kochen mit Salpetersäure wird, wie schon erwähnt, auch das Dichlororthokresol leicht vollständig zu Oxalsäure oxydirt: Durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung dagegen wird aus demselben gechlortes Toluchinon, merkwürdiger Weise aber nicht das zu erwartende Dichlortoluchinon, sondern Trichlortoluchinon gebildet; die Ausbeute an diesem Oxydationsprodukt ist jedoch auch bei vorsichtiger Leitung des Processes keine der theoretischen Berechnung entsprechende: Vielmehr fällt offenbar immer ein Theil des Dichlorkresols einer weitergehenden Zersetzung anheim, denn in dem Oxydationsprodukt ist immer aus der organischen Verbindung abgeschiedenes Chlor nachzuweisen, und in dieser Thatsache glaube ich auch die Erklärung für die Entstehung eines dreifachgechlorten Produktes suchen zu müssen.

Das Trichlortoluchinon erhält man leicht rein, wenn man nach beendigter Oxydation die Eisessiglösung mit Wasser verdünnt, und die dadurch ausgefüllte röthliche, etwas klebrige Masse der Destillation mit Wasserdämpfen unterwirft: Man erhält dabei glänzende, gelbe Blättchen, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden. Die so gereinigten goldgelben Krystallblättchen sind in Aether und heissem Alkohol leicht löslich, in kaltem Alkohol schwer löslich: Sie sublimiren, ohne zu schmelzen: Die Analysen ergaben:

	Berechnet für $C_7H_3O_2Cl_3$	Gefunden	
		I.	II.
C	37.25	37.56	37.23 pCt.
H	1.33	1.56	1.59 »
Cl	47.22	48.43	— »

Durch Einschmelzen mit wässriger schwefliger Säure in Röhren und Erhitzen derselben auf $100^{\circ}C.$ wurde das Chinon leicht in das Trichlortolhydrochinon übergeführt, und dieses durch Umkrystallisiren aus etwas schweflige Säure enthaltendem Wasser in weissen, federförmigen Krystallen erhalten, welche bei $211-212^{\circ}C.$ (uncorr.) schmelzen. Stimmt dieser Schmelzpunkt genau mit der Angabe Borgmann's¹⁾, sowie mit der Southworth's²⁾ über den Schmelzpunkt des aus dem Kresol durch chlorirende Oxydation mittelst chlorsauren Kalis erhaltenen Trichlortolhydrochinons überein, so differirt er wesentlich mit dem, später von Hayduck³⁾ für das von ihm aus Amidotoluolsulfonsäure dargestellte, Präparat gefundenen Schmelzpunkt $197^{\circ}C.$, und mit den Angaben der beiden letzteren Chemiker steht die von uns gemachte Beobachtung im Widerspruch,

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 152, 252.

²⁾ Ebendas. 168, 275.

³⁾ Ebendas. 172, 211.

dass wir unser Hydrochinon mit Wasserdämpfen verflüchtigen konnten. Da es nun nur ein, am Benzolkern dreifach gechlortes, Toluchinon geben kann, so haben wir, um diesen Widerspruch zu heben, Orthokresol der Behandlung mit chlorsaurem Kali und Salzsäure unterworfen, und sind dabei zu einem bei 211° C. schmelzenden Hydrochinon gekommen, welches in allen Eigenschaften mit unserem aus Dichlorkresol dargestellten Präparat übereinstimmt, und auch mit Wasserdämpfen übergetrieben werden kann.

In Gemeinschaft mit Hrn. Schweitzer bin ich gegenwärtig damit beschäftigt, die Chlorirungsversuche mit reinem Orthokresol zu wiederholen, und dieselben auch auf Metakresol auszudehnen.

Freiburg i. B., Juni 1883.

309. Ad. Claus: Zur Geschichte der Cymolsulfonsäuren.

(Eingegangen am 26. Juni.)

Aus der unter dem gleichen Titel in dem letzten Heft dieser Ber. pag. 1297 veröffentlichten Erklärung des Hrn. Paternó ersehe ich, dass derselbe die Mitbetheiligung an den von Hrn. Spica veröffentlichten Untersuchungen ablehnt: Wer diejenige Mittheilung Spica's — diese Berichte XIV, 655 —, auf welche sich gerade meine von Hrn. Paternó als unrichtig bezeichnete Bemerkung bezog, liest, wird das ebensowenig, wie ich, haben vermuthen können! Denn dort ist sub 3) eine auf diesen Gegenstand bezügliche Arbeit unter den Namen von »Paternó und Spica« aus dem Jahre 1879 (1). Gazz. chim. IX, 399 citirt, während Hr. Paternó sich nicht erinnert, sich nach dem Jahre 1874 wieder mit diesem Gegenstand befasst zu haben; und am Schluss seiner Mittheilung spricht Hr. Spica Hrn. Paternó, in dessen Laboratorium seine Untersuchungen begonnen seien, ausdrücklich seinen Dank aus! Diese Angaben Spica's bilden meine »Kenntniss des Sachverhaltes«, welche mich veranlasst hat, den Namen des Hrn. Paternó zugleich mit dem des Hrn. Spica zu nennen, und dieses nicht zu versäumen, war ich um so sorgfältiger bedacht, da ich mich nach meiner ersten Mittheilung über diesen Gegenstand einem heftigen Vorwurf des Hrn. Spica ausgesetzt sah, als ich dort Hrn. Paternó nicht citirt hatte! — dass ich übrigens »darin ein Gefallen finden« könnte, »Hrn. Paternó in eine ihm fremde Polemik zu verwickeln«, wird, denke ich, Hr. Paternó selbst wohl nicht ernstlich behaupten wollen.

Freiburg, Juni 1883.

310. Emil Fischer: Ueber das Triacetonalkamin.

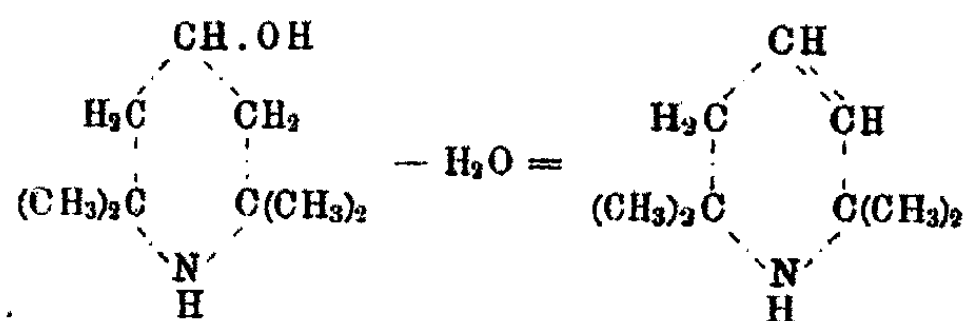
[Aus dem chem. Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 27. Juni.)

Vor einiger Zeit¹⁾ habe ich mitgeteilt, dass das von Heintz aus dem Triacetonamin durch Reduktion erhaltene Triacetonalkamin als ein Tetramethyloxypiperidin aufzufassen ist.

Beim Erhitzen verliert die Verbindung ein Molekül Wasser und verwandelt sich in eine leichtflüchtige Base $C_9H_{17}N$, welche ich Triacetonin nenne.

Dieselbe ist dem Piperidin ausserordentlich ähnlich und entsteht aus dem Alkamin wahrscheinlich nach folgendem Schema:



Diese Reaktion ist der von Ladenburg beschriebenen Umwandlung des Tropins in Tropidin so ähnlich, dass man an eine nahe Verwandtschaft des Triacetonalkamins mit dem Tropin denken konnte.

Ich habe deshalb versucht, die schöne Synthese der Tropeine von Ladenburg²⁾ auf die Acetonbase anzuwenden. Das Triacetonalkamin scheint nun allerdings für diesen Zweck nicht geeignet zu sein. Bessere Resultate erhielt ich dagegen mit seinem Methylderivat, welches als tertiäre Base dem ebenfalls tertiären Tropin noch näher steht.

Das Triacetonmethylalkamin selbst besitzt keine mydriatische³⁾ Wirkung. Behandelt man die Base aber nach der von Ladenburg für die Darstellung des Homotropins vorgeschriebenen Weise mit Mandelsäure und Salzsäure, so entsteht ein Produkt, welches bei der menschlichen Pupille ausgesprochene Mydriasis³⁾ erzeugt.

Triacetonin.

Die Base entsteht beim Erhitzen des Triacetonalkamins mit conc. Schwefelsäure. Die früher angegebene Temperatur (160°) ist jedoch zu hoch. Die Säure wirkt alsdann nicht allein wasserentziehend,

¹⁾ Diese Berichte XVI, 649.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 217, 82.

³⁾ Diese Beobachtungen verdanke ich den HHrn. Prof. Sattler und Dr. Hofmann, welche mit grösster Bereitwilligkeit die betreffenden Versuche auf der hiesigen Augenlinik ausgeführt haben.

sondern auch oxydirend und in Folge dessen ist das Triacetonin durch kohlenstoffärmere Basen verunreinigt.

Ganz-glatt-verläuft die Reaktion bei 100°.

Erhitzt man das Triacetonalkamin mit der 3fachen Gewichtsmenge concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade, so verschwindet dasselbe nach 1—1½ Stunden vollständig. Zur Isolirung des Triacetonins wird die Lösung mit Wasser und überschüssigem Alkali versetzt und destillirt. Die Base geht leicht mit den Wasserdämpfen über und erstarrt in der Vorlage zu einem prächtig krystallisirten Hydrate. Durch Digestion mit festem Aetzkali wird daraus die freie Base gewonnen. Dieselbe ist eine leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit, riecht ähnlich dem Piperidin, ist jedoch in Wasser schwerer löslich.

Das aus der nicht weiter gereinigten Base dargestellte Hydrochlorat gab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für C ₉ H ₁₇ N . HCl
C	61.1	61.5 pCt.
H	10.1	10.25 »
Cl	20.16	20.33 »

Das Salz ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether fast unlöslich: Charakteristisch ist das Hydrobromat, es krystallisirt in feinen weissen Prismen, welche in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich sind.

Mit salpetriger Säure liefert das Triacetonin ein Nitrosamin und ist also unzweifelhaft eine secundäre Base.

Durch Kochen mit Zinn und Salzsäure wird es reducirt, wahrscheinlich zu einem Tetramethylpiperidin.

Zum Vergleich mit dem Triacetonalkamin habe ich auch das Verhalten des Tropins gegen Schwefelsäure geprüft. Für die Umwandlung in Tropidin¹⁾ genügt auch hier Wasserbadtemperatur, wenn man auf 1 Theil Base 3 Theile Schwefelsäure anwendet. Das gleiche Verhalten wird man ferner von allen Oxyderivaten des Piperidins und seinen Homologen erwarten dürfen.

Triacetonmethylalkamin.

Während das Triacetonamin durch Behandlung mit Jodalkylen nach Heintz²⁾ vollständig zerstört wird, gelingt beim Alkamin die Methylierung der Imidgruppe sehr leicht.

1 Theil Alkamin wurde mit 2 Theilen Jodmethyl und 3 Theilen Methylalkohol im geschlossenen Rohre 8 Stunden auf 100° erhitzt. Der Röhreninhalt bestand aus einer dunkelgefärbten Flüssigkeit und einer reichlichen Menge von farblosen Krystallen.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 217, 117.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 200, 100.

Derselbe wurde abgedampft, mit verdünnter schwefliger Säure aufgenommen und mit concentrirter Kalilauge versetzt, dabei schied sich ein fast farbloses Oel ab, welches bald krystallinisch erstarrte. Dasselbe wurde mit Aether extrahirt und nach dem Verdampfen der Lösung in wenig lauwarmem Wasser gelöst. Beim Abkühlen schied sich die Methylbase in farblosen, feinen Blättchen ab. Dieselben schmelzen bei ungefähr 60° und enthalten Wasser, welches im Exsiccator nur langsam entweicht. Nach 30stündigem Aufbewahren über Phosphorsäureanhydrid im Vacuum enthielt die Base noch einige Procente Wasser, nach 4 Tagen war sie trocken und gab dann bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{16}NO \cdot CH_3$
C	70.5	70.2 pCt.
H	12.2	12.3 »
N	8.5	8.2 »

Die reine Base schmilzt bei 74°, ist bei gewöhnlicher Temperatur kaum flüchtig und besitzt stark alkalische Reaction. In lauwarmem Wasser ist sie leicht löslich, scheidet sich jedoch beim Erhitzen zum grössten Theil als Oel wieder ab; ebenso krystallisirt sie bei guter Abkühlung in feinen Blättchen aus der nicht zu verdünnten wässrigen Lösung.

Das Hydrochlorat und Sulfat sind in Wasser leicht löslich; besonders schön ist das Aurochlorat, welches aus heissem Wasser sehr leicht in prächtigen gelben Nadeln anschießt.

Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure verliert die Verbindung ebenfalls die Elemente des Wassers und verwandelt sich in eine leichtflüchtige, sauerstofffreie Base.

Wie bereits erwähnt, verbindet sich das Triacetonmethylalkamin mit Mandelsäure zu einem mydriatisch wirkenden Alkaloid. Dasselbe entsteht unter den gleichen Bedingungen wie das Homatropin.¹⁾

Die Reaction verläuft jedoch keineswegs glatt, es bleibt stets ein grosser Theil des Alkamins unverändert.

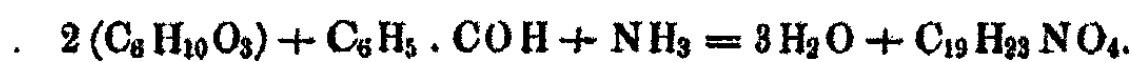
In Folge dessen ist es mir noch nicht gelungen, das neue Alkaloid rein zu erhalten.

Die physiologischen Versuche sind ebenfalls mit dem Rohprodukt ausgeführt. Da jedoch das Triacetonmethylalkamin selbst ohne Wirkung auf die Pupille ist, so darf man mit ziemlicher Sicherheit annehmen, dass die mydriatische Wirkung einem Körper angehört, der den Tropeinen analog zusammengesetzt ist.

Aehnliche Produkte werden sich voraussichtlich auch aus den noch unbekanntem niederen Homologen des Triacetonmethylalkamins

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 217, 82.

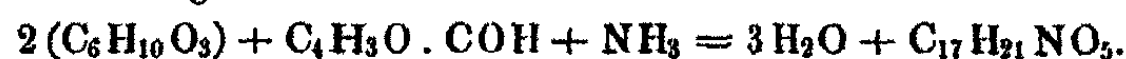
Die Reaktion lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



Analyse.

	Gefunden		Berechnet für $C_{19}H_{23}NO_4$
	I.	II.	
C	68.98	69.12	69.30 pCt.
H	7.19	7.12	6.99 »
N	4.16	4.35	4.25 »

Wiederholt man dieselbe Reaktion unter Anwendung von Furfurol, anstatt des Benzaldehyds, so erhält man den bei 164° schmelzenden Hydrofurfuryldicarbolutidinsäureäthylester. Derselbe bildet sich nach der Gleichung:



	Gefunden		Berechnet für $C_{17}H_{21}NO_5$
	I.	II.	
C	63.85	63.97	63.95 pCt.
H	6.77	6.67	6.58 »
N	4.60	—	4.40 »

Oxydirt man durch salpetrige Säure in alkoholischer Lösung diese beiden Substanzen, so kann man sie von den beiden angelagerten Wasserstoffatomen befreien und erhält so gut krystallisirende Ester der freien Phenyl- resp. Furfuryllutidindicarbonsäure. Das Phenyl-derivat z. B. schmilzt bei $66-67^{\circ}$ und liefert bei der Analyse folgende Werthe:

	Gefunden	Ber. für $C_{19}H_{21}NO_4$
C	70.17	69.73 pCt.
H	6.53	6.42 »

Mit alkoholischer Kalilauge werden die Ester verseift, und durch Destillation der Salze der Säure erhält man die freien Phenyl- oder anderartig substituirten Lutidine.

Ueber die Eigenschaften und Derivate der Phenyl- und Furfuryl-basen behalten wir uns vor, später ausführlich zu berichten.

Modena, Ende Juni 1883.

312. C. Riedel: Zur Kenntniss der Carbonsäuren des Chinolins und des Pyridins.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 28. Juni.)

Um über die Natur der Alkaloide Aufschluss zu erhalten, ist die Kenntniss der Constitution der aus ihnen entstehenden Pyridincarbonsäuren von grösster Bedeutung.

Vor Allem ist es von Interesse, diestellungsfrage der Pyridinmonocarbonsäuren, als der einfachsten und charakterisirtesten Säuren des Pyridins zu lösen.

Zur Aufklärung der Constitution dieser Säuren schien das von Baeyer und Jackson¹⁾ synthetisch dargestellte β -Aethylbenzochinolin²⁾ von grosser Wichtigkeit zu sein.

Es war zu erwarten, das β -Aethylbenzochinolin werde sich gegen Oxydationsmittel ebenso verhalten wie das Lepidin.

Hogewerff und van Dorp³⁾ haben gezeigt, dass die Oxydation des Lepidins in zwei Phasen vor sich geht.

Anfangs wirkt die Uebermangansäure leicht ein; unterbricht man die Oxydation sobald die Reaktion träge zu werden beginnt, so lässt sich aus der Lauge eine Säure gewinnen, welche als Methylpyridindicarbonsäure erkannt wurde.

Auf diese Weise hoffte ich durch Oxydation aus dem β -Aethylbenzochinolin eine β -Aethylpyridindicarbonsäure zu erhalten, welche über Kalkhydrat destillirt β -Aethylpyridin liefern müsste.

Durch weitere Oxydation dieses Aethylpyridins müsste man zur β -Pyridincarbonsäure gelangen, die mit einer der drei bekannten Pyridincarbonsäuren identisch wäre.

¹⁾ Baeyer und Jackson, diese Berichte XIII, 115.

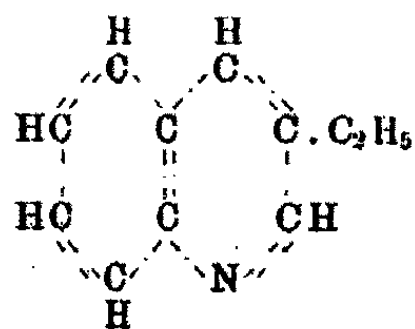
²⁾ Anmerkung: Nach Skraup (Wiener Monatsh. 1881, S. 153) sind unter Chinolinen solche Körper zu verstehen, welche durch Anlagerung eines Pyridinkerns an einen um 2CH verminderten aromatischen Körper entstanden, gedacht werden können.

Gewöhnliches Chinolin ist dann Benzochinolin, ein Chinolin, in dem eine Methylgruppe im Benzolkern sitzt, (α -, β -, γ -, δ -) Toluchinolin, ein solches, das eine Methylgruppe im Pyridinkern enthält, (α -, β -, γ -) Methylbenzochinolin (Lepidin) u. s. w. zu nennen (Naphtochinolin, Anthrachinolin).

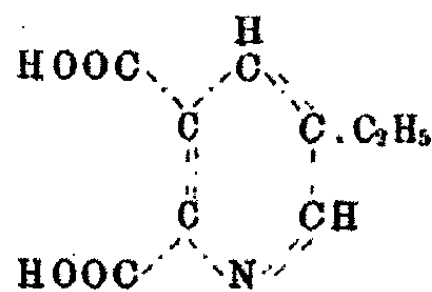
Analog dieser Nomenklatur habe ich die aus dem β -Aethylbenzochinolin entstandene Säure β -Benzochinolincarbonsäure genannt; eine Chinolincarbonsäure, welche die Carboxylgruppe im Benzolkern enthält, würde dann α -, β -, γ -, δ - (immer von der Gruppe $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{N} \end{array}$ gezählt) Chinolinbenzoësäure zu nennen sein.

³⁾ Hogewerff und van Dorp, diese Berichte XIII, 1639.

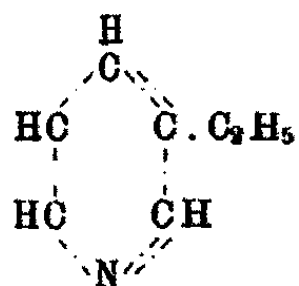
Diese Vorgänge mögen in folgenden Formeln ihren Ausdruck finden:



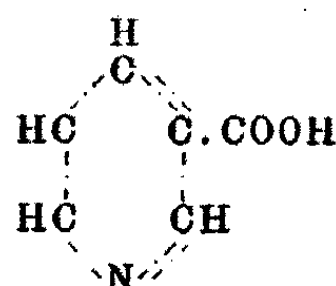
β -Aethylbenzochinolin



β -Aethylpyridindicarbonsäure.



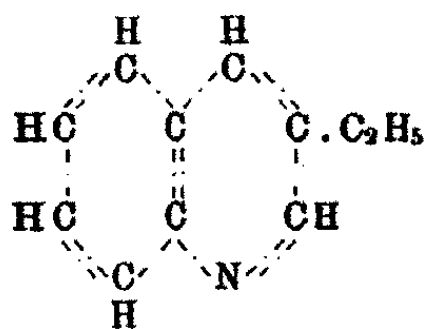
β -Aethylpyridin



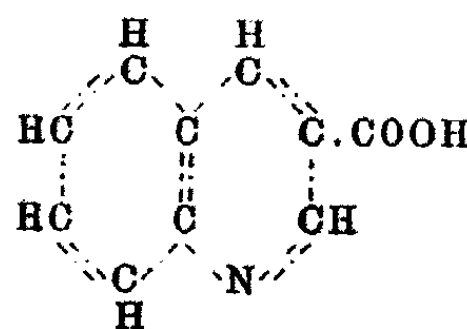
β -Pyridincarbonsäure.

Die angestellten Versuche haben jedoch gezeigt, dass das Verhalten des β -Aethylbenzochinolins ein vom Lepidin verschiedenes ist.

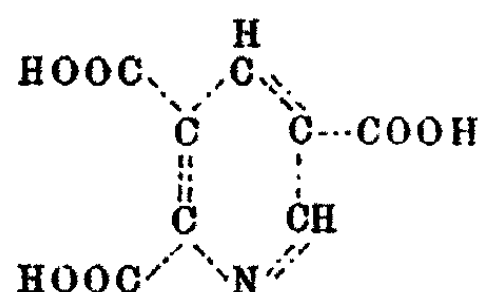
Während nämlich beim Lepidin zuerst der Benzolkern angegriffen wird und dann erst die Methylgruppe, giebt β -Aethylbenzochinolin in erster Linie β -Benzochinolincarbonsäure und diese geht dann bei weiterer Oxydation unter Sprengung des Benzolkerns in die Pyridintricarbonsäure über.



β -Acetylbenzochinolin.



β -Benzochinolincarbonsäure.



Pyridintricarbonsäure.

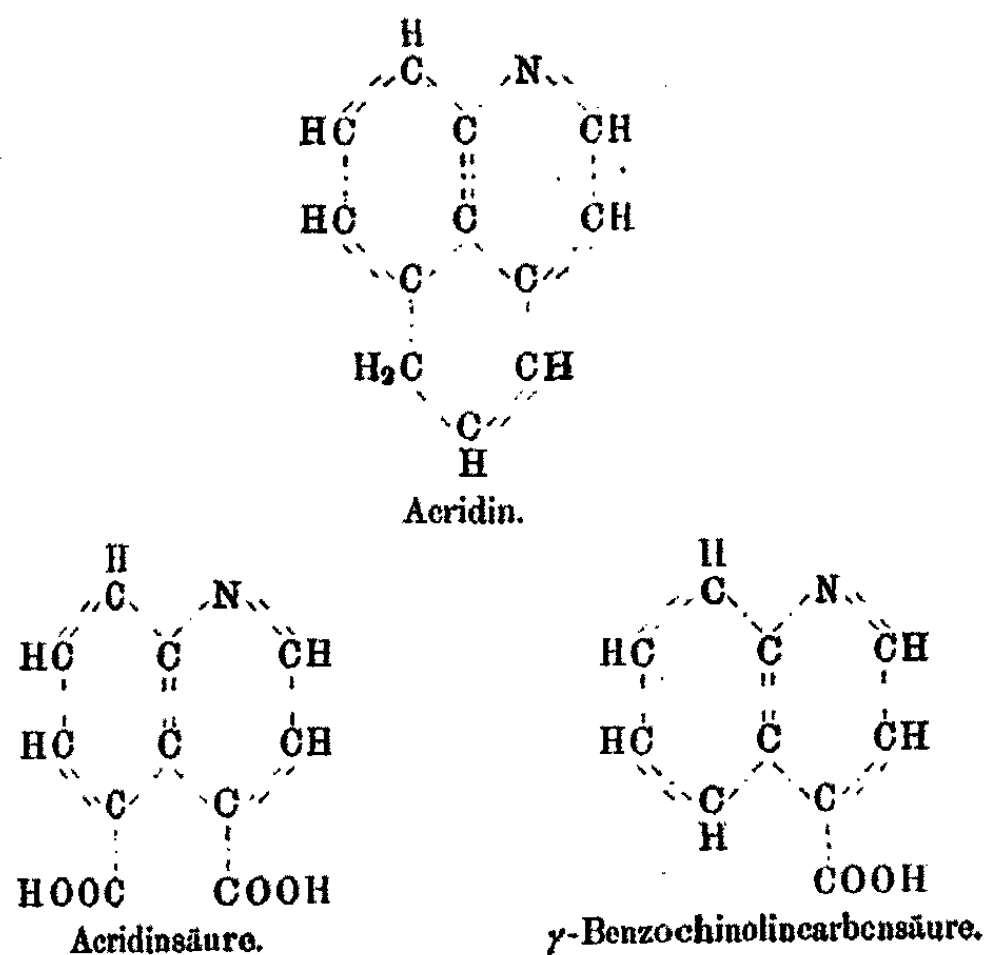
Die Ursache des verschiedenen Verhaltens des β -Aethylbenzochinolins und des Lepidins ist in der verlängerten Seitenkette (der Aethyl- statt der Methylgruppe) zu suchen; denn β -Methylbenzochinolin, das ich ebenfalls synthetisch aus Methylhydrozimmtsäure dargestellt

habe, verhält sich ganz ebenso wie das Cincholepidin, Versuche, über die ich später eingehender berichten werde.

Es sind nun zwei Chinolincarbonsäuren bekannt; die eine, durch Oxydation von Cinchonin erhalten und deshalb Cinchoninsäure genannt, giebt ein charakteristisches, violettes Kupfersalz; die andere wurde von Graebe und Caro aus der durch Oxydation von Acridin erhaltenen Acridinsäure, welche als Chinolindicarbonsäure aufzufassen ist, beim Erhitzen auf 130° erhalten.

Mit letzterer Säure ist nun die aus β -Aethylbenzochinolin dargestellte β -Benzochinolincarbonsäure identisch.

Die Constitutionsformel, welche Graebe und Caro einstweilen für das Acridin in Rücksicht auf sein Verhalten aufgestellt haben, ist dann natürlich unmöglich, da aus dem Acridin dann wohl die γ -, nicht aber die β -Benzochinolincarbonsäure entstehen kann.



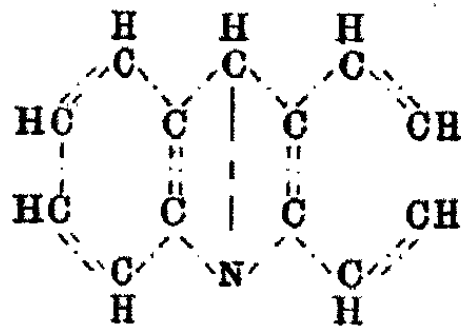
Das Acridin scheint mir, seinen Reaktionen¹⁾ nach, als ein Anthracen aufgefasst werden zu müssen, in welchem eine der beiden die 2 Benzolreste verbindenden Methylgruppen durch Stickstoff ersetzt ist.

Die empirische Formel würde in diesem Falle allerdings $C_{13}H_9N$ sein, statt der von Graebe und Caro gefundenen $C_{12}H_9N$; doch stimmen die von genannten Forschern ausgeführten Analysen von

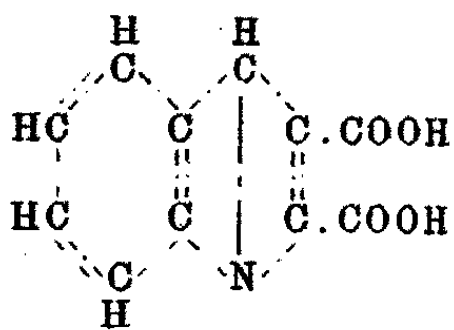
¹⁾ Graebe und Caro, Ann. Chem. Pharm. 158, 265.

Salzen und Derivaten des Acridins ganz gut auch für die Formel $C_{13}H_9N$.

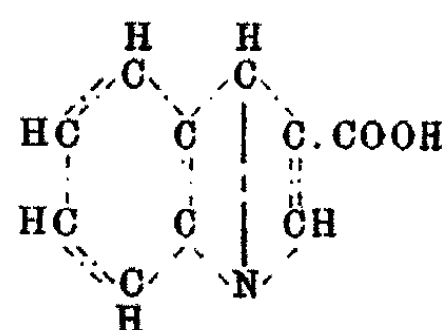
Die Bildung der Acridinsäure und der β -Benzochinolincarbonsäure aus dem Acridin würde dann folgendermaassen verlaufen:



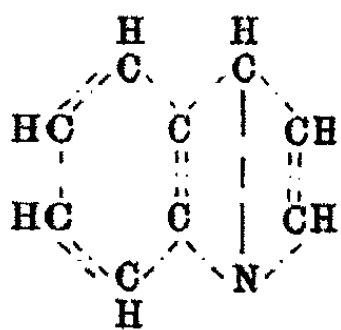
Acridin.



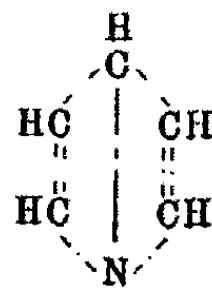
Acridinsäure.

 β -Benzochinolincarbonsäure.

Auch für das Chinolin und das Pyridin dürften sich dann folgende Constitutionsformeln ergeben:



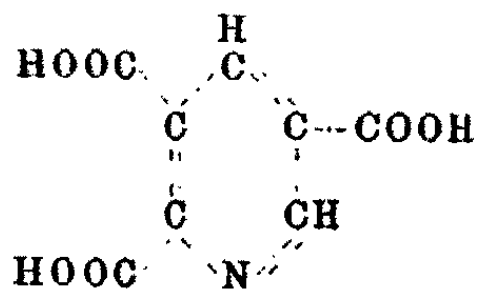
Chinolin.



Pyridin.

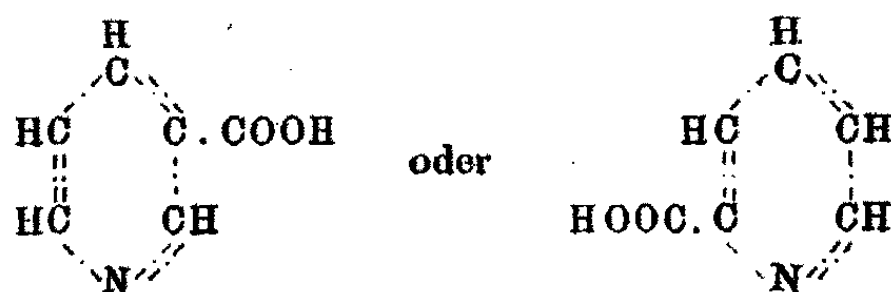
Leider bin ich jetzt nicht in der Lage direkte Beweise für die Richtigkeit meiner Ansicht zu bringen und möchte dieselbe bei ihrer Tragweite auch nur mit allem Vorbehalt angeführt haben. —

Unterwirft man die β -Benzochinolincarbonsäure der weiteren Oxydation, so erhält man die entsprechende Pyridintricarbonsäure (1, 2, 3, 5; N in 1):



Dieselbe scheint mit keiner der drei bekannten Pyridintricarbon- säuren identisch zu sein.

Beim Erhitzen giebt diese Tricarbonsäure 2 Moleküle Kohlensäure ab und geht in die γ -Pyridinmonocarbon- säure über:



Die γ -Pyridinmonocarbon- säure enthält daher die Carboxylgruppe in der α - oder β -Stellung zum Stickstoff¹⁾.

Im Folgenden sei das thatsächliche Material kurz zusammen- gestellt.

β -Benzochinolincarbonsäure.

Die β -Benzochinolincarbonsäure erhielt ich am besten nach fol- gendem Verfahren:

3 Theile β -Aethylbenzochinolin werden in der hinreichenden Menge verdünnter Schwefelsäure gelöst und unter Erwärmen im Wasserbad nach und nach mit einer Lösung von 3.5 Theilen Chromsäure in 15 Theilen Wasser und soviel Schwefelsäure versetzt, als zur Bildung von schwefelsaurem Chromoxyd erforderlich ist.

Ist alle Chromsäure reducirt (was bei 3 g Aethylbenzochinolin in 8 bis 10 Stunden geschehen ist), so giebt man zu der so erhaltenen Lösung überschüssiges Barytwasser, um die Schwefelsäure zu fällen und die gebildete Chinolinmonocarbon- säure an Baryt zu binden. Nach der Fällung des überschüssigen Barythydrats mittelst Kohlensäure kocht man noch einige Zeit, um unangegriffenes Aethylbenzochinolin zu verjagen und den gelösten doppelt kohlensauren Baryt zu zerlegen.

Giebt man nun zum eingeeengten Filtrat ebensoviel Schwefelsäure, um allen Baryt zu fällen, so scheiden sich nach dem Filtriren bei weiterem Eindampfen schwach gelblich gefärbte, undeutliche Krystalle aus, die aus fast vollständig reiner β -Benzochinolincarbonsäure bestehen.

Die Ausbente ist eine befriedigende; man erhält leicht 50 pCt. des angewandten Gewichts von β -Aethylbenzochinolin.

Die β -Benzochinolincarbonsäure ist schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser, ziemlich leicht löst sie sich in heissem Alkohol; sie schmilzt bei 271—272° (uncorrigirt); beim Schmelzen bräunt sie sich etwas und giebt dann unter Aufblähen Kohlensäure ab; je nach

¹⁾ Vergleiche Skraup, Wiener Monatshefte 1881, 300 und Hogewerff und van Dorp, diese Berichte XIII, 1680.

dem rascheren oder langsameren Erhitzen ist der Schmelzpunkt ein etwas verschiedener, da die Zersetzungstemperatur mit der Schmelztemperatur fast zusammenfällt.

Die Verbrennung der aus verdünntem Alkohol krystallisirten und bei 130° getrockneten Säure gab folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_{10}H_7O_2N$	Gefunden	
		I.	II.
C	69.36	69.07	69.03 pCt.
H	4.05	4.45	4.38 »

Die β -Benzochinolincarbonsäure giebt Salze mit Säuren und mit Basen.

Die Salze mit Mineralsäuren sind in Wasser leicht löslich; das chlorwasserstoffsäure Salz krystallisirt in langen, farblosen Nadeln.

Das in kaltem Alkohol schwer lösliche pikrinsaure Salz erhält man, wenn man zur heiss gesättigten Lösung der Säure in Alkohol eine kalt gesättigte alkoholische Lösung von Pikrinsäure giebt; das pikrinsaure Salz scheidet sich dann beim Erkalten in langen, feinen, glänzenden Nadeln aus, die büschelförmig vereinigt sind. Dasselbe schmilzt unter Zersetzung bei 216°.

Die Salze der Alkalien sind in Wasser leicht löslich; schwerer die der alkalischen Erden. Destillirt man dieselben über Kalkhydrat, so wird Kohlensäure abgespalten und Chinolin geht über.

So gut wie unlöslich in Wasser ist das Kupfer- und das Silbersalz, welche man erhält, wenn man zur Lösung des Ammoniaksalzes der Chinolinmonocarbonsäure Kupfer- oder Silbersalzlösung giebt.

Das Kupfersalz ist blaugrün; das Silbersalz ist weiss, färbt sich jedoch bald am Lichte violett; in heissem Wasser ist es etwas löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten in sehr kleinen Prismen.

Bringt man zu einer heissen concentrirten Lösung von salzsaurer β -Benzochinolincarbonsäure Platinchlorid, so scheidet sich nach längerem Stehen das Platindoppelsalz in dicken, orangegelben, concentrisch gruppirten Nadeln aus; bei weiterem Umkrystallisiren erhält man messbare Krystalle.

Das Platindoppelsalz löst sich beträchtlich in kaltem, leicht in heissem Wasser; es enthält kein Krystallwasser und hat nach den Ergebnissen der Analyse die Zusammensetzung $(C_{10}H_7NO_2, HCl)_2PtCl_4$.

	Berechnet	Gefunden
Pt	25.99	26.19 pCt.

Ganz ebenso wie die β -Benzochinolincarbonsäure verhält sich die Chinolinmonocarbonsäure, welche man durch Erhitzen der Acridinsäure auf 130° erhält.

Hrn. Dr. Caro, welcher die Güte hatte, mir zur Vergleichung der beiden Säuren vorzüglich reine Acridinsäure zur Verfügung zu stellen, statue ich hiermit meinen verbindlichsten Dank ab.

Einen zwingenden Beweis für die Identität der beiden Säuren liefert endlich die Krystallmessung ihrer schön krystallisirten Platindoppelsalze, welche Hr. Prof. Dr. Carl Haushofer auszuführen die Güte hatte.

Weitere Oxydation der β -Benzochinolincarbonsäure.

Unterwirft man die β -Benzochinolincarbonsäure der weiteren Oxydation, so erhält man die entsprechende Pyridintricarbonsäure (1, 2, 3, 5; N in 1).

3 g β -Benzochinolincarbonsäure werden in Kalilauge gelöst, mit etwas Wasser verdünnt und unter Erwärmen im Wasserbad 13.5 g Kaliumpermanganat in 3 procentiger Lösung tropfenweise unter stetem Umschütteln zugefügt.

Die Entfärbung des Permanganats geht Anfangs rasch vor sich, zum Schluss aber sehr langsam.

Die vom Mangansuperoxyd durch Filtriren und Pressen getrennte gelbliche Flüssigkeit wird mit Essigsäure schwach angesäuert und in der Wärme mit viel essigsaurer Kupferlösung versetzt. Es scheidet sich alsbald das blaugrüne Kupfersalz der Pyridintricarbonsäure aus, das nach vollständigem Absitzen ausgewaschen und dann in heissem Wasser aufgeschlämmt mit Schwefelwasserstoff zerlegt wird. Nach dem Einengen der Lösung krystallisirt die Tricarbonsäure in weissen, concentrisch gruppirten Nadelchen aus.

Im Filtrate des pyridintricarbonsauren Kupfers lässt sich die bei der Oxydation gebildete Oxalsäure leicht nachweisen.

Diese Pyridintricarbonsäure scheint mit keiner der drei bekannten Tricarbonsäuren identisch zu sein.

Sie ist leicht löslich in Wasser und in Alkohol.

Die Lösung der Säure wird durch Eisenvitriol rothgelb gefärbt.

Das Kupfersalz ist auch in verdünnter Essigsäure sehr wenig löslich. Erhitzt man dasselbe mit Kalkhydrat, so tritt deutlicher Pyridingeruch auf.

Erhitzt erweicht die Säure bei 145—150° und giebt dann unter Aufblähen Kohlensäure ab; erhitzt man höher, so erstarrt sie wieder vollständig und schmilzt bei 275° noch nicht.

Die Pyridintricarbonsäure dürfte sonach in die γ -Pyridinmonocarbonsäure übergegangen sein.

Dieselbe ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser ziemlich leicht löslich und giebt mit essigsauerm Kupfer ein schwer lösliches Kupfersalz.

Leider konnte ich diese beiden Säuren nicht eingehender charakterisiren, da ich nur geringe Mengen derselben in Händen hatte.

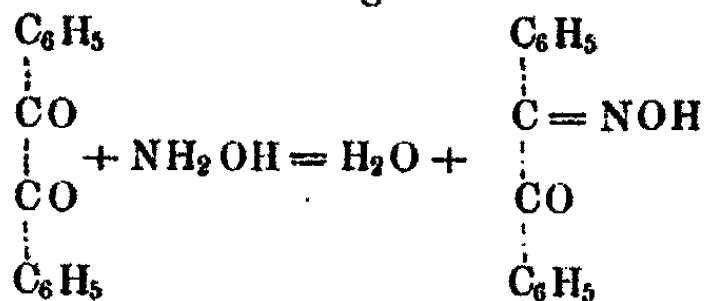
Vorstehende Arbeit wurde im Winter 1880/81 auf Veranlassung von Hrn. Prof. Baeyer begonnen, und war, so wie sie heute mitgeteilt, im Frühjahr 1881 beendet.

Verschiedene Umstände hatten ihre Veröffentlichung bis jetzt verzögert.

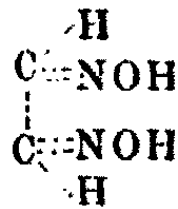
313. Heinrich Goldschmidt und Victor Meyer: Ueber das Benzil.

(Eingegangen am 24. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit zeigten M. Wittenberg und der Eine von uns¹⁾, dass das Benzil bei Behandlung mit einem grossen Ueberschusse von freiem Hydroxylamin nur eines seiner Sauerstoffatome gegen die Gruppe NOH austauscht, und sie äusserten daher Zweifel an der Richtigkeit der bisher üblichen Formel des Benzils. Da nämlich, gemäss dieser, die Reaktion dann folgendermassen verlaufen wäre:

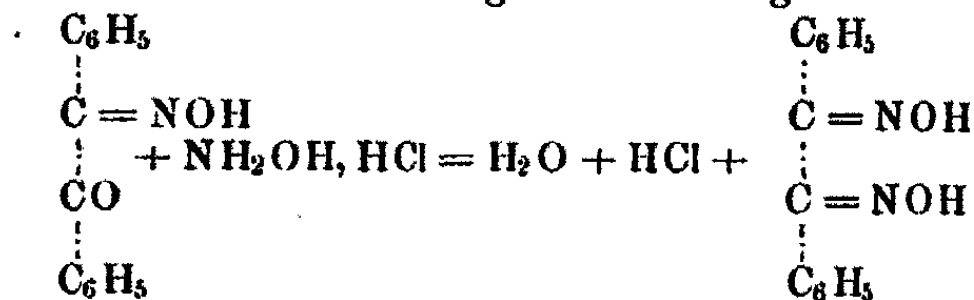


und nicht einzusehen war, warum das zweite Sauerstoffatom intact bliebe, während doch Glyoxal durch Hydroxylamin glatt in Glyoxim:



übergeführt wird, so sprachen Wittenberg und V. Meyer die Vermuthung aus, dass das Benzil nur ein Ketonsauerstoffatom enthalte.

Die so entstandene Schwierigkeit wird aber durch die von uns jetzt gemachte Beobachtung beseitigt, dass zwar freies Hydroxylamin nur ein Sauerstoffatom des Benzils ersetzt, dass dagegen das salzsaure Salz die so erhaltene Stickstoffverbindung noch weiter angreift, und zwar im Sinne der folgenden Gleichung:



¹⁾ M. Wittenberg und V. Meyer, diese Berichte XVI, 500.

Löst man nämlich die von Wittenberg und V. Meyer beschriebene Verbindung in wenig Holzgeist, versetzt mit gepulvertem salzsauerem Hydroxylamin und einem Tropfen Salzsäure und erhitzt die Lösung am Rückflusskühler zum Sieden, so scheidet sich nach einiger Zeit ein in Holzgeist schwer löslicher Körper ab, der nach dem Auswaschen mit verdünntem Alkohol rein ist. Derselbe besitzt die Zusammensetzung $C_{14}H_{12}N_2O_2$ und ist seiner Entstehung nach als Diphenylglyoxim (Diphenylacetoximsäure) zu bezeichnen.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	70.07	70.00 pCr.
H	5.15	5.00 »
N	11.67	11.67 »

Die Substanz bildet glänzende, weisse Blättchen und löst sich schwer in kaltem Holzgeist und Weingeist, sowie in Aether. Auch in der Wärme nehmen diese Lösungsmittel nur geringe Mengen des Körpers auf. Der Schmelzpunkt des Diphenylglyoxims liegt bei $237^{\circ}C$. Es löst sich in starker Natronlauge und wird durch Säuren wieder ausgefällt. In Ammoniak ist es schwer löslich. Die erhaltene Auflösung giebt mit Silbernitrat einen gelblichen Niederschlag.

Im Anschluss an diese Versuche werden im hiesigen Laboratorium andere Diketone, wie Phenantrenchinon, Fural, ferner das gewöhnliche Chinon u. s. w. auf ihr Verhalten gegen Hydroxylamin geprüft. Die Reaktion tritt meist leicht ein und führt zu charakteristischen Produkten, die demnächst beschrieben werden sollen.

Zürich, im Juni 1883.

314. Ad. Müller: Ueber einige Isonitrososäuren.

(Eingegangen am 24. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Anschluss an die Untersuchung der Nitrosomalonsäure¹⁾, welche V. Meyer und ich aus Mesoxalsäure erhielten, prüfte ich noch zwei andere Ketonsäuren auf ihr Verhalten zu Hydroxylamin.

1. Lävulinsäure und Hydroxylamin.

Lävulinsäure, dargestellt nach der Methode von Conrad, wurde mit Soda neutralisirt und mit der berechneten Menge alkalischer Hydroxylaminlösung versetzt. Nach ca. $1\frac{1}{2}$ tägigen Stehen bei ge-

¹⁾ Diese Berichte XVI, 608.

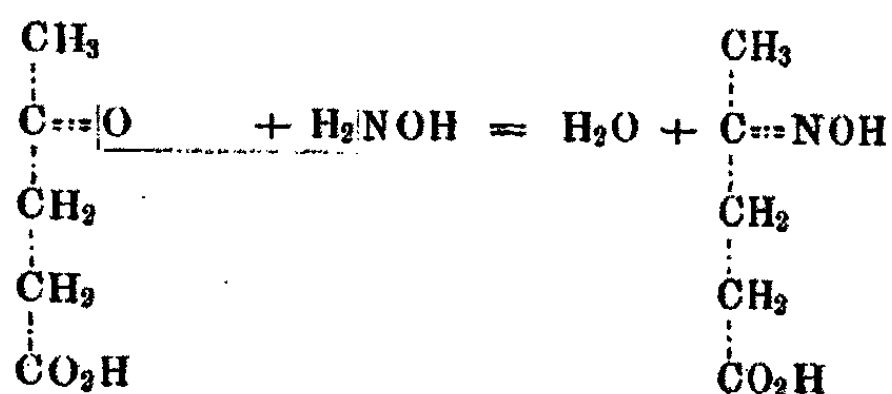
wöhnlicher Temperatur säuerte ich das Gemisch mit verdünnter Schwefelsäure an und extrahirte mit Aether, welcher nach dem Verdunsten einen prachtvoll krystallisirten Rückstand ergab. Dieser, zwischen Filtrirpapier etwas abgepresst und dann aus Aether einmal umkrystallisirt, wurde sofort rein weiss erhalten.

Die Analyse ergab:

	Berechnet für $C_5H_9O_3N$	Gefunden
C	45.80	45.89 pCt.
H	6.87	7.53 „
N	10.68	10.48 „

Dieser Körper ist eine gut charakterisirte Säure, er schmilzt bei 95–96°, ist sehr leicht löslich in Wasser, etwas weniger in Aether und Alkohol.

Die Bildung dieser Säure erfolgt nach der Gleichung:



Die Säure wurde zufolge der Stellung der Isonitrosogruppe » γ -Isonitrosovaleriansäure« genannt.

Salze der γ -Isonitrosovaleriansäure.

Das Baryumsalz erhielt ich, indem ich die Säure in wässriger Lösung auf überschüssiges Baryumcarbonat einwirken liess, die Flüssigkeit dann durch Filtration trennte und eindunstete. Es resultirte ein weisses krystallinisches Salz.

Eine Baryumbestimmung des lufttrockenen Salzes ergab:

	Berechnet	Gefunden	
	für $(C_5H_8O_3N)_2Ba + 2H_2O$	I.	II.
Ba	31.63	31.31	31.67 pCt.

Die direkte Bestimmung des Krystallwassergehaltes war nicht möglich, da schon bei Anwendung gelinder Wärme Zersetzung eintrat.

Das Silbersalz wurde erhalten durch Neutralisation der Säure mit Ammoniak und Fällung mit Silbernitrat. Es ist ein weisses, sich am Lichte, namentlich in feuchtem Zustande, schwärzendes Salz.

Die Analyse ergab:

	Bor. f. $C_5H_8O_3NAg$	Gefunden	
		I.	II.
Ag	45.37	45.11	45.27 pCt.

Aether der γ -Isonitrosovaleriansäure.

Der Aethyläther wurde erhalten durch Einwirkung von Aethyljodid auf das Silbersalz der Säure bei Wasserbadtemperatur. Nachdem die Einwirkung mehrere Stunden gedauert, wurde das überschüssige Aethyljodid abdestillirt und der Rückstand mit Aether extrahirt. Etwas freie Säure, die sich nebenbei gebildet hatte und mit in den Aether übergegangen war, wurde mit Natron weggenommen, worauf nach dem Abdunsten des Aethers ein in Wasser unlösliches Oel von angenehm esterartigem Geruche zurückblieb. Dieser Aether ist nicht ohne Zersetzung destillirbar.

Die Analyse ergab:

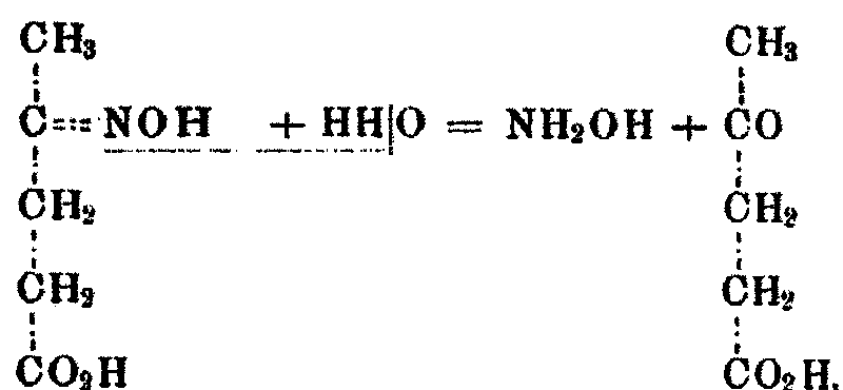
	Berechnet für $C_5H_9NO_3 \cdot C_2H_5$	Gefunden
N	8.80	8.44 pCt.

Versuche zur Reduktion der p -Isonitrosovaleriansäure.

Ein Reduktionsversuch mit Zinn und Salzsäure ergab als Endprodukt Lävulinsäure.

Ein zweiter, mit Natriumamalgam ausgeführt, liess die Säure völlig intakt. Die Säure verhält sich sonach in dieser Hinsicht ganz verschieden von der α -Isonitrosopropionsäure, die in analoger Art aus Brenztraubensäure entsteht.

γ -Isonitrosovaleriansäure, mit Chlorwasserstoffsäure gekocht, spaltet Hydroxylamin ab und dürfte die Bildung von Lävulinsäure bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure wohl lediglich darin ihren Grund haben.



Phenylglyoxylsäure und Hydroxylamin.

Die Darstellung der Phenylglyoxylsäure geschah ganz nach den Angaben von Claisen¹⁾.

Einige Gramme dieser Säure wurden mit Hydroxylamin genau in der Weise, wie oben beschrieben, zusammengebracht. Nach circa zweitägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wurde angesäuert und mit Aether extrahirt. Nach dem Abdunsten des Aethers hinter-

¹⁾ Diese Berichte X, 845.

blieb ein dickes, schwach gelblich gefärbtes Oel, das rasch zu einer weissen, mikrokrySTALLINISCHEN Masse erstarrte. Dieselbe wurde abgepresst und einmal aus Aether umkrySTALLISIRT.

Die Analyse ergab:

	Berechnet für $C_6H_5-C(=NOH)-CO_2H$	Gefunden
C	58.18	58.01 pCt.
H	4.24	4.84 »
N	8.48	8.45 »

Der Körper möge als »Isonitrosophenyllessigsäure« bezeichnet werden. Er schmilzt bei $127-128^\circ$, ist in Aether, Alkohol und Wasser ziemlich leicht löslich und besitzt einen schwach aromatischen Geruch.

Die Isonitrosophenyllessigsäure spaltet beim Erhitzen mit Salzsäure ebenfalls Hydroxylamin ab.

Salze der Isonitrosophenyllessigsäure.

Unter den von mir dargestellten Salzen zeichnet sich namentlich dasjenige des Baryums durch seine hübsche KrySTALLISATION aus. Es wurde erhalten durch Einwirkung der freien Säure auf überschüssiges Baryumcarbonat. Es musste jedoch die Säure in ziemlich verdünnter wässriger, beinahe kochender Lösung angewendet werden, da sich das Baryumsalz in Wasser sehr schwer löst. Nachdem die so gesättigte Lösung abfiltrirt und erkaltet war, schied sich das Salz in prächtigen, seideglänzenden Nadelchen aus.

Die Analyse ergab:

	Berechnet f. $(C_6H_5-C(=NOH)-CO_2)_2Ba + 1\frac{1}{2}H_2O$	Gefunden	
		I.	II.
Ba	27.84	27.79	27.78 pCt.

Eine direkte Bestimmung des KrySTALLWASSERS gelang auch hier nicht, wegen eintretender Zersetzung des Salzes bei gelinder Wärme. Diese Erscheinung zeigt sich auch bei der Isonitrosopropionsäure, und scheint den Salzen der meisten Isonitrososäuren eigenthümlich zu sein.

Das Kalisalz wurde erhalten durch Einwirkung überschüssiger Säure auf Kaliumcarbonat. Der Ueberschuss der Säure wurde dann nach der Sättigung mit Aether weggenommen. Das eingedunstete Filtrat lieferte ein hübsches, krySTALLINISCHES, in Wasser sehr leicht lösliches Salz.

	Berechnet f. $C_6H_5-C(=NOH)-CO_2K + H_2O$	Gefunden	
		I.	II.
K	17.64	17.39	17.45 pCt.

Aus dem gleichen Grunde wie oben gelingt eine direkte KrySTALLWASSERBESTIMMUNG nicht.

Das Silbersalz erhielt ich auf die nämliche Weise, wie das der γ -Isonitrosovaleriansäure.

Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
f. $C_6H_5 \cdot \text{C} \cdot \text{NOH} \cdot \text{CO}_2\text{Ag}$		
Ag	39.70	39.36 pCt.

Bei der

Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Isonitroso-phenyllessigsäure

entsteht neben etwas Ammoniak und Benzoësäure (welche letztere in kleiner Menge auch aus Phenylglyoxylsäure und Salzsäure gebildet wird) als Hauptprodukt Phenylamidoessigsäure,



welche in Schmelzpunkt (255—256°) und allen anderen Eigenschaften völlig mit der von Stöckenius und von Tiemann beschriebenen Säure übereinstimmt. Ihre Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
N	9.27	9.46 pCt.

Die Säure, und, soweit bekannt, alle α -Isonitrososäuren lassen sich also glatt zu Amidosäuren reduciren, total abweichend vom Verhalten der oben beschriebenen γ -Säure.

Benzoyleyanid und Hydroxylamin geben reine Dibenzhydroxamsäure vom Schmelzpunkt 153° und Stickstoffgehalt:

	Berechnet	Gefunden
N	5.80	5.89 pCt.

Benzoyleyanid reagirt also genau wie Benzoylchlorid.

Nachtrag zu der Abhandlung »Ueber die Constitution der Nitrosomalonsäure«¹⁾.

Hr. Prof. V. Meyer und ich erhielten kürzlich (l. c.) aus Mesoxalsäure und Hydroxylamin eine Isonitrososäure, die sich mit der von Baeyer dargestellten Nitrosomalonsäure vollständig identisch erwies, mit der einzigen Ausnahme, dass sie beim Erhitzen auf dem Platinbleche nicht mit Knall explodirte. Hr. Prof. Baeyer hatte nun die Güte, auf eine Bitte hin eine Probe seines nitrosomalonsauren Kaliums an Hrn. Prof. V. Meyer zu übersenden.

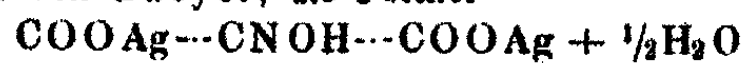
Die Säure wurde daraus isolirt und zeigte sich auch in dem letzten Punkte als vollständig identisch mit unserer Säure. Auf dem Platinbleche erhitzt, verpufft sie, wie die von uns erhaltene, mit

¹⁾ Diese Berichte XVI, 608.

zischendem Geräusche, aber ohne Knall, und sie schmilzt und zersetzt sich bei ca. 125--126°.

Die Nitrosomalonsäuren, welche Baeyer, Conrad, sowie V. Meyer und ich erhielten, sind also in jeder Hinsicht identisch.

Das Silbersalz der aus Mesoxalsäure erhaltenen Säure hat, wie das der Säure von Baeyer, die Formel



und giebt das Krystallwasser bei 110° nicht ab. Beim Erhitzen explodirt es heftig.

Die Analyse dieses Salzes ergab:

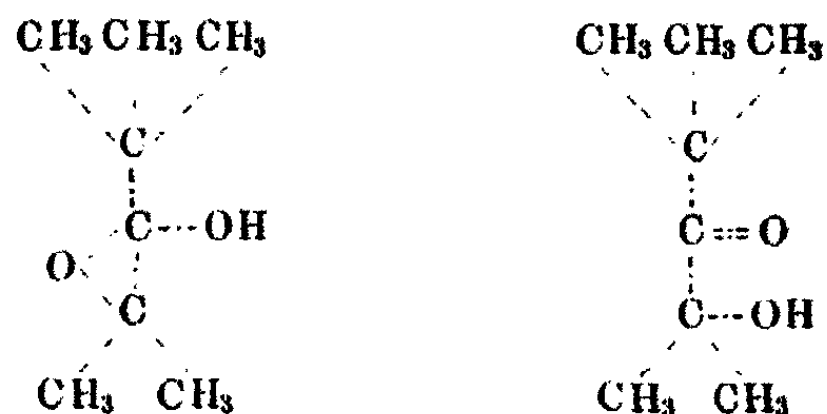
	Berechnet	Gefunden
Ag	60.67	60.75 pCt.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

315. Victor Meyer und Ernst Nägeli: Ueber das Oxooctenol.

(Eingegangen am 24. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor Kurzem wies der Eine von uns¹⁾ darauf hin, dass die Frage nach der Constitution des von Butlerow entdeckten Oxooctenols, $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$, sich durch Behandlung dieses Körpers mit Hydroxylamin werde entscheiden lassen. Butlerow gelangte bekanntlich zu dem Resultate, dass das Oxooctenol die eine der beiden folgenden Formeln haben müsse:



Die zweite dieser Formeln lässt erwarten, dass der Körper mit Hydroxylamin eine Isonitrosoverbindung bilden werde, während er, wenn ihm die erste zukommt, von diesem Agens gar nicht angegriffen werden wird.

Herr Butlerow hat nun vor einiger Zeit die Güte gehabt, eine Probe jener interessanten Substanz zu senden, mit dem Ersuchen,

¹⁾ V. Meyer, diese Berichte XVI, 169.

dieselbe in der angedeuteten Richtung zu prüfen. Das erhaltene Präparat bildet eine blendend weisse, durchscheinende Krystallmasse von intensiv kampherartigem, aber mehr scharfem Geruche. Das Oxoctenol schmilzt bei 49.5° C. und siedet bei $178-178.5^{\circ}$ C.

Bei der Aehnlichkeit, welche dieser Körper äusserlich mit dem Campher zeigt, und bei der Leichtigkeit, mit welcher Campher und Hydroxylamin zu Camphoroxim zusammentreten, waren wir zu der Vermuthung geneigt, dass auch das Oxoctenol in ähnlicher Weise auf die Base reagiren werde. Dies ist indessen nicht der Fall. Weder in der Kälte noch in mässiger Wärme fand, selbst nach achttägiger Behandlung des Oxoctenols mit einem grossen Ueberschusse von Hydroxylamin, irgend welche Einwirkung statt. Das Oxoctenol blieb stickstofffrei und wurde mit allen seinen charakteristischen Eigenschaften wiedergewonnen. Ebensowenig wurde es von salzsaurem Hydroxylamin angegriffen. Bedenkt man nun, dass die normalen Ketone der fetten und aromatischen Reihe, dass ferner das Mesityloxid, Phoron, Allylaceton, Suberon, der Kampher, durch Hydroxylamin glatt in Verbindungen mit der Gruppe $C \equiv N \text{---} OH$ verwandelt werden, so darf man wohl den Schluss ziehen, dass das Oxoctenol keine Carboxylgruppe enthält, und dass also von den zwei obigen, nach Herrn Butlerow möglichen Formeln, die erste als die richtige anzusehen ist.

Gegen diesen Schluss liesse sich nun einwenden, dass bisher noch unerwiesen, ob auch solche Ketone, die zugleich Hydroxylgruppen enthalten, in normaler Weise mit Hydroxylamin reagiren. Diesen Einwand beseitigt die folgende Beobachtung über die

Einwirkung von Hydroxylamin auf Benzoylcarbinol,
welche wir aus dem angeführten Grunde studirt haben.

Das zu unsern Versuchen angewandte Benzoylcarbinol von der Formel $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2OH$ wurde nach der von Hunnius¹⁾ angegebenen Methode dargestellt, und besass die von diesem Forscher angeführten Eigenschaften. Das Benzoylcarbinol, in Alkohol gelöst, und in der üblichen Weise mit überschüssigem Hydroxylaminsalz und Soda bis zur alkalischen Reaktion versetzt, wurde einen Tag lang am Rückflusskühler gelinde erwärmt; hierauf ward der Alkohol verdampft und die Lösung mit Aether extrahirt; nach dem Verdunsten desselben hinterblieben feine, glänzende strahlenförmig angeordnete Nadeln, die sich als stickstoffhaltig erwiesen.

Nach einmaligem Umkrystallisiren ergaben dieselben bei der Analyse:

¹⁾ Diese Berichte X, 2010.

Ber. für C_8H_8ONOH	Gefunden
C 63.57	63.97 pCt.
H 5.96	6.57 »
N 9.26	9.56 »

Der Isonitrosophenyläthylalkohol,
 $C_6H_5-C(NO H)-CH_2OH$,

wie wir den Körper nennen wollen, ist unlöslich in Ligroin, dagegen leicht löslich in Aether, Alkohol, Wasser und in heissem Benzol; aus letzterem krystallisirt er in glänzenden Blättchen, die gegen 70° schmelzen. Beim Erwärmen löst er sich in Säuren, wobei Hydroxylamin abgespalten wird. Auf Wasser rotirt er ähnlich wie Campher.

Die Bildung eines Isonitrosokörpers beim Behandeln von Benzoylcarbinol mit Hydroxylamin zeigt, dass die Base auch auf solche Ketone einwirkt, die eine Hydroxylgruppe enthalten, und die obige Schlussfolgerung bezüglich der Constitution des Oxoetenols darf also wohl als einwurfsfrei angesehen werden.

Zürich, Juni 1883.

316. Victor Meyer: Ueber das Toluol aus Steinkohlentheer.

(Eingegangen am 24. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Anschliessend an meine, im letzten Hefte dieser Berichte publicirte Abhandlung über den Begleiter des Benzols im Steinkohlentheer erlaube ich mir, heut die folgenden Beobachtungen über das Toluol des Theers mitzutheilen:

Im Jahre 1875 beschrieb Laubenheimer¹⁾ seine bekannte Reaktion des Phenanthrenchinons: Zu einer verdünnten Eisessiglösung von Phenanthrenchinon fügt man einige Tropfen Toluol, tröpfelt unter Abkühlung concentrirte Schwefelsäure hinzu und versetzt nach einigen Minuten mit Wasser. Es scheidet sich ein Farbstoff aus, der beim Schütteln mit Aether in diesen mit prächtig violettrother Farbe übergeht.

Diese Reaktion, welche das beste, sorgfältigst rectificirte Theertoluol in ausgezeichneter Weise zeigt, kommt indessen dem reinen Toluol selbst nicht zu. Man braucht nämlich das Toluol nur eine Zeit lang mit concentrirter Schwefelsäure gut durchzuschütteln, um es völlig inaktiv zu machen, d. h. es so zu verändern, dass es die Laubenheimer'sche Reaktion nicht mehr giebt.

Gerade wie man das Theerbenzol durch Schwefelsäure von Thiophen befreien kann, so wird offenbar auch dem Theertoluol

¹⁾ Diese Berichte VIII, 224.

durch Schwefelsäure eine dem Thiophen analog wirkende Beimengung entzogen, welche ich versuchen will, nach der zur Isolirung des Thiophens angewandten Methode rein darzustellen.

Das reinste Theertoluol enthält in der That, wie nach dem Mitgetheilten zu erwarten war, etwas Schwefel. Schüttelt man es aber mit concentrirter Schwefelsäure, wäscht es dann mit Wasser und Alkalien und destillirt es, so ist es schwefelfrei.

Es scheint somit im Theer neben den aromatischen Kohlenwasserstoffen eine bisher übersehene Reihe von Substanzen enthalten zu sein, deren erstes Glied das Thiophen ist, und deren Angehörige in ihren Eigenschaften den einzelnen Gliedern der Benzolreihe gleichen. In wie weit solche sich auch im Theer in den höher methylyrten Homologen des Benzols finden, muss erst durch Versuche ermittelt werden.

Zürich, Juni 1883.

317. K. Heumann und P. Köchlin: Beiträge zur Kenntniss des Thionylchlorids und Pyrosulfurylchlorids.

(Eingegangen am 27. Juni.)

Im Anschluss an früher mitgetheilte Untersuchungen über Reaktionen der Chloride der Schwefelsäure und Pyroschwefelsäure mögen hier zunächst noch einige Notizen über Reaktionen des Chlorids der schwefligen Säure folgen.

Das Thionylchlorid, SOCl_2 , wird durch sein Verhalten zu Alkoholen bekanntlich als ein Säurechlorid charakterisirt, denn Carius¹⁾ erhielt bei dieser Reaktion die neutralen Aether der schwefligen Säure; mit Ammoniak dagegen bildet sich nach Michaelis²⁾ nicht ein Thionylamid, SONH_2 , sondern Schwefelstickstoff, und Böttinger³⁾ erhielt bei Behandlung von Anilin mit Thionylchlorid nur salzsaures Anilin.

Durch die Resultate veranlasst, welche wir bei der Einwirkung der Chloride der Schwefelsäure auf leicht Chlor aufnehmende Körper erhalten hatten, prüften wir zunächst das Verhalten des Thionylchlorids in dieser Richtung.

Auf gepulvertes Antimon wirkt Thionylchlorid schon in der Kälte unter Bildung von Antimontrichlorid ein. Der Gleichung, $3\text{Sb}_2 + 6\text{SOCl}_2 = 4\text{SbCl}_3 + \text{Sb}_2\text{S}_3 + 3\text{SO}_2$, entsprechend, liessen

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. Bd. III, 93.

²⁾ Zeitschr. f. Chem. 1870, 460.

³⁾ Diese Berichte XI, 1407.

wir 60 g Thionylchlorid auf ebenso viel Antimon tropfen und erhitzen schliesslich zur Beendigung der Reaktion noch einige Zeit am Rückflusskühler. Als kein Schwefeldioxyd mehr entwich, wurde abdestillirt und bei nochmaliger Rectifikation 50 g (statt 75 g) reines Antimontrichlorid (Schmelzpunkt 72° , Siedepunkt 210°) erhalten. Aus dem vom Chlorantimon durch stärkeres Erhitzen befreiten Rückstände liessen sich durch Natriumhydrosulfidlösung 10 g Schwefelantimon ausziehen, während 25 g Antimon unverändert hinterblieben. Ein bedeutender Theil des Thionylchlorids hatte sich also seiner grossen Flüchtigkeit halber der Reaktion entzogen und war vom entweichenden Schwefligsäuregas durch den Kühler mitgerissen worden. Immerhin wird sich die Reaktion durch obige Gleichung wohl richtig ausdrücken lassen.

Das Verhalten des Thionylchlorids zu aromatischen Kohlenwasserstoffen hat Böttinger bereits untersucht, ohne jedoch definirbare Produkte erhalten zu können; wir bedienten uns deshalb, um die Reaktion zu einer glatter verlaufenden zu machen, nicht der Kohlenwasserstoffe selbst, sondern ihrer Quecksilberderivate.

Thionylchlorid wirkt auf Quecksilberdiphenyl beim Erwärmen sehr energisch ein, so dass bei etwas unvorsichtigem Erhitzen gleich weitgehende Zersetzung stattfindet. 9 g Quecksilberdiphenyl wurden mit etwas überschüssigem Thionylchlorid bis zum Eintritt der Reaktion vorsichtig erwärmt und schliesslich eine schwachgelbliche Masse erhalten, aus welcher sich durch Zusatz von Wasser weisse schuppige Kryställchen isoliren liessen, die nach dem Auswaschen und Trocknen den Schmelzpunkt 245° zeigten und bei langsamem Erhitzen unzersetzt sublimirt werden konnten. Ammoniak und Schwefelammonium veränderten die Krystalle nicht, welche sich somit als frei von anorganischen Quecksilberverbindungen erwiesen; beim Glühen mit Kalk destillirte jedoch Quecksilber und im Rückstand konnte Chlor nachgewiesen werden. Mit rauchender Salpetersäure behandelt lieferte die Substanz Nitrobenzol. Es war also offenbar Quecksilbermonophenylchlorid entstanden und zwar wurden 7.7 g statt 7.9 g, also fast die theoretische Menge erhalten.

Zum Zweck einer Quecksilberbestimmung wurde die Verbindung mit reinem Kalk gemengt, in einer Verbrennungsröhre geglüht und das dabei destillirende Quecksilber unter Wasser aufgefangen.

0.6377 g Substanz gaben 0.4054 g Quecksilber oder 63.5 pCt., während die Formel $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}$ 64.0 pCt. verlangt.

Neben dem Quecksilbermonophenylchlorid wurde noch eine kleine Menge eines schwefelhaltigen Oeles erhalten, das später erstarrte. Dasselbe gab mit concentrirter Schwefelsäure prachtvolle Blaufärbung, wurde indess nicht weiter untersucht.

Anders verlief die Reaktion des Thionylchlorids auf Quecksilberdinaphtyl. 10g des letzteren wurden unter Kühlung mit überschüssigem (20g) Thionylchlorid vermischt und die Masse nach Beendigung der stürmischen Reaktion mit Wasser versetzt. Es schied sich ein Oel aus, das nach wiederholtem Auswaschen mit Wasser und Aether erstarrte. Bei der Destillation ging der grösste Theil der Substanz bei 256° über und erstarrte in der Vorlage; der höher siedende Antheil bildete ein schwefelhaltiges Oel, das wegen der zu geringen Quantität nicht näher untersucht werden konnte. Jene feste Masse erwies sich nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol als chlorhaltig, aber schwefelfrei; der Schmelzpunkt 60°, sowie der erwähnte Siedepunkt zeugen dafür, dass das von Rimarenko beschriebene β -Chlornaphtalin entstanden war. Im wässerigen Auszug des Reaktionsproduktes fand sich die ganze Quecksilbermenge des angewandten Quecksilberdinaphtyls als Chlorid gelöst (5.8 g statt 5.9 g).

Auch das Verhalten des Thionylchlorids zu einigen organischen Säuren wurde geprüft.

Buttersäure (10g) reagierte mit überschüssigem Thionylchlorid sofort unter Erhitzung. Durch Destillation wurden 6g Butyrylchlorid erhalten und durch den Siedepunkt und den Schmelzpunkt des daraus dargestellten Butyrylamids (112°) identificirt.

Benzoësäure (10g) und Thionylchlorid lieferten beim Erhitzen am Rückflusskühler ausser Schwefligsäuregas und Chlorwasserstoff, welche in Strömen entwichen, 10g, also fast die theoretische Menge reinen Benzoylchlorids, welches ebenfalls durch den Siedepunkt (199°) und den Schmelzpunkt seines Amids (125°) als solches erkannt wurde.

Zimmtsäure ergab bei analoger Behandlung Cinnamylchlorid.

Paratoluolsulfosaures Natrium (15g), als Repräsentant der Salze organischer Sulfonsäuren, mit der nöthigen Menge Thionylchlorid am Rückflusskühler erhitzt, lieferte Paratoluolsulfochlorid (10g), welches sich bei Zusatz von Wasser zum Reaktionsprodukt ausschied und ebenfalls durch seinen Schmelzpunkt und denjenigen des Amids charakterisirt wurde.

Aus diesen Reaktionen ergibt sich, dass das Thionylchlorid ebenso wie die Chloride der Schwefelsäure sein Chlor abzugeben vermag und zwar sowohl indem es direkt chlorirend wirkt, als auch analog den übrigen Säurechloriden sein Chlor für die Hydroxylgruppe an Säuren austauscht. Im letzteren Fall zerfällt jedoch die vielleicht zuerst entstehende Verbindung $OS\begin{matrix} \text{Cl} \\ \vdots \\ \text{OH} \end{matrix}$, das erste Chlorid einer symmetrischen schwefligen Säure, sofort in Schwefligsäure-Anhydrid und Salzsäure.

Verhalten des Thionylchlorids bei höherer Temperatur.

Die vielfache Analogie, welche die Reaktionen des Chlorthionyls mit denjenigen der Chloride der Schwefelsäure zeigten, liess erwarten, dass auch Temperaturerhöhung das Thionylchlorid leicht zu spalten vermöge.

Zur Beantwortung dieser Frage wurde eine grössere Menge Thionylchloriddampf durch eine auf Rothgluth erhitzte Verbrennungsröhre geleitet. Die entstandenen Gase hatten zuerst einen langen Kühler mit Vorlage und dann eine mit Bleisuperoxyd gefüllte Röhre zu passiren. Als bald füllte sich der ganze Apparat mit grünem Chlorgas, welches bei seinem Austritt Jodkaliumpapier sofort tief bräunte; das Bleisuperoxyd war durch gebildetes Schwefligsäuregas in weisses Bleisulfat überführt worden und in der Vorlage hatte sich Chlorschwefel condensirt, der durch sein Verhalten zu Wasser und durch den charakteristischen Geruch als solcher erkannt wurde. Die Wärme hatte folglich ein Zerfallen des Thionylchlorids in Chlor, Schwefligsäure und S_2Cl_2 bewirkt, wohl nach der Gleichung:



Die Dampfdichte des Thionylchlorids wurde unter Anwendung trockner Luft nach der V. Meyer'schen Luftverdrängungsmethode im Wasserdampf (99°), Brombenzoldampf (154°) und im Schwefeldampf (442°) bestimmt.

I. Im Wasserdampf (99°).

0.0609 g Substanz gaben 13.6 ccm Vol.

$B = 725$ mm; $t^o = 18^\circ$; $t^w = 17^\circ$.

Gef. $D = 3.95$. Theorie für $SOCl_2 = 4.11$.

II. Im Brombenzoldampf (154°).

0.0616 g Substanz gaben 14.25 ccm Vol.

$B = 718.5$ mm; $t^o = 17.5^\circ$; $t^w = 15.5^\circ$.

Gef. $D = 3.81$.

Die Dampfdichte des Thionylchlorids ist bei diesen Temperaturen demnach als normal anzusehen.

III. Im Schwefeldampf (442°).

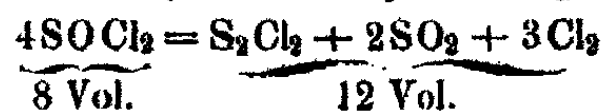
0.0577 g Substanz gaben 19.25 ccm Vol.

$B = 718.5$ mm; $t^o = 21^\circ$; $t^w = 16^\circ$.

$D = 2.65$. Berechnet für $\frac{2}{3} SOCl_2$: $D = 2.74$.

Während die Versuche I. und II. schon nach 1 Minute beendet waren, dauerte bei Versuch III. der Luftaustritt etwa 10 Minuten, was in Anbetracht des bei so hoher Temperatur äusserst rasch erfolgenden Verdampfens des Thionylchlorids (Siedep. 78°) mit Sicherheit Zer-

setzung anzeigt. In der That verlangt die in Folge direkter Beobachtung der Zersetzungsprodukte oben aufgestellte Zersetzungsgleichung, dass die Dichte der gebildeten Gase und Dämpfe $\frac{2}{3}$ der Dichte des unzersetzt gedachten Thionylchloriddampfes beträgt, denn



Das Thionylchlorid zeigt also noch bei 154° normale Dampfdichte, zerfällt aber bei der Temperatur des siedenden Schwefels (442°) glatt im Chlorschwefel, Chlor und Schwefeldioxyd, ein Verhalten, welches auch im Einklange steht mit den von Böttinger¹⁾ gelegentlich der Einwirkung des Thionylchlorids auf Anilin beobachteten Reaktionen.

Wir benutzen diese Gelegenheit zur Erwiderung der vor Kurzem erschienenen Mittheilung des Hrn. Konowalow über Pyrosulfurylchlorid.

Unsere schon im verflossenen Herbst ausgeführte Untersuchung hatte im Gegensatz zu Ogier's Behauptung, die Dampfdichte des Pyrosulfurylchlorids betrage im normalen Zustande zwischen 166° und 442° die Hälfte der theoretischen, ergeben, dass auch für das Pyrosulfurylchlorid das Avogadro'sche Gesetz seine Gültigkeit behält, da wir bei 184° und 212° weit höhere, der normalen Dichte näherkommende Zahlen erhielten, während bei der Temperatur des siedenden Schwefels (442°) eine vollkommene Spaltung jenes Körpers beobachtet wurde.

Die von Hrn. Konowalow mittlerweile publicirten Zahlen nähern sich noch mehr als die unsrigen der normalen Dampfdichte und es darf daher die eigentliche Frage, ob bei niederen Temperaturen die bei Pyrosulfurylchlorid gefundene Dampfdichte dem Avogadro'schen Gesetz widerspricht oder nicht, wohl als entschieden betrachtet werden. Dass Hr. Konowalow noch etwas höhere Zahlen erhielt als wir, ist von geringerer Bedeutung.

Seiner letzten Mittheilung zufolge ist es ihm gelungen, aus Chlorsulfonsäure (aus Schwefelsäureanhydrid und Chlorwasserstoff dargestellt) und Phosphorpentoxyd ein Pyrosulfurylchlorid zu gewinnen, welches bei abermaliger Destillation über Phosphorpentoxyd zwischen 152 und 153° destillirte und die Dampfdichte 7.1 statt 7.4 zeigte. Dieser schon früher von uns ausgeführte Versuch wurde neuerdings von Hrn. Billitz und dem Einen von uns wiederholt, aber trotzdem statt der Chlorsulfonsäure das reine, zu unseren früheren Dampfdichtebestimmungen verwendete Pyrosulfurylchlorid benutzt und 4 Mal über frischem

¹⁾ Diese Berichte XI, 1407.

Phosphorpentoxyd destillirt wurde, so gelang es nicht, den Siedepunkt des Produkts über 147° zu treiben (Goessler'sches Normalthermometer; Barometerstand 710 mm), während Hr. Konowalow den Siedepunkt seines Pyrosulfurylchlorids zu 153° (corrigirt?) angab.

Der Siedepunkt stieg jedoch sofort, als etwas asbestartiges sog. Schwefelsäureanhydrid (welches nach Weber stets wasserhaltig ist) zugefügt wurde. Anfangs ging bei niederen Siedetemperaturen unverändertes Anhydrid, sowie ein Gemisch desselben mit Pyrosulfurylchlorid über, aber ein nicht unbedeutender Antheil der Flüssigkeit destillirte erst über 150° . Da das angewandte Schwefelsäureanhydrid sicher eine Spur Wasser- resp. Schwefelsäure enthielt, so mag wohl letztere die Ursache des erhöhten Siedepunktes gewesen sein.

Dass ein Pyrosulfurylchlorid, welches eine Spur Schwefelsäure enthält, eine etwas höhere Dampfdichte zeigen muss, wie ein von dieser Verunreinigung freies Produkt, ist selbstverständlich, da Schwefelsäure bei den angewandten Temperaturen ($184\text{--}210^{\circ}$) sehr geringe Dampfspannung zeigt. Ob es andererseits Hrn. Konowalow gelungen ist, aus Schwefelsäureanhydrid und Chlorschwefel ein von Schwefelsäureanhydrid völlig freies Pyrosulfurylchlorid zu erhalten, ist auch nicht erwiesen; es scheint vielmehr nicht ganz unwahrscheinlich, dass die von jenem Chemiker angegebenen Siedepunkt $152\text{--}153^{\circ}$ besitzende Fraktion (51 g) noch einen Gehalt an Schwefelsäureanhydrid enthalten konnte, da sie nur durch 9 g eines Zwischenproduktes, wie Hr. Konowalow selbst angiebt, von der etwa zur Hälfte aus Schwefelsäureanhydridkrystallen bestehenden ersten Fraktion (50g) getrennt war.

Dass ein Pyrosulfurylchlorid, welches Schwefelsäureanhydrid enthält, bei Zutritt von feuchter Luft — und beim Füllen des Dampfdichtebestimmungsgefässes wird auch Hr. Konowalow die Berührung der Substanz mit der Luft nicht ganz vermieden haben — sofort etwas schwefelsäurehaltig wird, ist leicht erklärlich, wenn man die ausserordentliche Begierde des Schwefeltrioxyds, Wasser anzuziehen, berücksichtigt, gegen welche die geringe Neigung des selbst unter Wasser lange Zeit unzersetzt bleibenden Pyrosulfurylchlorids weit weniger zu fürchten ist.

Wir sind daher der Ansicht, dass die von uns erhaltenen, etwas niedrigeren Dampfdichtezahlen nicht, wie Hr. Konowalow meint, dadurch veranlasst sind, dass das von uns verwendete, unmittelbar zuvor über Phosphorpentoxyd destillirte und nicht der feuchten Luft ausgesetzt gewesene Pyrosulfurylchlorid eine durch Analyse nicht nachweisbare Menge an Chlorsulfonsäure enthielt, sondern dass es frei von Schwefelsäure war, welche sich spurenweise gewiss mit grösster Leichtigkeit einem mit Schwefelsäureanhydridüberschuss dargestellten Produkte beimengt und sowohl den Siedepunkt als auch die Dampfdichte desselben erhöhen wird.

Die eigentliche Frage, ob das Pyrosulfurylchlorid dem Avogadro'schen Gesetz entgegen nur die Hälfte der theoretischen Dampfdichte zeigt, ist in übereinstimmender Weise von Hrn. Konowalow und von uns im negativen Sinne entschieden worden.

Zürich, chem. techn. Laborat. des Polytechnikums.

318. H. Roemer: Reduktionen in der Anthracenreihe.

V. Amidomethylantracenbihydriir.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 25. Juni vom Verfasser.)

Wenn *m*-Amidoanthrachinon 1—1½ Stunden mit Jodwasserstoffsäure, vom specifischen Gewichte 1.7, und rothem Phosphor gekocht wird, so bildet sich, wie ich gezeigt habe¹⁾, Anthracylamin, das Anilin der Anthracenreihe und zwar in nahezu theoretischer Menge; nur wenn kürzere Zeit gekocht wird erhält man ein Nebenprodukt, welches ich noch nicht näher untersucht habe, aber welches seinen Eigenschaften nach ein Amidoanthranol ist. Viel weniger leicht wird das andere von mir dargestellte Amidoanthrachinon, die Orthoverbindung²⁾, von Jodwasserstoffsäure angegriffen, wie mir ein Vorversuch zeigte, und noch schwieriger schliesslich das Amidomethylantrachinon, worauf ich schon in Gemeinschaft mit Hrn. W. Link hinwies. Es ist damals nichts über die Constitution dieser Verbindung, sowie des entsprechenden Oxymethylantrachinons erwähnt worden, ausser dass Letzteres, seinen Eigenschaften nach, mehr dem (*o*-)Erythrooxyanthrachinon als dem (*m*-)Oxyanthrachinon ähnlich sei; es sollte vorher mit dem von A. Baeyer und Drewsen³⁾ aus Parakresol und Phtalsäureanhydrid dargestellten Erythrooxymethylantrachinon, in welchem also die Hydroxyl- und Methylgruppe die Stellung 1.4 annehmen, und mit dem es den wenigen Eigenschaften nach, die von demselben angegeben sind, Aehnlichkeit hat, verglichen werden.⁴⁾ Allein ich habe diesen Körper nur in so geringer Menge erhalten, dass an eine genaue Feststellung des Schmelzpunktes, sowie an eine Analyse gar nicht zu denken war, und auch Baeyer und Drewsen führen weder Analyse noch Schmelzpunkt an. Ich muss daher vorläufig darauf verzichten, den Platz wenigstens der Hydroxylgruppe im Oxymethylantrachinon, resp. der Amidogruppe im Amidoanthrachinon festzustellen, indessen

¹⁾ Diese Berichte XV, 223.

²⁾ Diese Berichte XV, 1786.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 212, 346.

⁴⁾ Von dem anderen noch bekannten, aus *o*-Kresol gewonnenen Oxymethylantrachinon. (CH₃:OH = 2:3). ist es total verschieden.

geht aus dem Folgenden hervor, und darauf kommt es hier hauptsächlich an, dass die Methylgruppe sich in der Orthostellung zur Ketongruppe befindet. — Das zu den Versuchen dienende Amidomethylantrachinon war aus einem Methylantrachinon dargestellt, welches den Schmelzpunkt 177—179° zeigte; dieser Schmelzpunkt stimmt nun überein mit dem des einen der beiden bekannten Methylantrachinone, nämlich mit dem von Wachendorff und Zincke¹⁾ entdeckten; das andere Methylantrachinon schmilzt nach O. Fischer bei 162—163°. Aber nicht allein durch den Schmelzpunkt, sondern auch durch ihre verschiedene Löslichkeit unterscheiden sich die beiden Isomeren und dieser Unterschied ist bestimmend; das bei 177—179° schmelzende ist äusserst leicht löslich in Eisessig und in Benzol, gerade wie dasjenige, welches zur Darstellung des Amidomethylantrachinons diente, das andere, bei 162—163° schmelzende, wird nur schwer von diesen Lösungsmitteln aufgenommen. Von diesem letzteren ist nach den Versuchen von Nietzki²⁾ zu schliessen, dass es die Methylgruppe in der Metastellung hat, indem derselbe aus dem

Methylchinizarin, $\overset{1}{\text{OH}}, \overset{2}{\text{CH}_3}, \overset{4}{\text{OH}}$, ein Methylantracen darstellte, welches in alkoholischer Lösung, mit Salpetersäure gekocht, in das bei 162—163° schmelzende Methylantrachinon übergeht. Hieraus folgt weiter, dass im Methylantrachinon von Wachendorff und Zincke sich die Methylgruppe in der Orthostellung befindet. Es scheint

demnach, dass, wenn diese der $\begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{array}$ -Gruppe am nächsten liegende Stelle, sei es durch die Methyl- oder die Amidogruppe, besetzt ist,

die Reduktion bis zur $\begin{array}{c} \text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \end{array}$ -Gruppe schwieriger erfolgt, als wenn

dies nicht der Fall ist; man kann dies aus dem Verhalten des *m*-Amidoanthrachinons im Vergleich zu dem des *o*-Amidoanthrachinons und des Amido-*o*-methylantrachinons der Jodwasserstoffsäure gegenüber folgern.

Wendet man zur Reduktion des Amido-*o*-methylantrachinons eine Jodwasserstoffsäure vom spezifischen Gewicht 1.96 an, so erhält man nach 1—2 stündigem Kochen das Amidomethylantranol, einen in Kalilauge noch löslichen Körper; kocht man länger unter ab und zu erneutem Zusatz von Jodwasserstoffsäure, so resultirt im Wesentlichen dasselbe Produkt, nur sehr wenig eines in Kalilauge unlöslichen und gleichzeitig in Salzsäure löslichen Körpers hat sich gebildet.

Um nun die Gruppe $\begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{array}$ vollständig zu reduciren, wurde

¹⁾ Diese Berichte X, 1485.

²⁾ Diese Berichte X, 2012.

im geschlossenen Rohr erhitzt und zwar 5 g Amidomethylantrachinon mit 8—10 g rothem Phosphor und 20 g Jodwasserstoffsäure, 1.96, 2 Stunden auf 150°. Es hat sich etwas Phosphorwasserstoff, ziemlich viel Jodphosphonium und das jodwasserstoffsäure Salz einer Base in Form eines hellgrauen, krystallinischen Pulvers gebildet; dasselbe wird mit wenig Wasser gewaschen, mit Ammoniak übergossen und die in Freiheit gesetzte Base durch Lösen in stark verdünnter, kochender Salzsäure, von der sie sehr leicht aufgenommen wird, von etwa noch unverbrauchtem Phosphor getrennt. Die salzsaure Lösung erstarrt beim Erkalten, und besonders auf Zusatz von concentrirter Salzsäure, zu einem Brei weisser, glänzender Nadeln; sie zeigen den constanten Schmelzpunkt 245°. Dieses Salz wird nun wiederum durch Ammoniak zersetzt und man erhält die Base jetzt in Form schwach hellgelb gefärbter, kleiner Nadeln. Zum Umkrystallisiren ist es am Besten, dieselben in überschüssigem Alkohol zu lösen, bis zum Kochen zu erwärmen und nach und nach Wasser hinzuzugeben; dabei erstarrt die Lösung zu einem Brei ganz hellgelb gefärbter, glänzender Blättchen, die den Schmelzpunkt 78—79° zeigen. Der Schmelzpunkt ändert sich nicht durch häufiges Umkrystallisiren, auch bleibt er derselbe, wenn die Base noch einmal durch das salzsaure Salz gegangen ist; er liegt auffallend niedrig im Vergleich zu dem des Ausgangsproductes, des Amidomethylantrachinons (202°), und erinnert an das Heruntergehen des Schmelzpunktes des Anthracens (213°), wenn dieses in das Bihydriir (107°) verwandelt wird.

Die Analyse der bei 60° und dann über Schwefelsäure getrockneten Substanz zeigte denn auch, dass sich ein solches Wasserstoffadditionsprodukt, das »Amidomethylantracenihydriir«, gebildet hatte.

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	$C_{14}H_8 \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{C} \end{smallmatrix} \cdot H_2$	$C_{14}H_8 \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{C} \end{smallmatrix} \cdot H_2$
C	85.85	85.88	86.12	86.95 pCt.
H	7.44	7.63	7.18	6.28 »

Analyse II wurde mit einer bei 120° getrockneten, also geschmolzenen Substanz ausgeführt, um zu sehen, ob die bei 60° getrocknete kein Wasser mehr zurückhält.

Die Eigenschaften sind folgende:

Schmelzpunkt 78—79°. Sublimirt erst bei circa 130—140° unter geringer Zersetzung.

In Wasser fast unlöslich.

In Alkohol und in Aether sehr leicht löslich mit hellgelber Farbe und schwacher Fluorescenz.

In Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Xylol ebenfalls sehr leicht löslich.

Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid grün gefärbt.

In Eisessig sehr leicht löslich.

In verdünnter Salpetersäure und Schwefelsäure farblos löslich, beim Erkalten scheiden sich die betreffenden Salze in Form weisser Nadeln aus.

In concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe löslich. Die Lösung wird nach kurzer Zeit grün, es entweicht schweflige Säure und es hat sich eine Sulfosäure gebildet.

Concentrirte Salpetersäure giebt eine zuerst grüne, dann gelbe Lösung.

Arsensäure giebt eine braunrothe Schmelze.

Die Lösung des salzsauren Salzes giebt mit Kaliumnitrit eine grüne Lösung, aus der Ammoniak einen rothen Niederschlag fällt.

In Kalilauge unlöslich. (Amidomethylantranol ist mit gelber Farbe darin löslich.)

Mit Zinkstaub und Kalilauge gekocht entsteht keine gefärbte Lösung. (Amidomethylantranol giebt eine grüne Lösung.)

Zur weiteren Bestätigung der Formel wurde noch das salzsaure Salz analysirt. Es lieferte durch Zersetzen mit Ammoniak:

	$C_{14}H_8 \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{matrix} \cdot H_2 \cdot HCl$ verlangt
84.75 pCt. Base	85.13 pCt. Base
14.88 » Salzsäure	14.87 » Salzsäure.

Acetylamidomethylantracenbihydrür.

Es wird in Form von weissen, glänzenden Nadeln erhalten, die bei 198° schmelzen. Der Schmelzpunkt liegt auffallend hoch. (Fast ohne Ausnahme schmelzen die Acetylverbindungen der Anthracenderivate niedriger, als die freien Verbindungen.) Die Krystalle sind leicht löslich in Alkohol und Aether mit schwach blauer Fluorescenz. Sie sind unlöslich in Salzsäure; eine Zerlegung tritt weder beim Kochen mit Salzsäure noch mit Kalilauge ein; es findet dies erst beim Erhitzen mit Salzsäure auf 150° statt, wobei das salzsaure Salz der Base entsteht. Dieselbe, durch Ammoniak in Freiheit gesetzt, krystallisirt aus Alkohol in stärker gelb gefärbten Blättchen, als die zur Acetylierung angewendete; auch zeigt die Lösung eine stärkere Fluorescenz, sie hat jedoch denselben Schmelzpunkt und im Uebrigen genau dieselben Eigenschaften. Es ist somit bei der Acetylierung eine Abspaltung von Wasserstoff nicht eingetreten.

Die Analyse gab folgende Werthe:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_8 \begin{matrix} \text{NHC}_2\text{H}_5\text{O} \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \cdot H_2$	Berechnet für $C_{14}H_8 \begin{matrix} \text{NHC}_2\text{H}_5\text{O} \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$
C	81.15	81.27	81.92 pCt.
H	7.21	6.77	6.02 »

Schliesslich will ich noch einige Versuche erwähnen, die angestellt wurden, um das Hydrür in die Base selbst, das Toluidin der Anthracenreihe, zu verwandeln.

Erhitzen auf 230° lässt es so gut wie unverändert; es krystallisirt dann nur in etwas dunkler gelb gefärbten Blättchen, und die Lösung in Aether fluorescirt stärker als die der nicht erhitzten Substanz. Diese gelbe Färbung verschwindet nicht beim häufigen Umkrystallisiren, noch durch Verwandeln in das salzsaure Salz, sie erinnert an die, welche dem Anthracen so hartnäckig anhaftet und die nur durch Destillation mit Kali oder Kalk verschwindet.

Eine Analyse zeigte denn auch, dass die Zusammensetzung trotz des Erhitzens dieselbe geblieben war.

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_8 \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{NH}_2 \end{matrix} \cdot H_2$
C	86.17	86.12 pCt.
H	7.50	7.18 »

Behandeln mit Chromsäure liefert einen zum grössten Theil in Salzsäure unlöslichen Körper; concentrirte Schwefelsäure wirkt, wie schon oben erwähnt, auch nicht in gewünschter Weise.

Ich will daher die Base, die als höheres Homologes des Anthracylamins Interesse verdient, auf anderem Wege zu gewinnen suchen.

Berlin, Org. Laborat. der techn. Hochschule.

319. A. Bollert: Derivate des Anthramins.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 26. Juni von Hrn. Liebermann).

Die weitere Untersuchung des Anthramins hat ergeben, dass diese Verbindung mehrere, namentlich im Vergleich zu den entsprechenden Verbindungen des Benzols und Naphtalins, bemerkenswerthe Eigenschaften zeigt. Die zuerst von Liebermann und Hagen¹⁾ bei der Bildung des Anthroläthers ($C_{14}H_9 \cdot O \cdot C_2H_5$) (erhalten durch Kochen des Anthrols mit salzsäurehaltigem Alkohol) ausgesprochene Erfahrung, dass diese Reaktion eine vom Phenol aus durch α -, dann β -Naphtol

¹⁾ Diese Berichte XV, 1427

zum Anthrol sich immer mehr, zuletzt derart steigende ist, dass dadurch in diesem Punkte das Anthrol dem vorbildlichen Phenol ganz unähnlich erscheint, diese Erfahrung, die sich auch in dem Verhalten der Phenole gegen Ammoniak ausdrückt, durch welches das prototype Phenol nur unter ganz besonderen Bedingungen, das Anthrol aber durch eine 10 procentige Ammoniaklösung schon bei 150—200° quantitativ in Anthramin überführbar ist, macht sich auch in dem Verhalten des Anthramins nach vielen Richtungen geltend.

Dianthramin, $(C_{14}H_9)_2NH$. Kocht man Anthramin mit Eisessig, so löst sich dasselbe auf, alsbald aber scheiden sich kleine glänzende Blättchen aus, die sich selbst bei Zusatz von mehr Eisessig nicht wieder lösen. Wegen ihrer geringen Löslichkeit in den gewöhnlichen Lösungsmitteln lassen sie sich nicht gut umkrystallisiren, man erhält die neue Verbindung jedoch vollkommen rein, wenn man zur Darstellung reine Materialien anwendet und den erhaltenen Niederschlag mit Alkohol auskocht, um das anhaftende Acetylanthramin sicher zu entfernen. Die Analyse ergab die Zusammensetzung $(C_{14}H_9)_2NH$.

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	91.06	91.12	—	— pCt.
H	5.15	5.37	—	— »
N	3.79	—	3.86	3.71 »

Das Dianthramin hat fast dasselbe Aussehen wie das Anthramin; die kleinen glänzenden Blättchen haben nur eine mehr grüne als gelbe Färbung. Es schmilzt noch nicht bei 320° und ist durch seine Schwerlöslichkeit ausgezeichnet. In concentrirter Schwefelsäure ist es mit schön blaugrüner Farbe löslich. Beim Erhitzen mit Amylnitrit bildet es eine rothgefärbte Nitroverbindung, die sich ebenfalls durch Schwerlöslichkeit auszeichnet. Dieselbe giebt mit Phenol und Schwefelsäure die Nitrosoreaktion. Das Diphenylamin bildet sich bekanntlich erst durch Erhitzen von Anilin und salzsaurem Anilin auf höhere Temperatur. Dagegen haben Liebermann und Jacobson gezeigt,¹⁾ dass vom β -Naphthylamin nach zwölfstündigem Kochen mit Eisessig etwa 10 pCt. in Dinaphthylamin übergeführt werden. Das Anthramin hingegen liefert schon nach halbstündigem Erhitzen mit Eisessig 50 pCt. Dianthramin.

Trimethylanthrammoniumjodid, $C_{14}H_9(CH_3)_3N \cdot J$ bildet sich sehr leicht und in überwiegender Menge, wenn man Jodmethyl im Ueberschuss auf Anthramin bei einer Temperatur von 100° mehrere Stunden einwirken lässt, wobei man zweckmässig zur Lösung des Anthramins etwas Methylalkohol hinzufügt. Die schwach gelb gefärbte, feste Masse, die sich im Rohr ausgeschieden findet, wird von der

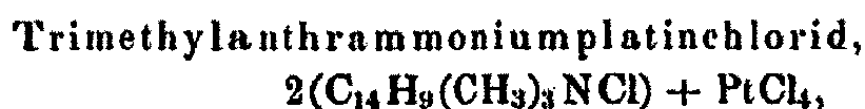
¹⁾ Liebig's Annalen Bd. 211, S. 43.

Flüssigkeit abfiltrirt und mit viel kochendem Wasser zur Lösung gebracht. Um etwa vorhandene jodwasserstoffsaure Salze des Mono- und Dimethylanthramins zu zersetzen und deren Basen abzuscheiden, fügt man zu der wässerigen Lösung etwas Ammoniak hinzu und filtrirt heiss. Beim Erkalten der Flüssigkeit scheiden sich alsdann schwach gelb gefärbte Krystalle in Form von flachen Nadeln ab, welche die neue Verbindung darstellen. Durch nochmaliges Umkrystallisiren wird dieselbe vollkommen rein erhalten. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{14}H_9(CH_3)_3NJ$.

	Berechnet	Gefunden
J	34.96	34.90 pCt.

Das Jodid löst sich nur schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser und ist in Alkohol fast unlöslich. Die stark verdünnte Lösung zeigt eine schwach blaue Fluorescenz. Die Verbindung schmilzt und zersetzt sich zugleich bei 215° (uncorr.). Sie zeigt die für die Jodide der Ammoniumbasen charakteristische Eigenschaft von Kalilauge nicht zersetzt zu werden.

Trimethylantrammionoxydhydrat, $C_{14}H_9(CH_3)_3N.OH$. Behandelt man die wässerige Lösung des Jodids mit frisch gefälltem Silberoxyd, so erhält man eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, welche stark alkalisch reagirt, auf die Haut ätzend wirkt und überhaupt alle Eigenschaften einer Ammoniumbase besitzt. Durch Neutralisiren der Base mit Säuren entstehen gut krystallisirende Salze. Im Gegensatz zu dem Jodid ist das Chlorid selbst in kaltem Wasser leicht löslich und krystallisirt daher nur aus concentrirteren Lösungen. Die kleinen, glänzenden Krystalle werden beim Trocknen trübe. Auf Zusatz von Platinchlorid zu ihrer wässerigen Lösung scheidet sich



als ein schwach gelb gefärbter, krystallinischer Niederschlag aus. Derselbe ergab bei der Analyse

	Berechnet	Gefunden
Pt	22.42	22.53 pCt.

Dimethylanthramin, $C_{14}H_9N.(CH_3)_2$.

Eine sehr bemerkenswerthe Eigenschaft zeigt die wässerige Lösung der Ammoniumbase beim Eindampfen auf dem Wasserbade. Es scheiden sich nämlich dabei schön gelb gefärbte, unlösliche Krusten ab, welche aus Dimethylanthramin bestehen, indem sich die Base nach der Gleichung



zersetzt. Zweckmäßiger und schneller geschieht diese Zersetzung dadurch, dass man die zur Trockne eingedampfte Base auf die Tem-

peratur von 120 bis 130° erhitzt. Man kocht alsdann die Masse mit Wasser aus und löst den Rückstand in siedendem Alkohol. Beim Erkalten scheiden sich aus demselben dünne Blättchen aus, die nach dem Trocknen einen schönen Goldglanz besitzen. Dieselben schmelzen ohne Zersetzung bei 155° und lösen sich ziemlich leicht in heissem Alkohol mit grüner Fluorescenz. Im Vergleich zum Anthramin löst sich diese Base viel leichter in heisser verdünnter Salzsäure. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das salzsaure Salz in farblosen, glänzenden Blättchen aus, welches ebenso wie das salzsaure Anthramin durch Wasser zersetzt wird.

Da die procentische Zusammensetzung des Dimethylanthramins von der des Anthramins nur wenig abweicht, so wurde zur Analyse das Platindoppelsalz der Base dargestellt. Dasselbe erhält man am besten, indem man eine heiss gesättigte, wässrige Lösung des salzsauren Dimethylanthramins zu einer Lösung von Platinchlorid hinzufügt und den entstandenen Niederschlag mit verdünnter Salzsäure auswäscht.

Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
Pt	22.91	23.01 pCt.

Nitrosirung des Anthramins. Fügt man zu einer alkoholischen Lösung von Anthramin Amylnitrit und erhitzt bis zum Sieden, so scheidet sich aus der roth gefärbten Flüssigkeit ein rother, krystallinischer Niederschlag aus, welcher in Alkohol nur wenig löslich ist. Derselbe wurde so lange mit Alkohol ausgewaschen, bis letzterer mit rein rother Farbe abließ und keine grüne Fluorescenz mehr zeigte. Die Analyse ergab Zahlen, welche auf die Zusammensetzung, $C_{28}H_{21}ON_3$, führten.

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	80.96	80.24	80.59	— pCt.
H	5.06	5.32	5.18	— „
N	10.12	—	—	10.20 „

Demnach würde die Bildung der Verbindung nach der Gleichung
 $2(C_{14}H_9NH_2) + C_5H_{11}NO_2 = C_{28}H_{21}ON_3 + C_5H_{11}OH$
 vor sich gehen und die Gruppierung im Molekül wahrscheinlich folgende sein:



Dieselbe Verbindung entsteht auch, wenn man eine sehr verdünnte Lösung von freier salpetriger Säure auf eine alkoholische Lösung von Anthramin in der Kälte einwirken lässt. Dieses Ver-

halten des Anthramins gegen salpetrige Säure kann oft sehr zweckmässig als Erkennungsmittel für unverändertes Anthramin benutzt werden, indem man die zu prüfende Substanz in Alkohol löst und zu der kalten Lösung verdünnte salpetrige Säure tropfenweise hinzufügt. Eine schön rothe Färbung der Flüssigkeit oder ein sich ausscheidender rother Niederschlag beweist die Gegenwart von Anthramin.

Die neue Verbindung löst sich sehr wenig in Alkohol, Aether und Eisessig, in grösserer Menge in Amylalkohol und Schwefelkohlenstoff mit schön rother Farbe. Sie schmilzt bei 250°, ohne sich zu zersetzen. Von Kalilauge und verdünnten Säuren wird sie nicht angegriffen; concentrirte Schwefelsäure erzeugt in der Kälte eine blaue Lösung, durch Zinnchlorür lässt sie sich in der Wärme leicht reduciren, wobei als Reduktionsprodukt Anthramin entsteht.



In der Absicht zum Isonitril des Anthramins zu gelangen, wurde Anthramin in alkoholischem Kali gelöst und der Wirkung von Chloroform ausgesetzt. Dabei bildete sich in der Kälte ein Produkt, welches nach Verjagung des Alkohols einen deutlichen Isonitrilgeruch besass, daneben aber noch einen eigenthümlichen anderen Geruch. Derselbe verschwand jedoch beim Umkrystallisiren aus Alkohol, wobei ein Erwärmen nicht zu vermeiden war, und es ergab sich schliesslich dieselbe Substanz, die auch erhalten wird, wenn man Chloroform in der Wärme einwirken lässt, und die wahrscheinlich das Methenyldianthraminamidin ist. Dieselbe ist in heissem Alkohol leicht löslich und scheidet sich beim Erkalten als ein braungelbes, nicht krystallisirendes Produkt aus. Dasselbe wurde wiederholt in heissem Alkohol gelöst und durch Abkühlung daraus wieder ausgeschieden. Schliesslich zeigte die Substanz keinen Geruch mehr. Die Zahlen, welche die Analyse ergab, entsprechen nicht der Zusammensetzung des Anthraisonitrils, sondern mehr der Formel des Amidins.

	Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_9 \cdot \text{NC}$	Berechnet für $\text{CH} \begin{array}{l} \nearrow \text{N} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_9 \\ \searrow \text{NH} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_9 \end{array}$	Gefunden	
			I.	II.
C	88.67	87.88	87.45	86.55 pCt.
H	4.43	5.05	5.97	5.74 »

Erwärmt man die Verbindung kurze Zeit mit stark verdünnter Schwefelsäure und destillirt dann einen Theil der Flüssigkeit ab, so lässt sich im Destillat durch Silbernitrat Ameisensäure nachweisen.

Trotz wiederholter Versuche gelang es bisher nicht, das Anthraisonitril aus der Reaktionsmasse zu isoliren.¹⁾

Formanthramin, $C_{14}H_9 \cdot NH \cdot CHO$. Diese Verbindung wurde in der Absicht dargestellt, von ihr aus vielleicht durch Wasserentziehung zum Isonitril zu gelangen. Erhitzt man Anthramin mit einem Ueberschuss von concentrirter Ameisensäure (spec. Gew. 1.22) auf 100° , so löst sich zunächst das Anthramin auf und es scheidet sich alsbald ein gelber, krystallinischer Niederschlag aus, der die Formylverbindung des Anthramins darstellt. Derselbe ist selbst in heissem Alkohol schwer löslich und wird am besten dadurch rein erhalten, dass man ihn mit Alkohol auskocht. Nach dem Trocknen zeigt er undeutliche Krystalle von gelbgrüner Färbung. Die Zahlen der Analyse entsprechen der Zusammensetzung $C_{14}H_9 \cdot NH \cdot CHO$.

	Berechnet	Gefunden
C	81.45	81.60 pCt.
H	4.98	5.07 „

Die Verbindung schmilzt bei 242° und wird ebenso wie das Acetantramin von Kalilauge sehr schwer angegriffen. Die alkoholische Lösung fluorescirt blau. Bei längerem Erhitzen über seinen Schmelzpunkt auf 250° gelang es nicht das Anthraisonitril darzustellen.

Berlin. Org. Laboratorium der technischen Hochschule.

¹⁾ Wegen der Schwierigkeit das Isonitril des Anthramins zu erhalten, habe ich die bisher nicht bekannten Isonitrile des α - und β -Naphtylamins darstellen lassen. Auch diese bilden sich viel weniger glatt als das Phenylisonitril. Nach Beendigung der Reaktion des Naphtylamins auf Chloroform und alkoholisches Kali wird das Chloroform und der Alkohol verjagt, die trockene Salzmasse mit Aether extrahirt und dieser mit etwas sehr verdünnter Salzsäure geschüttelt, um unverändertes Naphtylamin fortzunehmen. Von Salzsäure wird die ätherische Lösung durch etwas Kali befreit. Das beim Verdunsten derselben hinterbleibende harzige Produkt, das keinen sehr starken, aber desto haftenderen Isonitrilgeruch besitzt, wird in wenig Benzol aufgenommen, durch Zusatz von Ligroin von ausfallenden Verunreinigungen getrennt und die Lösung verdunstet. Nach mehrfach wiederholter Reinigung dieser Art wird die Substanz in Alkohol gelöst und mit Wasser ausgefällt. Das α -Naphtoisonitril ist fast amorph, die β -Verbindung krystallisirt in Nadelchen, die schliesslich den Schmelzpunkt 54° zeigen. Gefunden für β -Naphtoisonitril 86.3 pCt. Kohlenstoff, 4.8 pCt. Wasserstoff und 8.9 pCt. Stickstoff, berechnet 86.3 pCt. Kohlenstoff, 4.6 pCt. Wasserstoff und 9.1 pCt. Stickstoff. Die Verbindungen sind in Alkohol, Aether, Benzol leicht löslich; die Ausbeute ist mangelhaft.

Liebermann.

320. C. Liebermann und A. Hagen: Ueber die Einwirkung von Schwefelsäure auf Di- und Triallylamin.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Die von dem Einen von uns und Paal¹⁾ begonnene Untersuchung über die Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf die alkylirten Allylamine haben wir an dem Di- und Triallylamin fortgesetzt.

Diese Verbindungen wurden in ziemlich beträchtlichem Maassstabe nach dem a. a. O. angegebenen Verfahren durch Einwirkung von Chlorallyl auf Allylamin dargestellt, nur ist es bei der Allylirung nöthig, schliesslich längere Zeit (8—10 Stunden) im Wasserbade zu erhitzen. Auch so gelangt man nicht zur völligen Umwandlung des Allylamins und findet auch nach sehr langer Zeit neben unverändertem Chlorallyl immer noch etwas Allylamin dem Di- und Triallylamin beigemischt.

Das Triallylamin lässt sich sehr leicht rein gewinnen und zeigt, wie bereits bekannt, den constanten Siedepunkt 150°. (Thermometer fast ganz im Dampf.)

Das Diallylamin besitzt den von Ladenburg angegebenen Siedepunkt 111—112°, ist aber durch fraktionirte Destillation schwerer zu reinigen als das Triallylamin.

Auch hier schieden sich, wie in den analogen Versuchen des Einen von uns und Paal, während des Fraktionirens der vorher mit festem Kali getrockneten Basen hübsche silberglänzende Blättchen aus.

Diesmal gelang es uns, da wir von grösseren Mengen — ca. 700 g Allylamin — ausgegangen waren, dieselben zur Analyse zu bringen. Hierbei erwiesen sie sich als die salzsauren Salze des Di- und Triallylamins, was auch durch die Darstellung und Analyse ihrer Platindoppelsalze sowie durch Wiedergewinnung der Basen aus den salzsauren Salzen bestätigt wurde.

Dies Resultat musste darum überraschen, weil die Basen vorher lange mit Kali in Berührung gewesen waren. Es erklärt sich indessen wohl so, dass, trotzdem die Salzlösungen vor dem Freimachen der Basen stark abgedampft worden waren, immer noch etwas Chlorallyl anhaftete, das dann beim Freimachen der Basen in diese überging und bei der Fraktionirtemperatur auf dieselben zu reagiren anfing. Dadurch erklären sich auch die minimalen Mengen, welche wir stets von diesen und den analogen Verbindungen erhalten hatten.

Die Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf Di- und Triallylamin vollzieht sich ähnlich wie bei den früher in dieser Hinsicht geschilderten anderen Alkylallylaminen. Wir haben ganz bestimmte Anzeichen dafür, dass sich auch hier in erster Linie Oxypropylallylamin, resp. Oxypropyldiallylamin bildet. Diese bleiben

¹⁾ Diese Berichte XVI, 523.

aber nicht so unverändert, wie bei den früher beschriebenen fettalkylieren Allylaminen, sondern erleiden zum Theil bereits in der Schwefelsäure die gewünschte Wasserabspaltung.

Leider entsteht hierbei sowohl aus Diallylamin wie aus Triallylamin gleichzeitig eine ganze Reihe von Basen, die namentlich dadurch complicirt wird, dass die Schwefelsäure zum Theil auch Allyl abspaltet.

Hiervon haben wir uns dadurch überzeugt, dass wir aus den Produkten, die aus ganz reinem Triallylamin mit concentrirter Schwefelsäure entstanden waren, wieder etwas Allylamin isoliren konnten. Daher erhält man auch je nach der Dauer und Temperatur der Reaction verschiedene Produkte.

Sowohl die Basen, welche man aus Di-, wie diejenigen, welche man aus Triallylamin erhält, siedend über ein Temperaturintervall von 80—300°, indessen liegt nach mehrfachem Fraktioniren der Siedepunkt der Hauptmenge für das Produkt aus Diallylamin bei 130—170°, für das aus Triallylamin bei 170—200°.

Durchschnittsanalysen dieser und der höher siedenden Fraktionen zeigten, dass sie keine Oxybasen mehr sind, wofür sie viel zu wenig Sauerstoff besitzen.

Die erwähnten Hauptfraktionen der Basen besitzen einen penetranten, koniinartigen Geruch, so dass unsere frühere Vermuthung, wonach sie Pyridin- (resp. Piperidin-) Abkömmlinge sein sollten, bedeutend an Wahrscheinlichkeit gewinnt.

Ein ganz reines Produkt konnten wir aus ihnen bisher nicht erhalten. So oft wir auch hofften, endlich zu einem solchen gelangt zu sein, zeigte doch der immer wieder inconstante Siedepunkt, dass dies noch nicht der Fall sei; und unser ursprünglich reichliches Material zersplitterte sich dabei in immer kleinere Fraktionen.

Auch andere Trennungsmethoden führten bisher nicht zu einheitlichen Verbindungen.

Doch gelang es uns nachzuweisen, dass sich in unserer Reaction auch pyrrolartige Körper bilden. In verdünnter Schwefelsäure lösen sich die Basen beim Erhitzen mit rother Farbe auf, und in den hierbei entweichenden Dämpfen färbt sich ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspahn intensiv roth.

Die Bildung von Pyrrolabkömmlingen bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Di- und Triallylamin wird leicht verständlich, wenn man eine ähnliche Betrachtung zu Grunde legt, wie die, welche der Eine von uns und Paul für die vermuthete Bildung des Pyridinrings a. a. O. gegeben haben.

Mit dieser kurzen Mittheilung wünschen wir uns das Recht des Weiterarbeitens in dieser Richtung zu wahren.

Berlin, Organ. Laborat. d. technischen Hochschule.

321. A. Pinner: Ueber die Umwandlung der Nitrile
in Imide.

[Zweite Mittheilung.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 11. Juni vom Verfasser.)

Vor Kurzem¹⁾ habe ich der Gesellschaft mitzuthellen mir erlaubt, dass es mir in Fortsetzung der in Gemeinschaft mit Hrn. Klein früher studirten Reaktion zwischen Nitrilen, Alkoholen und Salzsäure gelungen ist, unter gewissen Vorsichtsmaassregeln von der Blausäure selbst, vom Nitril der Ameisensäure ausgehend, die salzsauren Form-

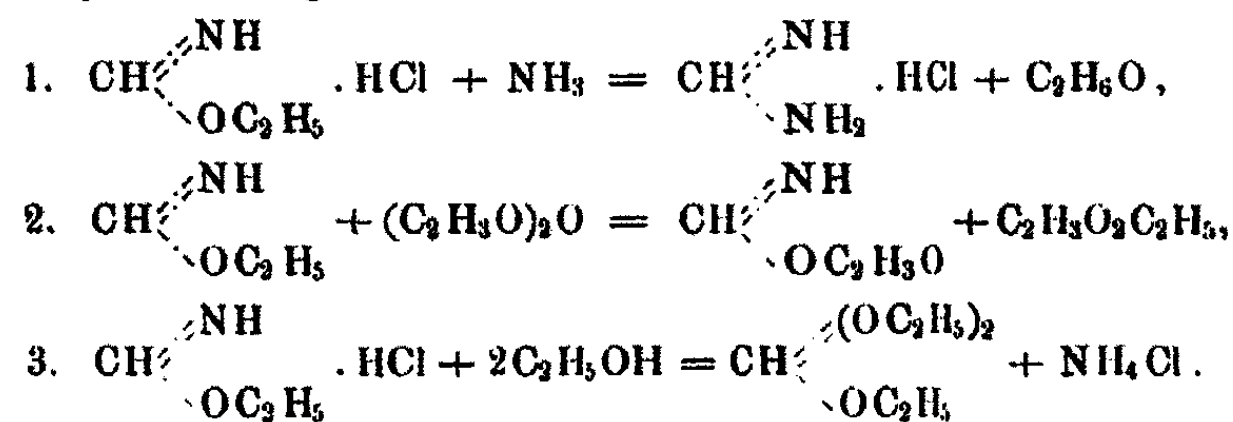
imidoäther, $\text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{NH} \\ \diagdown \text{OR} \end{array} \cdot \text{HCl}$, darzustellen, und dass diese Formimido-

äther die aus anderen Nitrilen bereiteten Imidoäther an Reaktionsfähigkeit weit übertreffen. Ich habe seitdem ausser dem Salz des Form-

imidoäthyläthers, $\text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{NH} \\ \diagdown \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array} \cdot \text{HCl}$, noch die Salze des Methyl-,

Propyl-, Isobutyl-, Amyl- und Benzyläthers mit Hilfe der verschiedenen Alkohole dargestellt und zum Theil weiter untersucht.

Die Formimidoäther können nach zwei verschiedenen Richtungen reagiren, entweder vertauschen sie das Alkoholradikal, OR, gegen andere Radikale aus, oder sie lassen die Imidgruppe, NH, anderweitig ersetzen. So wirken Basen, z. B. Ammoniak und primäre oder secundäre Amine, in der Weise ein, dass an die Stelle von OR die Gruppe NH_2 oder NHR oder NR_2 tritt, Säureanhydride bewirken den Austausch des Alkyls gegen Säureradikal, während Alkohole wiederum die Imidogruppe durch Oxalkyle verdrängen lassen, so dass hauptsächlich folgende drei Reaktionen auszuführen sind:



Durch die Einwirkung von Basen entstehen demnach Formamidine, durch die der Säureanhydride nicht basische Imidosäureanhydride, endlich durch die der Alkohole die Aether der Orthoameisensäure. Die meisten dieser Reaktionen lassen sich mit gleicher Leichtigkeit

¹⁾ Pinner, diese Berichte XVI, 352.

mit dem Acetimidoäther, Propionimidoäther u. s. w. u. s. w. ausführen, jedoch treten hierbei zuweilen Unregelmässigkeiten ein, deren Ursachen noch nicht haben erforscht werden können.

Was die Darstellung der Formimidoäther betrifft, so sind in der citirten ersten Mittheilung die nöthigen Vorsichtsmaassregeln angegeben. Es handelt sich darum, bei möglichst niedriger Temperatur gut getrocknetes Salzsäuregas in ein mit wasserfreiem Aether verdünntes Gemisch von gleichen Molekülen absoluter Blausäure und Alkohol unter stetem Schütteln einzuleiten, und sobald die Flüssigkeit mit dem Gase gesättigt ist, noch eine Zeit lang das Schütteln fortzusetzen, damit durch die nun beginnende Krystallausscheidung keine locale Erwärmung im Innern des Kolbens eintreten kann. Diese letzte Vorsichtsmaassregel ist unumgänglich bei der Darstellung des Formimido-methyl- und äthyläthers, bei den höheren Alkoholen erfolgt die Krystallausscheidung langsam genug, um das Einstellen des Kolbens in Eiswasser als hinreichend erscheinen zu lassen.

So wurden, hauptsächlich um daraus Orthoameisensäureäther zu gewinnen, dargestellt:

1. Formimido methylätherchlorhydrat, $\text{CH} \begin{matrix} \text{NH} \\ \text{OCH}_3 \end{matrix} \cdot \text{HCl}$, kurze, dicke, glänzende Prismen.

2. Formimido äthylätherchlorhydrat, $\text{CH} \begin{matrix} \text{NH} \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{matrix} \cdot \text{HCl}$, meist lange, glasglänzende, durchsichtige Prismen.

3. Formimido propylätherchlorhydrat, zunächst als Oel sich abscheidend, bei niedriger Temperatur jedoch krystallisirend und ziemlich leicht in Aether löslich.

4. Formimido isobutylätherchlorhydrat, ebenfalls ziemlich löslich in Aether und sich daraus erst nach längerer Zeit beim Abkühlen in glänzenden Blättchen ausscheidend.

5. Formimido amylätherchlorhydrat, weniger leicht in Aether lösliche Blättchen.

6. Formimido benzylätherchlorhydrat, fettglänzende, kaum in Aether lösliche Blättchen.

Einwirkung von Alkoholen auf Formimidoäther.

Lässt man das salzsaure Salz eines Formimidoäthers mit einem Ueberschuss von irgend einem Alkohol zusammenstehen, so löst sich das Salz zunächst mehr oder weniger in dem Alkohol auf, bald aber beobachtet man die Abscheidung von Salmiakkrystallen und die Flüssigkeit nimmt den Geruch von zusammengesetzten Aethern an. Hierbei

entsteht, wie schon in der vorhergehenden Mittheilung berichtet worden ist, der betreffende Orthoameisensäureäther. Allein die Reaktion verläuft nur dann glatt und liefert fast theoretische Ausbeuten an Orthoameisensäureäthern, wenn das Salz des Formimidoäthers völlig frei von überschüssiger Salzsäure zur Verwendung kommt, wenn jedoch der Imidoäther noch überschüssige Salzsäure enthält, so scheint nur der gewöhnliche Ameisensäureäther sich zu bilden. Die Alkohole wirken um so schneller (bei gewöhnlicher Temperatur) auf die Imidoäther ein, je kleiner ihr Molekül ist. Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass das Chlorhydrat des betreffenden Formimidoäthers mit etwa 4—5 Molekülen eines Alkohols übergossen und 2 bis 8 Tage lang stehen gelassen wurden. Nur bei Methylalkohol wurde das Gefäss in kaltes Wasser gestellt, weil nach etwa einer halben Stunde beträchtliche Erwärmung eintritt, wodurch eine anderweitige Zersetzung des Imidoäthers durch die Wärme statthaben kann. Als dann wurde die Flüssigkeit vom gebildeten Salmiak abgesaugt und der fraktionirten Destillation unterworfen. Hauptsächlich habe ich mich bemüht, gemischte Orthoameisensäureäther zu erhalten, z. B. einerseits durch Einwirkung von Methylalkohol auf den Formimidoäthyläther den Orthoameisensäuredimethylmonäthyläther, andererseits durch Einwirkung von Aethylalkohol auf den Formimidomethyläther den Orthoameisensäuremonomethyldiäthyläther zu gewinnen, und ich habe in der That eine grosse Reihe solcher gemischten Aether darzustellen vermocht. Jedoch ist hierbei die Reaktion nicht mehr ganz glatt. Es finden nämlich Austauschungen der Alkyle unter einander statt und es entstehen bei der Einwirkung von z. B. Methylalkohol auf den Formimidoäthyläther nicht nur der Dimethylmonäthylorthoameisensäureäther, sondern auch der Trimethyläther, der Triäthyläther und höchst wahrscheinlich der Monomethyldiäthyläther, also vier Aether, die durch ihre Siedepunkte sich nur wenig unterscheiden, denn der Temperaturunterschied im Kochpunkt der beiden äussersten Glieder, des Trimethyläthers, $\text{CH}(\text{OCH}_3)_3$, mit dem Siedepunkt 102° und des Triäthyläthers, $\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, mit dem Siedepunkt 145° , beträgt nur 43° . Ich habe deshalb diese gemischten Orthosäureäther meist noch nicht in ganz reinem Zustande gewinnen können, schon weil die Mengen, welche ich der Fraktionirung unterwarf, bei weitem nicht genügten, um unter den erwähnten Umständen bis zur völligen Siedepunktconstanz destillirt werden zu können. Es sollen deshalb von den verschiedenen Aethern, welche dargestellt und wiederholt analysirt worden sind, hier nur einige erwähnt werden, bei denen ein Theil von nahezu constantem Siedepunkte gewonnen werden konnte.

Vom Formimidoäthyläther wurde durch Propylalkohol ein Aethergemisch erhalten, welches zum grossen Theil bei $180\text{—}185^\circ$ (hauptsächlich $183\text{—}185^\circ$) kochte und in der Analyse 60.42 pCt.

Kohlenstoff und 11.33 pCt. Wasserstoff lieferte, während der Orthoameisensäuremonäthylpropyläther, $\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$, 61.36 pCt. Kohlenstoff und 11.36 pCt. Wasserstoff enthält. Durch Einwirkung von Isobutylalkohol auf denselben Imidoäther wurde ein Aethergemisch gewonnen, von welchem der grössere Theil zwischen 205° und 210° (hauptsächlich bei 208°) siedete. Letzterer Antheil lieferte in der Analyse 63.89 pCt., 63.57 pCt., 63.58 pCt. Kohlenstoff und 11.96, 12.34, 11.95 pCt. Wasserstoff; der Orthoameisensäuremonäthylisobutyläther, $\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$, enthält 64.71 pCt. Kohlenstoff und 11.76 pCt. Wasserstoff.

Von dem aus Formimidopropyläther und Aethylalkohol entstehenden Produkt enthielt die Hauptfraktion ($165-170^\circ$) 59.41 pCt. Kohlenstoff und 11.34 pCt. Wasserstoff, der Orthoameisensäurediäthylmonopropyläther, $\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2(\text{OC}_3\text{H}_7)$, erfordert 59.26 pCt. Kohlenstoff und 11.11 pCt. Wasserstoff; derselbe Imidoäther liefert mit Isobutylalkohol als Hauptfraktion ein bei $212-214^\circ$ siedendes Oel, welches 65.62 pCt. Kohlenstoff und 11.79 pCt. Wasserstoff ergab, während der Orthoameisensäurepropyldiisobutyläther, $\text{CH}(\text{OC}_3\text{H}_7)(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$, 66.05 pCt. Kohlenstoff und 11.92 pCt. Wasserstoff verlangt.

Dagegen lieferte der Formimidomethyläther bei der Einwirkung von Isobutylalkohol als Hauptfraktion ein bei $209-216^\circ$ siedendes Oel, von welchem der bei $209-213^\circ$ übergehende Antheil 65.25 pCt. Kohlenstoff und 11.95 pCt. Wasserstoff, der bei $214-216^\circ$ übergehende Theil 66.14 pCt. Kohlenstoff und 11.92 pCt. ergab, während sich für die Verbindung $\text{CH}(\text{OCH}_3)(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$ 63.15 pCt. Kohlenstoff und 11.57 pCt. Wasserstoff, für die Verbindung $\text{CH}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$, den Orthoameisensäuretriisobutyläther, 67.24 pCt. Kohlenstoff und 12.07 pCt. Wasserstoff berechnen. Es hat sich demnach vornehmlich die letztere Verbindung gebildet. Und in der That scheinen gerade die gemischten methylirten Orthoameisensäureäther am meisten geneigt zu sein, ihr Methyl gegen andere Alkyle auszutauschen, wenigstens wurde noch bei einer derartigen (bei $234-240^\circ$ siedenden) Substanz, dem Einwirkungsprodukt von Methylalkohol auf Formimidoamyläther, mehr Kohlenstoff gefunden, als der von der Theorie erwarteten Substanz zukommt, nämlich 61.53 pCt. Kohlenstoff und 11.92 pCt. Wasserstoff, statt 59.24 pCt. Kohlenstoff und 11.11 pCt. Wasserstoff, wie es die Verbindung $\text{CH}(\text{OC}_5\text{H}_{11})(\text{OCH}_3)_2$ verlangt. Alle diese Substanzen sind ätherisch riechende, unzersetzt destillirende Oele, die nach dreimaliger Fraktionirung der Analyse unterworfen wurden.

Endlich sei noch erwähnt, dass auch der Orthoameisensäuretripropyläther, $\text{CH}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$, aus Formimidopropyläther und Propylalkohol dargestellt worden ist. Er zeigte den Siedepunkt 192

bis 196° (nach Deutsch¹⁾ 196—198°). Ebenso wurde der Triamyläther, $(\text{CH}(\text{OC}_5\text{H}_{11}))_3$, als ein unter sehr geringer Zersetzung bei 260—265° siedendes Öl (nach Deutsch bei 265—267°) erhalten. (Gefunden 69.71 pCt. Kohlenstoff und 12.85 pCt. Wasserstoff, berechnet 70.07 pCt. Kohlenstoff und 12.41 pCt. Wasserstoff.)

Vom Formimidobutyläther wurden keine Orthoameisensäureäther dargestellt, weil die Verbindung beim Stehen über Schwefelsäure und Natriumhydrat sich zu weit zersetzt hatte.

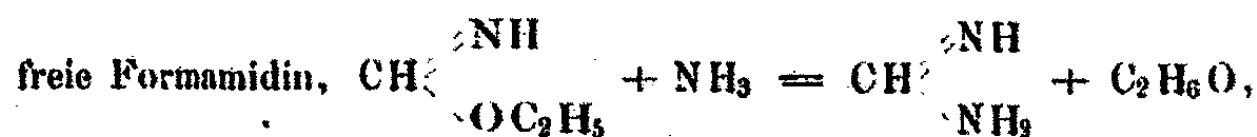
In folgender Tabelle sind die dargestellten Orthoameisensäureäther mit ihren Siedepunkten zur vorläufigen Orientierung zusammengestellt:

	Siedepunkt
$\text{CH}(\text{OCH}_3)_3$	102°
$\text{CH}(\text{OCH}_3)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$	116 — 120°
$\text{CH}(\text{OCH}_3)_2(\text{OC}_3\text{H}_7)$	150 — 155°
$\text{CH}(\text{OCH}_3)_2(\text{OC}_5\text{H}_{11})$	234 — 240°?
$\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	145°
$\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2(\text{OC}_3\text{H}_7)$	165 — 170°
$\text{CH}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$	192 — 196°
$\text{CH}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2(\text{OCH}_3)$	180 — 182°
$\text{CH}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$	185 — 187°
$\text{CH}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2(\text{OC}_5\text{H}_{11})$	222 — 230°
$\text{CH}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2\text{OC}_3\text{H}_7$	207 — 208°
$\text{CH}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2\text{OC}_2\text{H}_5$	212 — 214°
$\text{CH}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2\text{OC}_5\text{H}_{11}$	230 — 235°
$\text{CH}(\text{OC}_5\text{H}_{11})_2\text{OC}_2\text{H}_5$	253 — 255°
$\text{CH}(\text{OC}_5\text{H}_{11})_2\text{OC}_3\text{H}_7$	254 — 255°
$\text{CH}(\text{OC}_5\text{H}_{11})_3$	260 — 265°

Einwirkung von Aminbasen auf die Formimidoäther.

1. Ammoniak wirkt, wie bereits früher erwähnt worden ist, leicht auf die salzsauren Imidoäther ein. Zunächst scheidet sich beim Eintragen des Salzes in absolut alkoholisches Ammoniak Salmiak ab und es entsteht freier Formimidoäther. Nach und nach verschwindet jedoch der Salmiak und man erhält eine klare Lösung, wenn man einen Ueberschuss von Ammoniak angewandt hat. Es bildet sich nämlich durch die Einwirkung des Ammoniaks auf den freien Imidoäther das

¹⁾ Diese Berichte XII, 117.



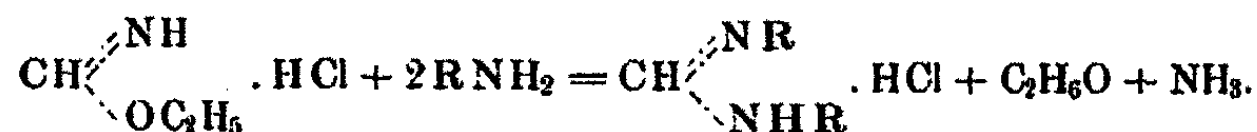
welches seinerseits den Salmiak zersetzt, Ammoniak frei macht und sich in das salzsaure Salz umwandelt. Man braucht nur alsdann die Lösung, wenn nöthig nach Filtration, vom Alkohol zu befreien, um das salzsaure Amidin in grossen, blättrigen, leicht zerfliesslichen Krystallen zu erhalten. Zum Ueberfluss wurde das Salz noch analysirt:

0.2536 g Substanz gaben 0.1382 g Kohlensäure und 0.1503 g Wasser.

0.191 g Substanz brauchten 23.4 ccm $\frac{1}{10}$ normaler Silberlösung = 0.08307 g Chlor.

Theorie: CH(NH)NH ₂ .HCl		Versuch
C	14.90	14.86 pCt.
H	6.21	6.49 <
Cl	44.09	43.49 >

2. Primäre Aminbasen wirken in etwas anderer Weise auf die Formimidoäther ein. Man erhält nämlich beim mehrtägigen Zusammenstellen des salzsauren Aethers mit einem primären Amin stets ein disubstituirtes Formamidin nach folgender Reaction:



Als Aminbasen wurden angewendet Methylamin, Aethylamin und Anilin.

Versetzt man salzsauren Formimidoäther mit etwa 3 Molekülen einer alkoholischen Lösung von Methylamin, so findet sehr beträchtliche Wärmeentwicklung in Folge der Umsetzung zu salzsaurem Methylamin und freiem Formimidoäther statt. Es ist daher äussere Abkühlung bei dem Vermischen beider Substanzen erforderlich. Nach mehrtägigem Stehen wurde aus der klaren Lösung, die eingetreten war, das überschüssige Methylamin aus dem Wasserbade abdestillirt und der Rückstand zum Krystallisiren gebracht. Da bei der Analyse sich das Salz als ein Gemenge erwies, wurde eine Trennung mit Erfolg durch Ueberführen des Chlorhydrats, welches kleine, etwas zerfliessliche, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Blättchen bildete, in das Platindoppelsalz versucht. Auf fraktionirten Zusatz von concentrirter Platinchloridlösung fällt zunächst das Platinsalz des Methylamins in gelben Blättchen heraus, später scheidet sich ein in rothen, glänzenden Prismen krystallisirendes Salz aus, welches, aus wenig Wasser umkrystallisirt, folgende Zahlen in der Analyse lieferte:

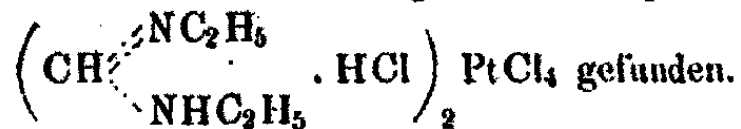
- 1) 0.2018 g Substanz gaben 0.0698 g Pt.
- 2) 0.2328 g Substanz gaben 0.0824 g Pt.
- 3) 0.4689 g Substanz gaben 0.2122 g CO₂ = 0.05787 g C und 0.1491 g H₂O = 0.01657 g H und 0.1664 g Pt

Der Verbindung $\left(\text{CH} \begin{array}{l} \nearrow \text{NCH}_3 \\ \searrow \text{NHCH}_3 \end{array} \cdot \text{HCl} \right)_2 \text{PtCl}_4$ entsprechen folgende Werthe:

	Theorie		Versuch	
C	13.02	12.34	—	— pCt.
H	3.25	3.48	—	— „
Pt	35.08	34.58	35.39	35.27 „

Das Salz bildet nach dem Umkrystallisiren kurze, derbe, meist zu Krusten vereinigte Prismen, welche bei 172° unter Gasentwicklung theilweise schmelzen und dann sich schwärzen. Es ist leicht in Wasser löslich.

Reiner erhält man die entsprechende Verbindung mit Aethylamin, welche im Uebrigen genau so dargestellt wurde wie die vorhergehende. Nach dem Abdestilliren des überschüssigen Aethylamins und des Alkohols erhält man ein Oel, das Chlorhydrat der neuen Base, welches nur sehr langsam, nach wochenlangem Stéhen im Vacuum, zu einer grossblättrigen, leicht zerfliesslichen Krystallmasse erstarrt. Es wurde deshalb ein Theil desselben sofort in das Platinsalz übergeführt. Letzteres ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leicht löslich und scheidet sich aus heisser Lösung in rothen, dicken, schönen Prismen aus, die bei 197—198° unter Gasentwicklung schmelzen. Seine Zusammensetzung wurde entsprechend der Formel



0.3533 g gaben 0.1109 g Pt = 31.39 pCt. Pt, während von der Theorie 31.85 pCt. verlangt werden.

Endlich liefert Anilin, wie bereits früher (l. c.) angegeben worden ist, Diphenylformamidin.

3) Secundäre Aminbasen. Es lag auf der Hand, die Einwirkung secundärer Amine auf den salzsauren Formimidoäther zu studiren, um so zu dem den vorherbenannten Dimethyl- und Diäthylformamidinsalzen isomeren Verbindungen $\text{CH} \begin{array}{l} \nearrow \text{NH} \\ \searrow \text{NR}_2 \end{array}$ zu gelangen, da die Substi-

tution des Wasserstoffs der Imidgruppe durch Alkyl in diesem Falle unmöglich ist. In der That erhält man bei der Einwirkung von Dimethylamin das erwartete Isodimethylformamidinsalz, das Diäthylamin

und das noch in den Kreis der Versuche gezogene Methylanilin führten jedoch zu unerwarteten Resultaten. Die Versuche mit Dimethylamin und Diäthylamin wurden in derselben Weise ausgeführt wie die mit den Monaminen. Man liess das Gemisch von Formimidoäther und Base acht Tage lang stehen, destillierte die überschüssige Base aus dem Wasserbade ab und liess den Rückstand krystallisiren. Beim Versuch mit Dimethylamin schied sich ein Chlorhydrat in derben, glasglänzenden Prismen ab, die leicht zerfliesslich und leicht in Wasser und Alkohol löslich waren, bei 168—169° schmolzen und in der Analyse die

Zusammensetzung $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{HCl}$ zeigten.

0.1512 g Substanz gaben 0.1810 g C und 0.1314 g H₂O.

0.1243 g Substanz brauchten 11.4 ccm $\frac{1}{10}$ norm. AgNO₃-Lösung.

	Theorie	Versuch
C	33.17	32.64 pCt.
H	8.29	9.65 »
Cl	32.72	32.55 »

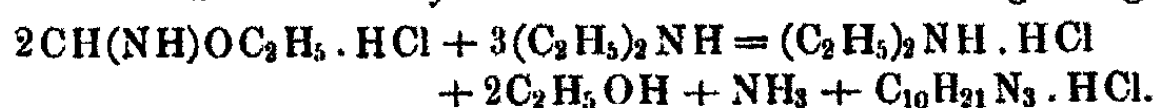
Dagegen schieden sich beim Versuch mit Diäthylamin grosse, glänzende, durch die ganze Flüssigkeit hindurchreichende, dünne Blätter aus, welche auf Filtrirpapier nach langem Liegen etwas zerfliessen, sehr leicht in Wasser, ziemlich schwer in absolutem Alkohol löslich sind und nach dem Umkrystallisiren in der Analyse sich als lediglich aus dem, wie es scheint, noch nicht beschriebenen Diäthylaminchlorhydrat bestehend erwiesen (0.1469 g Substanz brauchten 13.4 ccm $\frac{1}{10}$ norm. Silberlösung, enthielten demnach 0.04757 g Cl = 32.38 pCt. Cl, während sich für (C₂H₅)₂NH.HCl 32.42 pCt. Cl berechnen). Die Mutterlauge liess beim Eindampfen zuerst wieder dieselben Blätter sich ausscheiden, schliesslich jedoch wurde ein Oel erhalten, welches auf Zusatz von absolutem Aether nichts Krystallinisches mehr abschied, sondern ölförmig am Boden sich absetzte. Es wurde daher das Oel in Wasser gelöst und mit Platinchlorid versetzt und hierbei ein sehr beträchtlicher Niederschlag erhalten, der in kaltem Wasser schwer löslich war und zweimal aus heissem Wasser umkrystallisirt wurde. Dieses Platinsalz wurde wiederholt analysirt und lieferte dabei folgende Resultate:

1. 0.2030 g Substanz gaben 0.0499 g Pt.
2. 0.118 g Substanz gaben 0.0292 g Pt.
3. 0.2352 g Substanz gaben 0.2625 g CO₂ und 0.1288 g H₂O.
4. 0.375 g Substanz gaben 0.4084 g CO₂ und 0.188 g H₂O.
5. 0.5391 g Substanz gaben 0.5919 g CO₂ und 0.283 g H₂O.
6. 0.227 g Substanz mit Kalk geglüht lieferten 0.2520 g AgCl.
7. 0.2527 g Substanz lieferten bei 10° und 760 mm Bar. 22.6 ccm N.

Die gefundenen Zahlen, bei denen das Verhältniss des Platine zum Kohlenstoff genau wie 1:20 ist, stimmen nur für eine Substanz, $C_{20}H_{44}N_6PtCl_6$, d. h. $(C_{10}H_{21}N_3 \cdot HCl)_2PtCl_4$:

	Theorie	Versuch		
C	30.95	30.44	29.70	29.94 pCt.
H	5.67	6.08	5.57	5.83 »
N	10.83	10.71	—	— »
Cl	27.47	27.89	—	— »
Pt	25.08	24.58	24.74	— »
	100.00.			

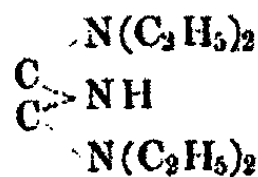
Die Entstehung einer Verbindung, $C_{10}H_{21}N_3 \cdot HCl$ aus salzsaurem Formimidoäther und Diäthylamin müsste nach der Gleichung erfolgen:



In der That konnte in dem abdestillirten Diäthylamin Ammoniak mittelst Platinchlorid mit Leichtigkeit nachgewiesen werden.

Dieses unerwartete Resultat bei der Einwirkung von Diäthylamin auf Formimidoäther veranlasste mich, noch einmal und in grösserem Maassstabe diese Reaction zu studiren. Es wurde nach dem Abdestilliren des überschüssigen freien Diäthylamins aus der eingeeengten alkoholischen Lösung das salzsaure Diäthylamin auskrystallisiren gelassen und ein Theil des Filtrates wieder in das Platinsalz verwandelt. Das einmal umkrystallisirte Salz enthielt 26.8 pCt. Platin, 29.09 pCt. Kohlenstoff und 5.82 pCt. Wasserstoff, nach abermaligem Umkrystallisiren wurden gefunden 25.55 pCt. Platin, 28.8 pCt. Kohlenstoff und 5.71 pCt. Wasserstoff. Es lag demnach dasselbe Salz, wenn auch noch mit etwas Diäthylaminsalz verunreinigt, vor, keineswegs hatte sich das erwartete Diäthylformamidin gebildet. Aus der Hauptmenge des Salzes wurde die freie Base darzustellen versucht, indem die Lösung mit Natronlauge versetzt und mit Aether ausgeschüttelt wurde. Die ätherische Lösung hinterliess jedoch nach dem Verdunsten keinen Rückstand. Bis jetzt habe ich die Base, welche sich leicht zu zersetzen scheint, noch nicht aufzufinden vermocht.

Die Erklärung der Constitution einer aus Diäthylamin und Formimidoäther entstehenden Base, $C_{10}H_{21}N_3$, bietet Schwierigkeit. Vielleicht findet die Ammoniakabspaltung auf Kosten des Wasserstoffs des Methenyls, CH, statt und es könnte die Base



constituirt sein. Selbstverständlich kann bis jetzt eine derartige Constitutionsformel nur unter aller Reserve gegeben werden.

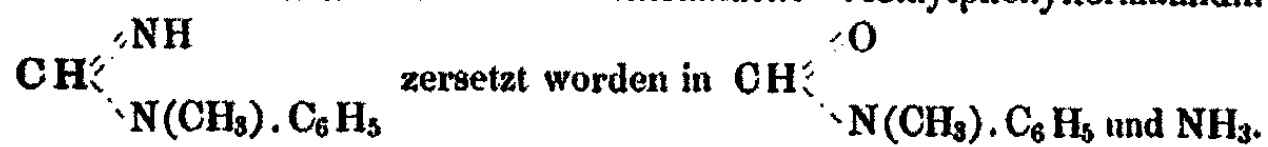
Wiederum ein anderes Resultat wurde bei der Einwirkung von Methylanilin auf den Formimidoäther erhalten. Es wurden nämlich 2 Mol. Methylanilin mit Alkohol verdünnt zu 1 Mol. Formimidoäther gesetzt, die Masse acht Tage stehen gelassen, und da eine starke Salzabscheidung, die unter der Lupe wie Salmiak aussah, erfolgt war, wurde der Alkohol aus dem Wasserbade abdestillirt, der Rückstand mit Wasser gewaschen und das zurückbleibende Oel mit überflüssiger verdünnter Salzsäure versetzt. Hierbei konnte mit Aether ein Oel ausgezogen werden, welches bei 243—244° siedete und sich als das anscheinend noch nicht beschriebene Methylformanilid erwies:

- 1) 0.4797 g Substanz gaben 1.2539 g Kohlensäure und 0.3021 g Wasser.
- 2) 0.5485 g Substanz gaben bei 7° und 748 mm Bar. 48.4 ccm Stickstoff.

Der Verbindung $\text{CHON}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ entsprechen folgende Zahlen:

	Theorie	Versuch
C	71.11	71.29 pCt.
H	6.66	6.99 »
N	10.37	10.53 »

Die Bildung des Methylformanilids ist leicht dadurch zu erklären, dass das Reaktionsprodukt mit Wasser versetzt worden war. Dadurch ist wahrscheinlich das zuerst entstandene Methylphenylformamidin



Ich habe diese Reaktion nicht weiter verfolgt.

4. Tertiäre Aminbasen scheinen sich mit dem salzsauren Formimidoäther lediglich umzusetzen zu freiem Formimidoäther und dem Salz der Aminbase.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Formimidoäther. In der mit Hrn. Klein gemeinschaftlich ausgeführten Untersuchung über die Benzimidoäther wurde auch die Reaktion zwischen Essigsäureanhydrid und dem freien Benzimidoisobutyläther studirt



habe versucht, auch vom Formimidoäthyläther die entsprechende Verbindung zu gewinnen. Da jedoch die Darstellung des freien Formimidoäthers mit grossen Verlusten verknüpft ist, bin ich vom salzsauren Salz desselben direkt ausgegangen, nur habe ich, um die Reaktion überhaupt zu ermöglichen, das salzsaure Salz in das essigsaure

verwandelt. Uebergiesst man nämlich salzsauren Formimidoäther mit Essigsäureanhydrid, so findet keinerlei Einwirkung statt. Fügt man jedoch zu der Mischung frisch geschmolzenes Natriumacetat hinzu, so findet beträchtliche Wärmeentwicklung statt. Ich habe die Mischung einige Tage stehen lassen, dann vom ausgeschiedenen Kochsalz u. s. w. abfiltrirt, die Flüssigkeit mit Alkohol versetzt, um das überschüssige Essigsäureanhydrid in Essigäther überzuführen, und verdunsten gelassen. Der Rückstand wurde dann aus Aether umkrystallisirt und bildete dicke, kurze, weisse Prismen, die bei 70° schmolzen und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich sich erwiesen. Die Substanz

war das erwartete Formimidoacetat $\text{CH} \begin{matrix} \text{NH} \\ \diagup \\ \text{OC}_2\text{H}_3\text{O} \end{matrix}$.

0.2334 g Substanz gaben 0.3460 g Kohlensäure und 0.1269 g Wasser. Diese Zahlen entsprechen 40.42 pCt. Kohlenstoff und 6.00 pCt. Wasserstoff, während die obige Formel 41.38 pCt. Kohlenstoff und 5.75 pCt. Wasserstoff verlangt.

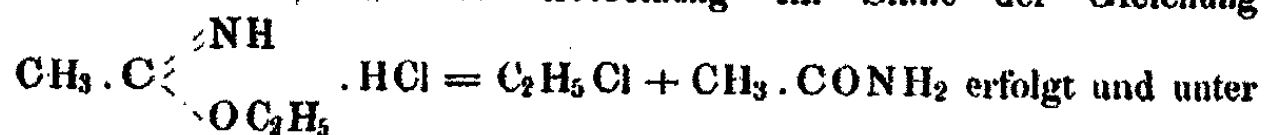
Ueber die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Formamidin ist in der folgenden Notiz berichtet.

Ausser den von der Blausäure sich ableitenden Formimidoäthern sind behufs weiterer Untersuchung noch andere Nitrile in die Imidoäther übergeführt worden und ich möchte hier nur erwähnen, dass ausser den früher beschriebenen Imidoäthern neuerdings dargestellt worden sind: Acet-, Propion-, Capron- und Benzimididoäthyläther, endlich aus Blausäure und Glycol der salzsaure Formimidoäthyläther $\text{CH}(\text{NH}) \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}(\text{NH}) \cdot 2\text{HCl}$.

Der letztere wurde hauptsächlich deshalb bereitet, um zu erfahren, ob lediglich gewöhnliche einwerthige Alkohole mit Hilfe der Blausäure die Nitrile in Imidoäther sich umwandeln lassen, oder ob auch mehrwerthige Alkohole diese Reaktion zeigen. Das Glycerin ist für diese Operation nicht gut verwendbar, weil es in den Nitrilen, die ich bisher in den Kreis der Untersuchung gezogen habe, unlöslich ist und da es auch in Aether unlöslich ist, gar nicht mit dem Nitril vermischt werden kann. Das Glycol dagegen liefert, wenn es mit 2 Molekülen Blausäure, die mit dem vierfachen Gewicht Aether verdünnt ist, versetzt wird, eine klare Flüssigkeit. Leitet man in diese unter guter Kühlung mit Eis Salzsäuregas, so scheidet sich bald ein Oel am Boden des Gefässes ab, welches noch während des Einleitens unter starker Wärmeentwicklung zu erstarren beginnt. Es ist demnach hierbei dieselbe Vorsicht zu beobachten, wie bei der Darstellung des Formimidoäthyläthers. Im Uebrigen verhält sich der salzsaure Formimidoäthyläther, soweit meine Beobachtungen bis jetzt reichen, wie die anderen Imidoäther.

Der salzsaure Acetimidäthyläther $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{NH} \\ \searrow \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array} \cdot \text{HCl}$

scheidet sich, nachdem man eine Mischung gleicher Moleküle Acetonitril und Aethylalkohol, die mit etwa $\frac{1}{3}$ Vol. Aether verdünnt ist, mit Salzsäuregas unter Kühlung mit Eis gesättigt hat, innerhalb 24 Stunden langsam in schönen, glänzenden langen, farrenkrautartig zusammengewachsenen rhombischen Blättern aus. Jedoch dauert die vollständige Ausscheidung weit länger. Das Salz verliert über Schwefelsäure und Natriumhydrat selbst im Vacuum sehr schwer die letzten Reste überschüssiger Salzsäure, weshalb bei den Chlorbestimmungen etwas zu viel Salzsäure gefunden wurde. Beim Erhitzen zersetzt es sich wie alle salzsauren Imidoäther, und zwar beginnt es bei 85° zu erweichen, schäumt aber erst bei $98 - 100^\circ$ auf. Die Zersetzungsprodukte sind zwar noch nicht untersucht worden, es ist aber höchst wahrscheinlich, dass die Zersetzung im Sinne der Gleichung



Entweichen von Chloräthylacetamid sich bildet, wie bei den salzsauren Imidoäthern der höheren Nitrile früher nachgewiesen worden ist. Wird das Salz unter Aether mit Natronlauge versetzt, so erhält

man den freien Acetimidäther $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \begin{array}{l} \nearrow \text{NH} \\ \searrow \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$, der nach dem

Verjagen des Aethyläthers eine eigenthümlich riechende, bei 97° siedende Flüssigkeit darstellt.

In gleicher Weise ist der salzsaure Propionimidäthyläther

$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{NH} \\ \searrow \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array} \cdot \text{HCl}$ dargestellt worden. Das nach dem Sättigen

des Gemisches von Propionitril und Alkohol mit Salzsäuregas erhaltene Oel erstarrt erst nach wochenlangem Stehen und nur theilweise zu schönen glänzenden Prismen, die bei 90° erweichen und schon bei 92° unter Aufschäumen und langsamem Schmelzen (Propionamid) sich zersetzen. Das mit alkoholischem Ammoniak daraus zu erhaltende

salzsaure Propionamidin $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{NH} \\ \searrow \text{NH}_2 \end{array} \cdot \text{HCl}$ ist ein schön

krystallisirendes, aber leicht zerfließliches Salz.

Der salzsaure Capronimidäther, aus Amylcyanid bereitet, ist bisher von mir nur als Oel erhalten worden.

Dagegen erstarrt der aus Benzonitril, Aethylalkohol und Salzsäure

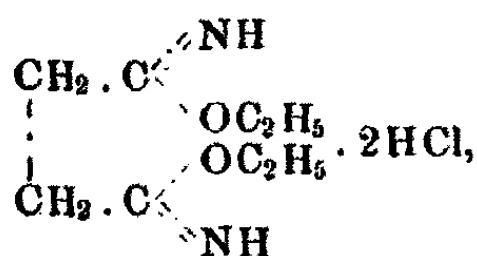
bereitete salzsaure Benzimidäthyläther $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{NH} \\ \searrow \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array} \cdot \text{HCl}$

innerhalb 24 Stunden fast vollständig zu prachtvollen, mehrere Centimeter grossen, stark glasglänzenden, durchsichtigen Prismen, die bei 118—120°, zunächst ohne zu schmelzen, unter Aufschäumen sich zersetzen, dann bei 125° schmelzen (Benzamid!). Im Uebrigen verhält sich dieses Salz gerade so wie der früher beschriebene und eingehend studirte salzsaure Benzimidoisobutyläther.

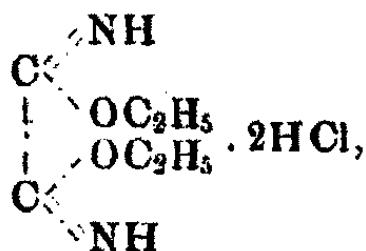
322. A. Pinner: Ueber Derivate des Oximidoäthers und des Succinimidoäthers.

(Eingegangen am 11. Juni; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

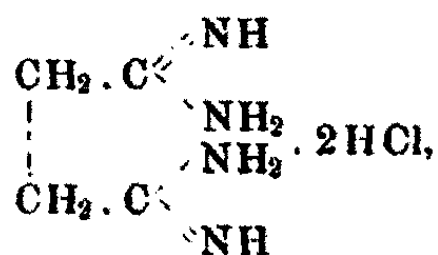
In meiner vor vier Monaten publicirten Mittheilung habe ich erwähnt¹⁾, dass man durch Einleiten von Salzsäuregas in ein Gemisch von Aethyleneyanid und Alkohol den Succinimidoäther,



als harte Krystallmasse mit Leichtigkeit erhalten kann. Ebenso habe ich bereits früher²⁾ in Gemeinschaft mit Hrn. Klein den salzsauren Oximidoäther,



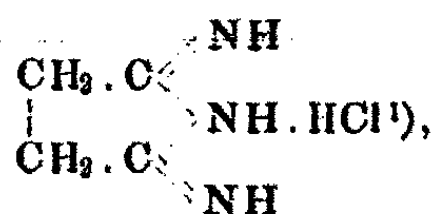
durch Einleiten von Cyangas in salzsäurehaltigen Alkohol erhalten, beschrieben. Aus dem Succinimidoäther habe ich durch alkoholisches Ammoniak das salzsaure Succinamidin,



¹⁾ Pinner. Diese Berichte XVI, 359.

²⁾ Pinner und Klein. Diese Berichte XI, 1481.

gewonnen, welches schon beim Auflösen in Wasser sich in Salmiak und salzsaures Succinimidin,



zerlegt. Der bemerkenswerthe leichte Uebergang des Succinamidins in das Succinimidin, welcher dem Uebergang des Bernsteinsäureamids in das Imid analog ist, veranlasste mich, auch das Oxamidin zu untersuchen, ob etwa bei diesem ebenfalls ein Ueberführen in Oximidin zu ermöglichen sei, was insofern von Interesse gewesen wäre, als das Oximid ebensowenig wie das Anhydrid der Oxalsäure existenzfähig zu sein scheint. Ich will hier gleich vorausschicken, dass es mir nicht gelungen ist, das salzsaure Oximidin zu erhalten. Aber auch die Darstellung des salzsauren Oxamidins war mit so unerwarteten Schwierigkeiten verknüpft, dass ich das Salz schliesslich nur in sehr kleiner Menge in einigermaßen analysirbarem Zustande in Händen hatte. Uebergiesst man den salzsauren Oximidoäther, der, wie früher schon (l. c.) erwähnt worden ist, nicht in reinem Zustande, sondern gemengt mit Oxamid und mit Salmiak, erhalten wird und von diesen Verunreinigungen nicht befreit werden kann, mit absolut alkoholischem Ammoniak (wässriges Ammoniak verwandelt ihn augenblicklich vollständig in Oxamid), so färbt sich die Flüssigkeit, in welcher das weisse Pulver nur in sehr geringer Menge sich löst, schon nach kurzer Zeit. Da nun zur völligen Umsetzung des Oximidoäthers ein wenigstens achtstägiges Digeriren bei gewöhnlicher Temperatur nothwendig war, so nahm nach dieser Zeit der Alkohol eine tief braunschwarze Farbe an. Zuerst wurde die alkoholische Lösung aus dem Wasserbad eingedampft, es blieb jedoch nur eine braunschwarze pulverige Masse zurück, die fast völlig unlöslich in Wasser sich zeigte und nicht weiter untersucht worden ist. Der im Alkohol nicht gelöste Theil bestand zum grössten Theil ausschliesslich aus Salmiak und Oxamid. Derselbe wurde mit Wasser ausgezogen und die wässrige Lösung eingedampft. Dabei hinterblieb wiederum ein braunschwarzer Rückstand, aus welchem Wasser nur Salmiak aufzulösen vermochte. Es war somit höchst wahrscheinlich geworden, dass die höhere Temperatur die Zersetzung des gesuchten Salzes ausserordentlich beförderte, und es wurde daher bei einem zweiten Versuch der Alkohol und das Ammoniak bei möglichst niedriger Temperatur im luftverdünnten Raume zum Theil ab-

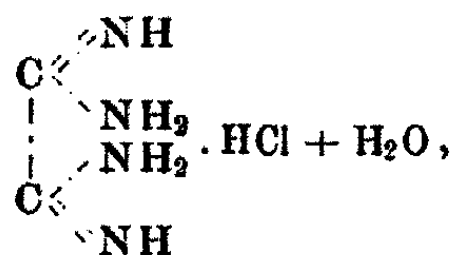
¹⁾ Ich wiederhole hier die drei Formeln für Succinimidoäther, Succinamidin, und Succinimidin, weil dieselben in der früheren Mittheilung S. 361 und 362 falsch gedruckt sind.

destillirt, die Flüssigkeit durch mehrmaliges Filtriren durch Thierkohle fast entfärbt, dann im Vacuum über Schwefelsäure verdunstet und der nun wieder braun gefärbte Rückstand in möglichst wenig Wasser gelöst, die Lösung durch Kohle entfärbt, im Vacuum verdunsten gelassen und mit dem wieder braun gewordenen Rückstand das Lösen, Entfärben und Verdunstenlassen noch mehrmals wiederholt, bis schliesslich nur ein schwach gefärbtes Salz zurückblieb. Dasselbe bildet grosse Blätter, ist leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich und besitzt ausserordentliche Neigung, namentlich in Lösung, sich zu zersetzen. Von dem Salz, welches, wenn das Oxamidin sich wie das Succinamidin verhalten hätte, das salzsaure Oximidin hätte sein müssen, ist vorläufig nur das Chlor und der Stickstoff bestimmt worden, weil diese beiden Bestandtheile die Zusammensetzung des Salzes am leichtesten erkennen lassen.

0.1383 g Substanz lieferten bei 10° und 765 mm Barom. 46.0 ccm N = 40.09 pCt. Stickstoff.

0.1156 g Substanz gaben 0.1163 g Chlorsilber = 25.77 pCt. Chlor.

Das Atomverhältniss des Chlors zum Stickstoff ist wie 1 : 4, und die gefundenen Zahlen stimmen für eine Verbindung



welche 39.86 pCt Stickstoff und 25.27 pCt. Chlor verlangt. Jedenfalls hat ein Uebergang des Oxamidins in Oximidin bei dem wiederholten Umkrystallisiren aus Wasser nicht stattgefunden.

Ich habe weiter versucht, durch Zusammenstehenlassen von salzsaurem Oximidoäther mit Methylamin ein vielleicht haltbareres methylirtes Oxamidin zu erhalten, aber auch mit negativem Erfolg. Es scheint sich zwar ein derartiges Produkt zu bilden, denn nach acht-tägigem Stehen mit der concentrirten Methylaminlösung zeigte das nicht gelöste Krystallpulver die Eigenschaft, schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol löslich zu sein. Allein als das Salz mit absolutem Alkohol ausgekocht worden war, schied sich beim Erkalten nichts aus der Lösung aus und beim Eindampfen erhielt ich lediglich Krystalle von salzsaurem Methylamin (gefunden 51.81 pCt. Chlor, $\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ verlangt 52.59 pCt. Chlor).

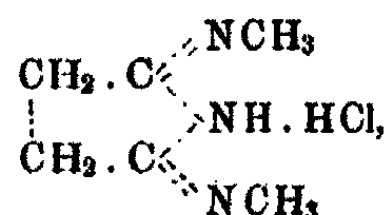
Das früher beschriebene salzsaure Succinimidin¹⁾ liefert eine in Ammoniak schwer lösliche Silberverbindung, welche auf Zusatz einer

¹⁾ Diese Berichte XVI, 362.

stark ammoniakalischen Silbernitratlösung zu der wässrigen Lösung des Salzes als weisses, sehr lichtbeständiges, kaum krystallinisches Pulver niederfällt, in Wasser leichter sich löst, wie in verdünntem Ammoniak, sehr leicht in Salpetersäure löslich ist und die Zusammensetzung $C_4H_4N_3H_2Ag$ besitzt (gefunden 53.44 pCt. Silber, berechnet 52.94 pCt. Silber). Auch bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von Silbernitrat entsteht lediglich dieses Monoargentsuccinimidin.

Durch Platinchlorid wird das salzsaure Succinimidin sofort total zersetzt. Es scheidet sich ein gelbes Platinsalz ab, welches leicht als Platinsalmiak erkannt werden konnte. Zum Ueberfluss wurde eine Platinbestimmung des Salzes ausgeführt, welche 43.30 pCt. ergab, während Platinsalmiak 43.84 pCt. enthält. Um zu erfahren, wie weit die Zersetzung geht, wurde eine etwas grössere Menge Imidinsalz mit Platinchlorid versetzt, der Niederschlag abfiltrirt, aus dem Filtrat das überschüssige Platin mit Schwefelwasserstoff entfernt und eingengt. Der Rückstand war stickstofffrei und bestand, wie auch die Analyse lehrte, aus Bernsteinsäure (gefunden 40.90 pCt. Kohlenstoff und 5.42 pCt. Wasserstoff, $C_4H_6O_4$ enthält 40.68 pCt. Kohlenstoff und 5.09 pCt. Wasserstoff). Die Zersetzung war demnach nach der Gleichung $C_4H_4(NH)_3 + 4H_2O = C_4H_6O_4 + 3NH_3$ erfolgt.

Ferner wurde die Einwirkung von Methylamin auf den salzsauren Succinimidoäther studirt, um auf diesem Wege zu einem tetramethylirten Succinamidin zu gelangen. Wie bei Anwendung von alkoholischem Ammoniak blieb das in Alkohol unlösliche Salz des Imidoäthers anscheinend unverändert, nur war das feinzerriebene Salz auch hier nach 14 tägigem Stehen mit der Methylaminlösung krystallinischer geworden. Es wurde nun das überschüssige Methylamin abdestillirt, der Rückstand mit etwas Alkohol gewaschen und aus Wasser umkrystallisirt, in der Voraussetzung, dass etwa entstandenes Tetramethylsuccinamidinsalz durch Wasser keine Veränderung, wie das Succinamidinsalz selbst erleiden würde. So wurde denn ein in stark glasglänzenden Prismen krystallisirendes Salz erhalten, welches leicht in Wasser, sehr schwer in Alkohol löslich ist, bei $247-248^\circ$ unter Zersetzung schmilzt, jedoch in der Analyse als salzsaures Dimethylsuccinimidin,



sich erwies.

0.2118 g Substanz gaben 0.3404 g Kohlensäure und 0.1573 g Wasser.

0.2346 g brauchten 14.5 ccm $\frac{1}{10}$ Normalsilberlösung.

freie Formamidin nicht darstellbar ist und eine Wirkung des Anhydrids auf das salzsaure Salz der Base nicht voraussetzen war, so habe ich statt des Chlorhydrats das Acetat des Amidins verwendet, indem ich Essigsäureanhydrid mit einem Gemisch äquivalenter Mengen salzsauren Formamidins und Natriumacetats etwa eine halbe Stunde lang zum Kochen erhitzte. Nach dem Erkalten wurde die Masse mit absolutem Alkohol versetzt, von der grossen Menge ausgeschiedenen Salzes abfiltrirt und die Lösung, nachdem der Alkohol zum Theil verdunstet war, mit Aether ausgeschüttelt. Ich konnte jedoch bis jetzt auf diesem Wege aus der Lösung ausser Essigsäure nichts extrahiren, obwohl ich glaube, dass unter veränderten Versuchsbedingungen auch aus der Lösung Reaktionsprodukte zu gewinnen sein werden. Jedemfalls aber habe ich bald beobachtet, dass die Hauptmenge des Reaktionsprodukts sich gar nicht in dem Filtrat, sondern in dem zumeist aus Kochsalz bestehenden Niederschlag befand. Beim Uebergiessen mit der vierfachen Menge Wasser löste sich nämlich dieser Niederschlag nur zum Theil auf.

Der ungelöste Theil erwies sich als schwer in kaltem, ziemlich in heissem Wasser, sehr schwer in Alkohol löslich. Er wurde daher zweimal aus Wasser umkrystallisirt, und da er nun völlig aschefrei war, der Analyse unterworfen.

0.1896 g Substanz gaben 0.314 g CO_2 und 0.1241 g Wasser.

0.118 g lieferten bei 19° und 761 mm Bar. 22.9 ccm Stickstoff.

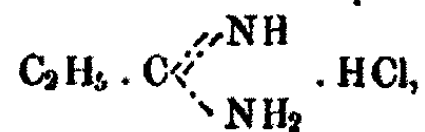
Daraus berechnet sich für die Verbindung die Zusammensetzung

$$\text{CH} \begin{array}{l} \nearrow \text{NC}_2\text{H}_5\text{O} \\ \searrow \text{NHC}_2\text{H}_5\text{O} \end{array}$$

	Theorie $\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_2$	Versuch
C	46.87	45.17 pCt.
H	6.25	7.27 »
N	21.87	22.33 »

Wie man leicht sehen kann, ist dieses Diacetylformamidin noch etwas mit schwer davon zu trennendem Monacetylformamidin verunreinigt gewesen. Das Diacetylformamidin krystallisirt in kurzen dicken, glasglänzenden Prismen, die bei hoher Temperatur, ohne zu schmelzen, sublimiren.

Somit war beim Formamidin die Reaktion in ganz anderer Weise verlaufen, wie beim Benzamidin. Um zu entscheiden, ob diese Abweichung in der Natur des Formamidins begründet sei, oder ob die veränderten Versuchsbedingungen, d. h. die Gegenwart des Natriumacetats zu dem unerwarteten Resultat geführt hätten, wurde das mir gerade zur Hand befindliche salzsaure Propionamidin,



in den Kreis der Untersuchung gezogen. 10 g des Salzes wurden mit der äquivalenten Menge frisch geschmolzenen Natriumacetats und so viel Essigsäureanhydrid, dass die Masse dickflüssig war, versetzt und eine Stunde zum Kochen erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt mit Alkohol versetzt und filtrirt. Der Rückstand zeigte sich jedoch leicht löslich in Wasser und enthielt fast gar keine organische Substanz. Er bestand fast ausschliesslich aus Kochsalz. Es wurde daher das Filtrat mit Wasser und mit Aether versetzt, aber der Aether zog nichts aus der Flüssigkeit aus, nur etwas Natriumacetat krystallisirte aus der wässerigen Lösung beim Abkühlen derselben aus. Nun wurde, da das Vorhandensein basischer Verbindungen vermuthet werden musste, die Flüssigkeit mit Natronlauge alkalisch gemacht und wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. In der That entzog der Aether jedesmal der Lösung kleine Mengen einer schön krystallisirenden Substanz, es stellte sich jedoch bald heraus, dass aus der ziemlich concentrirten Natriumacetatlösung allmählich eine Substanz in glasglänzenden schönen Prismen auskrystallisirt, die sich als identisch mit der durch Aether ausgezogenen Substanz erwies. Die vereinigten Krystalle wurden nun mehrere Male aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und analysirt.

- 1) 0.1337 g Substanz gaben 0.3087 g CO_2 und 0.1088 g Wasser.
- 2) 0.1542 g » » 0.3562 g CO_2 und 0.125 g Wasser.
- 3) 0.1368 g » lieferten bei 19° und 761 mm Bar. 32.8 ccm Stickstoff.
- 4) 0.1187 g » » bei 22° und 757 mm Bar. 28.6 ccm Stickstoff.

Aus den gefundenen Zahlen lässt sich nur eine Formel, $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}_3$, berechnen.

	Theorie	Versuch	
C	63.57	62.97	62.99 pCt.
H	8.61	9.04	9.00 »
N	27.82	27.60	27.19 »

Diese Verbindung ist sehr schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, leicht in Alkohol löslich. Aus ihrer Lösung krystallisirt sie nur langsam wieder heraus. Sie schmilzt bei 204° , beginnt aber schon vorher in langen, blendend weissen Prismen zu sublimiren. In Säuren ist sie sehr leicht löslich. Zur Sicherstellung der angeführten Zusammensetzung wurde sie in etwas verdünnter Salzsäure gelöst und mit Platinchlorid versetzt. Aus der rothen Lösung krystallisirte beim Verdunsten ein leicht lösliches Platinsalz in prächtigen, grossen, schief rhombischen, rothen Tafeln heraus, welche sich als wasserhaltig erwiesen und in der Analyse die Zusammensetzung $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}_3 \cdot 2\text{HCl} \cdot \text{PtCl}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ zeigten.

- 1) 0.5525 g Substanz verloren bei 100° 0.0482 g Wasser.
- 2) 0.1741 g » » » » 0.0153 g Wasser.
- 3) 0.4018 g der getrockneten Substanz gaben 0.2504 g Kohlenstoff und 0.1036 g Wasser.
- 4) 0.1594 g der getrockneten Substanz gaben 0.0548 g Platin.

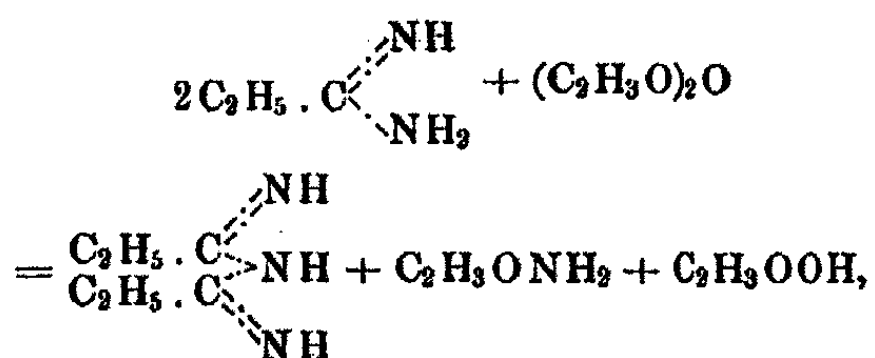
	Theorie	Versuch	
C	17.14	16.99	pCt.
H	2.68	2.86	»
Pt	34.64	34.38	»
3H ₂ O	8.79	8.72	» 8.79

Eine Verbindung, C₈H₁₃N₃, kann aus Propionamidin und Essigsäureanhydrid nur im Sinne folgender Gleichung entstehen:

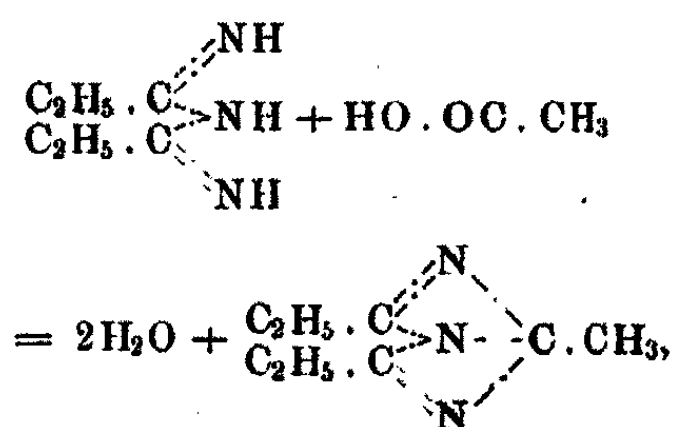


Ueber die Constitution dieser Verbindung lässt sich vorläufig noch nichts Bestimmtes mittheilen. Man könnte die Entstehung dieser Base vielleicht durch folgende Gleichungen anschaulich machen:

Zunächst erfolgt eine Umsetzung des Propionamidins zu Dipropionimidin, wie es beim Benzamidin der Fall ist:

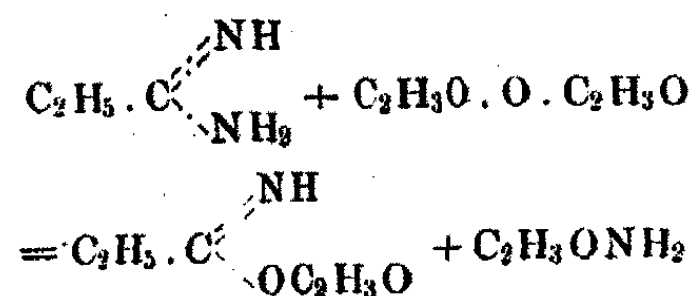


alsdann findet zwischen der nascirenden Essigsäure und dem Imidin unter Wasserabspaltung eine Vereinigung statt:

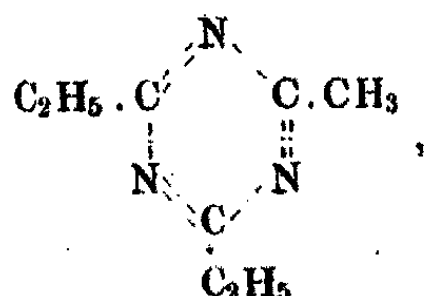


so dass die vorliegende Base als Aethenyldipropionimidin aufzufassen und als Repräsentant einer neuen Verbindungsklasse zu be-

trachten wäre. Andererseits aber könnte auch die Reaktion in dem Sinne verlaufen, dass zuerst Propionimidoacetat entstände:



und dass das Propionimidoacetat mit einem zweiten Molekül Propionamidin unter Wasserabspaltung sich verbände, so dass etwa eine Substanz,



sich bilden würde.

Auf den ersten Blick könnte man geneigt sein, die Verbindung $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}_3$ als homolog dem Kyanäthin, $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{N}_3$, zu betrachten, etwa als Zwischenglied zwischen dem Kyanmethin, $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3$, und dem Kyanäthin, bei welchem ein Aethyl des Kyanäthins durch Methyl ausgetauscht wäre.

Allein zwei Eigenschaften der Base $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}_3$ scheinen dieser Auffassung entgegen zu sein. Zunächst ihr Schmelzpunkt. Kyanmethin schmilzt bei 180° , Kyanäthin bei 189° , und man sollte als Schmelzpunkt eines Zwischengliedes auch eine zwischen 180° und 189° liegende Temperatur erwarten. Die Base $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}_3$ schmilzt aber bei 204° . Ferner ist sowohl Kyanmethin wie Kyanäthin einsäurig, die Platinsalze beider haben die Zusammensetzung $(\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3 \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$ und $(\text{C}_9\text{H}_{15}\text{N}_3 \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$, während das Platinsalz der Base $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}_3$ die Zusammensetzung $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}_3 \cdot 2\text{HCl} \cdot \text{PtCl}_4$ besitzt.

Ich will versuchen, die Constitution dieser Base aufzuklären und ausserdem aus anderen Amidinen analoge Verbindungen zu erhalten.

Bei der Ausführung dieser Versuche, namentlich der zahlreichen Analysen, bin ich in dankenswerther Weise von den Herren Albrecht und Bissinger unterstützt worden.

Berlin, Laboratorium der Thierarzneischule.

324. O. Doebner und W. v. Miller: Ueber Phenylchinolin.

(Vorgetragen von Hrn. Doebner.)

Bereits in unserer ersten Mittheilung¹⁾ über das durch Wechselwirkung von Anilin, Nitrobenzol und concentrirter Schwefelsäure mit Aldehyd oder Glycol dargestellte Chinaldin, $C_{10}H_9N$, haben wir die Auffassung ausgesprochen, dass die Entstehung dieser Base auf die primäre Bildung von Crotonaldehyd, Methylacrolein, $(CH_3)CH = CH \cdot CHO$ zurückzuführen sei, gleich wie die Darstellung des Chinolins mittelst Glycerin nach Skraup jedenfalls auf der primären Bildung von Acrolein $CH_2 = CH \cdot CHO$ beruhe. Diese Auffassung hat in der späteren Untersuchung des Chinaldins²⁾ eine weitere Stütze gefunden, insofern es sich als ein Methylchinolin

von der Constitution $C_6H_4 \begin{matrix} N = C \cdot CH_3 \\ | \\ CH = CH \end{matrix}$ erwies. Wir bemerkten

schon in unserer ersten Notiz, dass wir die Untersuchung auch auf andere Amidverbindungen und Aldehyde auszudehnen beschäftigt seien. Dies ist inzwischen geschehen, und wir erlauben uns heute, einige die Einwirkung anderer Aldehyde auf Anilin in Gegenwart concentrirter Säuren betreffenden Erfahrungen mitzutheilen. — Die mit den Homologen des Acetaldehyds, namentlich Butyraldehyd und Valeraldehyd in dieser Richtung angestellten Versuche ergaben, wie vor auszusehen, dass hierbei keine chinolinartigen Basen entstehen, und bestärkten die Annahme, dass nur eine bestimmte Klasse von Aldehyden, nämlich die Aldehyde der Crotonreihe, die Alkylacroleine $(R)CH = CH \cdot CHO$ zur Bildung von Alkylchinolinen $(R)C_9H_8N$ vom Typus des Chinaldins befähigt seien. Die Versuche, zu den kohlenstoffreicheren Alkylchinolinen mit Alkoholradikalen der Fettreihe zu gelangen, sind noch nicht abgeschlossen; Versuche, dieselben durch Behandlung des Anilins mit Gemischen von Acetaldehyd mit Butyraldehyd, Valeraldehyd u. s. w. direkt zu gewinnen, zeigten, dass hierbei ausschliesslich der Acetaldehyd an der Reaction sich betheiligte, indem Chinaldin entsteht, während die kohlenstoffreicheren Aldehyde unverändert bleiben.

Zur Acroleinreihe gehört indess noch ein anderer Aldehyd, der Zimtaldehyd, das Phenylacrolein, $C_6H_5CH = CH \cdot CHO$, und dieser musste, wenn die im Vorhergehenden entwickelte Anschauung über die Bildung der Alkylchinoline richtig war, mit Anilin in Wechselwirkung tretend ein Phenylchinolin, $(C_6H_5)C_9H_8N$, erzeugen. Unsere

¹⁾ Diese Berichte XIV, 2816.

²⁾ Diese Berichte XV, 3075.

schon vor geraumer Zeit zu diesem Zweck ausgeführten Versuche haben diese Voraussetzung in der That vollkommen bestätigt.

Anilin und Zimmtaldehyd (je ein Molekül) verbinden sich beim Erwärmen sehr leicht zu Zimmtanilid, $C_9H_8 \cdot NC_6H_5$, nach der Gleichung: $C_9H_8O + C_6H_7N = C_{15}H_{13}N + H_2O$. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in gelben Blättern vom Schmelzpunkt 109° , ist in Wasser schwer, in Aether und heissem Alkohol leicht löslich. Die Analyse desselben ergab die der Formel $C_{15}H_{13}N$ entsprechenden Zahlen.

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{13}N$
C	87.21	86.96 pCt.
H	6.60	6.28 »
N	7.03	6.76 »

Das Zimmtanilid wird theilweise schon beim Kochen mit Wasser, rascher beim Erhitzen mit Alkalien in seine Componenten, Zimmtaldehyd und Anilin zerlegt. Es bildet mit Salzsäure ein ziemlich beständiges, aus heissem Wasser in gelben, langen Nadeln krystallisirendes Salz, welches unter Wärmeentwicklung sofort entsteht, wenn Zimmtaldehyd, Anilin und concentrirte Salzsäure vermischet werden, dessen Bildung somit der im Folgenden zu beschreibenden Darstellung des Phenylchinolins vorausgeht.

Phenylchinolin.

Zur Darstellung des Phenylchinolins werden 30 Theile Zimmtaldehyd, 20 Theile Anilin und 20 Theile rohe (rauchende) Salzsäure am Rückflusskühler im Paraffinbad zwei Stunden auf $200 - 220^\circ C$. erwärmt. Die braune Masse wird mit verdünnter Salzsäure ausgekocht. Ein röthlicher harzartiger Körper, der noch nicht näher untersucht wurde, bleibt ungelöst. Die nach dem Erkalten filtrirte Flüssigkeit wird mit Natronlauge übersättigt, welche das Phenylchinolin, gemengt mit etwas Zimmtanilid abscheidet. Die Rohbase wird durch Aether aufgenommen und durch Destilliren gereinigt. Das Phenylchinolin destillirt erst über 300° ohne Zersetzung und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Durch Krystallisiren aus verdünntem Alkohol wird es leicht rein erhalten. Es bildet dann zolllange, seidenglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt $83^\circ C$.

Die Analyse ergab Werthe, welche die Formel $C_{15}H_{11}N$ bestätigen.

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{11}N$
C	87.38	87.80 pCt.
H	5.93	5.37 »
N	6.46	6.83 »

Die Bildung der Base $C_{15}H_{11}N$ wird durch die Gleichung wiedergegeben:



In welcher Form der in dieser Gleichung fungierende Wasserstoff auftritt, wird das nähere Studium der Reaktion noch aufklären.

Das Phenylchinolin ist wenig löslich in Wasser; Aether und siedender Alkohol nehmen es leicht auf. Es bildet krystallisirte Salze, von welchen das Chlorhydrat, Nitrat und Sulfat leicht in Wasser löslich sind.

Das Platinsalz, $(C_{15}H_{11}N, HCl)_2 \cdot PtCl_4$, stellt gekrümmte gelbe Nadeln dar und ist in Wasser auch in der Wärme wenig löslich.

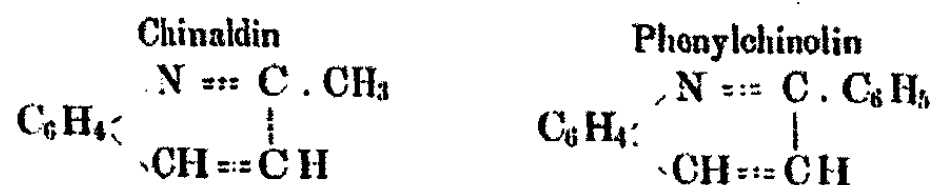
	Gefunden		Berechnet
Pt	23.57	23.52	23.78 pCt.

Das Chromat, $C_{15}H_{11}N, Cr_2O_7H_2$, ist gleich demjenigen des Chinolins und Chinaldins sehr charakteristisch. Es bildet schwer lösliche goldgelbe Blättchen und ist ausserordentlich beständig.

	Gefunden	Berechnet
Cr_2O_3	24.46	24.30 pCt.

In dem gesammten chemischen Verhalten des Phenylchinolins dokumentirt sich seine Zugehörigkeit zur Chinolinreihe. Als tertiäre Base erweist es sich u. A. gegenüber der salpetrigen Säure, welche dasselbe, ebenso wie das Chinolin und Chinaldin, nicht afficirt.

Die Constitution des Phenylchinolins, welche durch seine weitere Untersuchung noch ihre Bestätigung finden muss, ist offenbar der für das Chinaldin nachgewiesenen entsprechend:



Wie das Chinaldin bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat eine Acetylanthranilsäure,



liefert, so wird das Phenylchinolin bei gleicher Behandlung sehr wahrscheinlich eine Benzoylanthranilsäure,



ergeben.

Unsere Anschauung über die Bildung der Alkylchinoline aus den Alkylacroleinen, welche die Veranlassung zu den vorstehend beschrie-

benen Versuchen gab, findet durch die Resultate derselben ihre volle Bestätigung.

Nachdem die hier mitgetheilte Untersuchung des Phenylehinolins bereits vollendet war, hat Hr. Grimaux ¹⁾, dem, wie es scheint, unsere früheren Arbeiten über diesen Gegenstand entgangen waren, denselben von uns bereits früher entwickelten Gedankengang über den Bildungsprocess der Chinolinbasen experimentell verfolgt, indem er die zur Darstellung des Chinaldins aus Acetaldehyd von uns angewandte Reaction — Wechselwirkung des Aldehyds mit Nitrobenzol, Anilin und concentrirter Schwefelsäure — auf Zimmtaldehyd in Anwendung brachte. Das von Grimaux hierbei erhaltene und nur kurz charakterisirte Phenylehinolin ist mit der von uns beschriebenen Base offenbar identisch. Die Untersuchung des Phenylehinolins und analoger Basen setzen wir fort.

¹⁾ Grimaux, Comptes rendus 96, 584.

Referate.

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ueber die Aenderung des Volumens und des Brechungs-exponenten von Flüssigkeiten durch hydrostatischen Druck von G. Quincke (*Ann. Chem. Phys.* N. F. XIX, 401). Verfasser hat mit den schärfsten Hilfsmitteln gleichzeitig die Aenderungen des Volumens und des Brechungsexponenten einer Reihe von Flüssigkeiten bestimmt, welche durch hydrostatischen Druck (kleiner als eine Atmosphäre) hervorgebracht werden können. Jene beiden Eigenschaften sollen bekanntlich in einfacher Beziehung zu einander stehen, deren Form aber noch streitig ist. Auf diese Beziehung gründen sich die theoretischen Betrachtungen über die Molekularrefraktion chemischer Verbindungen. Darum sei aus den Resultaten des Verfassers erwähnt, dass dieselben die Gleichung $n - 1/d = \text{const.}$ zu stützen scheinen; die ältere Formel $n^2 - 1/d = \text{const.}$, sowie die neuerdings aufgestellte $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d} = \text{const.}$ werden durch die erhaltenen Zahlen sehr unvollkommen befriedigt.

Horstmann.

Ueber die Wärmeausdehnung des Kaliums, des Natriums und deren Legirung im festen und im geschmolzenen Zustande von E. B. Hagen (*Ann. Chem. Phys.* N. F. XIX, 436). Die Ausdehnung des festen Kaliums und Natriums erfolgt nahezu proportional der Temperaturzunahme. Die Ausdehnungscoefficienten sind grösser als für alle anderen bisher untersuchten Metalle (0.0000731 für Na, und 0.0000833 für K). Im geschmolzenen Zustande dehnen sich die beiden Metalle stärker aus als im festen. Beim Schmelzen zeigen dieselben, wie auch ihre Legirung von der Zusammensetzung KNa, eine beträchtliche Volumvergrösserung.

Horstmann.

Studien über die Verbrennung explosiver Gasmischungen von Mallard und Le Chatelier (*Bull. soc. chim.* 39, 98, 268, 369, 572). Ueber die Resultate dieser Arbeit, soweit sie hier von Interesse sind, ist bereits nach den kürzeren Mittheilungen in den *Compt. rend.* berichtet (*diese Berichte* XV, 76, 349).

Horstmann.

Thermische Studien über die Auflösung der Fluorwasserstoffsäure in Wasser von Guntz (*Compt. rend.* XCVI, 1659). Die Versuche des Verfassers sind nach der Mischungsmethode angestellt; die Thermometer waren gegen die Einwirkung des Fluorwasserstoffs durch Platinhülsen ohne Löthung, die mit Quecksilber gefüllt wurden, geschützt. Es fand sich die Lösungswärme in ca. 400 H₂O

für gasförmige Fluorwasserstoffsäure 11.8 Cal.
für flüssige „ „ 4.56 „

Die Verdampfungswärme der flüssigen Säure beträgt daher 7.24 Cal. Der grösste Theil der Lösungswärme wird bereits bei der Auflösung in 2H₂O entwickelt; die Verdünnung einer Lösung Fl. H + 12H₂O auf 400H₂O bringt keine merkliche Wärmewirkung mehr hervor. — Die Lösungs- und Verdünnungswärme ist erheblich kleiner als die entsprechenden Wärmewerthe für die anderen Halogenwasserstoffverbindungen.

Horstmann.

Umwandlung von Glycolid in Glycolsäure von de Forerand (*Compt. rend.* XCVI, 1661). Glycolid, C₂H₂O₂, löst sich bei gewöhnlicher Temperatur leicht und rasch in verdünnter Natronlauge und geht dabei vollständig in Natriumglycolat über, wie Verfasser durch besondere Versuche constatirt hat. Der Wärmewerth dieser Reaction ist bei 13° im Mittel 11.96 Calorien. Daraus berechnet sich mit Hilfe der bekannten Neutralisations- und Lösungswärme des Glycolates der Wärmewerth für den Uebergang des Glycolids in feste Glycolsäure (C₂H₂O₂, H₂O) = 1.12 Cal.

Horstmann.

Ueber die Prout'sche Hypothese von Maximilian Gerber (*Bull. soc. chim.* 89, 562—572). Nach des Verfassers Ansicht sind sämtliche Atomgewichte einfache Multipla einer der folgenden vier Zahlen, $d_1 = 0.769$, $d_2 = 1.995$, $d_3 = 1.559$, $d_4 = 1.245$, und zwar gilt d_1 für die monoatomen, d_2 für die tetraatomen Elemente, sowie für die Erdalkalien und die dem Sauerstoff und Kohlenstoff verwandten Stoffe; d_3 für die drei- und fünfwerthigen Elemente, d_4 für die Metalle im engeren Sinne. Zwischen jenen vier Einheiten lässt sich folgendes Verhältniss erkennen, $d_1 : d_2 : d_3 : d_4 = 10/13 : 2 : (5/4)^2 : 5/4$.

Gabriel.

Ueber den Gefrierpunkt saurer Lösungen von F. M. Raoult (*Compt. rend.* 96, 1653). Verfasser hat früher nachgewiesen, dass die starken Mineralsäuren, die fixen Alkalien, die Salze der Alkalien und alkalischen Erden in Wasser gelöst, eine Erniedrigung des Gefrierpunktes bewirken, welche auf 1 Molekül der betreffenden Substanz in 100 g Wasser berechnet, zwischen 33 und 43°, am häufigsten ca. 37° beträgt, während Magnesiumsulfat, Schwefelwasserstoff und alle organischen Verbindungen eine Gefrierpunktserniedrigung von 17—20°

hervorrufen. In folgender Tabelle sind die untersuchten Säuren zusammengestellt und zwar die Gefrierpunkterniedrigung für je 1 g der Säure in 100 g Wasser gelöst (A) und die molekulare Erniedrigung (M. A.):

M.	A.	M. A.	A.	M. A.
1) HCl (36.5) . . .	1.006	36.7	2) H ₂ SO ₃ (82) . . .	0.232 19.1
HBr (81)	0.464	37.6	H ₂ S (34)	0.560 19.2
HJ (128)	0.292	37.5	HClO (52.5) . . .	0.304 16.0
H ₂ SiF ₆ (144) . .	0.317	45.6	HJO ₃ (176) . . .	0.136 24.0
HNO ₃ (63)	0.568	35.8	HNO ₂ (47)	0.404 19.0
HClO ₃ (84.5) . .	0.431	36.4	H ₃ PO ₃ (82) . . .	0.291 23.9
HClO ₄ (100.5) . .	0.387	38.7	H ₃ AsO ₃ (126) . .	0.143 18.1
H ₂ SO ₄ (98) . . .	0.389	38.2	H ₃ AsO ₄ (142) . .	0.160 22.8
H ₂ SeO ₃ (129) . .	0.291	37.6	H ₃ BoO ₃ (62) . . .	0.330 20.5
H ₂ SeO ₄ (145) . .	0.268	38.0	HCN (27)	0.718 19.4
H ₃ PO ₄ (98) . . .	0.438	42.9	CH ₂ O ₂ (46) . . .	0.419 19.3
H ₂ P ₂ O ₆ (160) . .	0.264	42.2	C ₂ H ₄ O ₂ (60) . . .	0.317 19.0
(Metaphosphors.)			C ₄ H ₈ O ₂ (88) . . .	0.212 18.7
			C ₂ H ₂ O ₄ (90) . . .	0.257 23.2
			C ₄ H ₄ O ₆ (150) . .	0.130 19.5
			C ₆ H ₈ O ₇ (192) . .	0.100 19.3

Mit Ausnahme der Metaphosphorsäure, deren Molekül verdoppelt worden ist, sind alle Säuren so geschrieben, wie es gewöhnlich geschieht. Aber auch das Natriummetaphosphat muss Na₂P₂O₆ geschrieben werden, wenn ihm die normale Gefriererniedrigungsfähigkeit von 37 zukommen soll. — Die Säuren der ersten Columne vermögen, wie Verfasser an einer Anzahl derselben constatirt hat, die Säuren der zweiten Columne vollständig aus ihren Salzen zu verdrängen, wenn ihre Menge hinreicht, die Base völlig zu sättigen. Pinner.

Beiträge zur Chemie der secundären Batterien von E. Frankland (*Royal Soc.* XXXV, 67—70). Um zu ermitteln, ob bei dem Vorgange in einer secundären Batterie occludirter Sauerstoff und Wasserstoff eine Rolle spiele, wurden beide Platten eines kleinen geladenen Elementes in Verbrennungsröhren eingeführt, vorsichtig erhitzt (das Bleihyperoxyd nicht bis an den Zersetzungspunkt, das reducirte Blei bis zum schmelzen) und das ausgetriebene Gas gesammelt und geprüft. Nur Spuren von Sauerstoff und Wasserstoff konnten entdeckt werden. — Verfasser hat beobachtet, dass während der »Bildung« eines secundären Elementes bedeutende Mengen von Schwefelsäure aus der Lösung verschwinden, manchmal selbst die gesammte Menge. Wird die Batterie geladen, so verstärkt sich die Säure im Elemente wieder und diese Zunahme geht stetig vor sich, bis das Maximum der La-

dung erreicht ist. Während der Entladung der Batterie findet ebenso stetig wieder Verminderung der Stärke der Säure statt. Der chemische Vorgang während der Ladung der Batterie stellt sich somit in folgender Weise dar: 1) Elektrolyse der Schwefelsäure (nach Bourgoïn: $\text{SO}_6\text{H}_6 = \text{SO}_3 + 3\text{O} + 3\text{H}_2$; siehe *Jahresbericht* 1869, 151), *Compt. rend.* 69, 890). 2. Zurückverwandlung des Schwefelsäureanhydrides in sechsbasische Schwefelsäure. 3. Chemische Wirkung auf die Bekleidung der + Polplatte: $\text{SO}_4\text{Pb} + \text{O} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{PbO}_2 + \text{SO}_6\text{H}_6$. 4. Chemische Wirkung auf die - Polplatte: $\text{SO}_4\text{Pb} + \text{H}_2 + 2\text{O} = \text{Pb} + \text{SO}_6\text{H}_6$. Der Vorgang während der Entladung ist: 1. und 2. Elektrolyse der sechsbasischen Schwefelsäure und Verwandlung des ausgeschiedenen Anhydrids in sechsbasische Säure. 3. Chemische Reaktion auf die Bekleidung der (vorher positiven, jetzt) negativen Elektrode: $\text{PbO}_2 + \text{H}_2 = \text{PbO} + \text{H}_2\text{O}$. Das hierbei entstehende Bleioxyd wird sofort in Bleisulfat verwandelt. 4. Chemische Reaktion auf die jetzt positive Elektrode: $\text{Pb} + \text{O} + \text{SO}_6\text{H}_6 = \text{SO}_4\text{Pb} + 3\text{H}_2\text{O}$. — Das Bleisulfat hat ein sehr geringes Leitungsvermögen, Bleihyperoxyd und Blei dagegen setzen dem Strome so geringes Hinderniss entgegen, dass er auch die äussersten Schichten der Elektrodenbekleidung beeinflussen kann, zumal beim gewöhnlichen Gebrauch der secundären Batterien die Entladung niemals eine vollständige ist, das Bleisulfat der Elektroden also stets mit Hyperoxyd beziehentlich metallischem Blei gemischt bleibt. — Kennt man das specifische Gewicht und somit den Gehalt der Schwefelsäure eines fertig gebildeten Elementes im entladeneu Zustande und in dem der stärksten Ladung, so hat man zu irgend einem Zeitpunkte nur das specifische Gewicht der Säure zu bestimmen, um das Verhältniss der momentanen Ladung zur Maximalladung und die Menge der aufgespeicherten Energie zu erfahren.

Schertel.

Absorption der ultra violetten Strahlen durch verschiedene Substanzen von G. D. Liveing und J. Dewar (*Royal Soc.* XXXV, 71). Die Verfasser bestimmten die Lage und die Länge der Absorptionsbänder für Chlor, Brom, Jod, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoffdampf, Tetrachlorkohlenstoff, Unterchlorsäure, ferner für eine Platte von Chromalaun, Glimmer, wie auf einer Quarzplatte erzeugte Silber- und Goldschicht, sowie für isländischen Doppelspath. Die Anordnung und Ergebnisse der Versuche müssen im Originale nachgesehen werden.

Schertel.

Verdunstung von Süsswasser und von Seewasser verschiedener Concentration von Dieulaufait (*Compt. rend.* 96, 1655). Vor kurzem hat eine Commission der französischen Akademie in einem Gutachten über die Anlage eines Binnenmeers in Algerien angegeben,

dass man die Verdunstung des Seewassers zu 0.62 von der des Süswassers betragend annehmen könne. Daran anknüpfend theilt Verfasser mit, dass er Versuche mit Süswasser und mit Seewasser in Marseille in zwei neben einander befindlichen Gläsern ausgeführt habe und dass die Verdunstung in der ersten Zeit (bis zu 1—2 pCt.) wie 1:0.965 sich verhält, dann geringer wird u. s. f.

Hr. Jamin bemerkt hierzu (*Compt. rend.* 96, 1658), dass diese Versuche durchaus nichts beweisen, denn es handle sich um die Verdunstung bei sehr grosser Oberfläche. Da käme es denn [auf die Schnelligkeit des Windes, die ursprüngliche Feuchtigkeit desselben an, und zumeist sei zu berücksichtigen, dass die Verdunstung auf den ersten Strecken (1—2 km) grösser sein muss als auf den folgenden Strecken und immer mehr abnehmen muss, je mehr die Luft durch das Streichen über Wasserflächen an Feuchtigkeit sich sättige. Die Verhältnisse seien demnach in der Wirklichkeit zu complicirt, um durch Versuche in kleinem Maassstabe irgend wie gelöst werden zu können.

Pinner.

Ueber die Darstellung einer reinen Bromwasserstoffsäure in kleinem Maassstabe von W. Grüning (*Pharm. Zeitschr. f. Russl.* 1883, 313—316). 100 g gröblich zerriebenes Bromkalium und 280 g Phosphorsäure von 1.304 specifischem Gewicht werden in einem etwa $\frac{1}{2}$ L. fassenden, mit Ableitungsrohr versehenen Kolben erhitzt; es geht anfangs Wasser, dann wässrige, schliesslich reine Bromwasserstoffsäure über.

Gabriel.

Ueber das Volumgewicht der concentrirten Schwefelsäure und deren Selengehalt von G. Lunge (*Chem. Industrie* 1883, 128). In Bezug auf seine mit P. Naef gemeinschaftlich publicirte Arbeit (*diese Berichte* XVI, 953) bemerkt der Verfasser berichtend, dass die dort hervorgehobene Differenz zwischen dem von ihm bestimmten Ausdehnungscoefficienten der Schwefelsäure (0.0010) und dem von W. Kohlrausch ermittelten nicht bestehe, weil der von letzterem Forscher angegebene Werth (0.00055) den procentischen Ausdehnungscoefficienten darstelle, der erstere dagegen die absolute Aenderung der Dichtigkeit. Ueberdem fügt er eine Notiz über Selengehalt käuflicher Schwefelsäuren bei.

Schertel.

Ueber Phosphoresquisulfid von G. Lemoine (*Compt. rend.* 96, 1630.) Verfasser erinnert daran, dass er bereits im Jahre 1865 das von ihm entdeckte Phosphoresquisulfid nicht nur mittelst rothen, sondern auch mittelst gelben Phosphors dargestellt hat, indem er das Subsulfid P_4S auf etwas über 100° erhitzte. Ebenso hat er bereits damals die Dampfdichte des Sesquisulfids im Schwefeldampf und im

Cadmiumdampf bestimmt. Beide Thatsachen sind von Hrn. Isambert, der vor kurzem (vergl. *diese Berichte* XVI, Heft 10) eine Mittheilung über denselben Gegenstand veröffentlicht hat, übersehen worden. Ferner hält Hr. Lemoine die Subsulfide P_2S und P_4S für chemische Verbindungen und nimmt an, dass in ihnen der Phosphor in der gelben Modifikation sich befinde, während derselbe im P_2S_3 , P_2S_5 und dem von Ramme entdeckten P_3S_6 (*diese Berichte* XII, 940, 1350) in der rothen Modifikation enthalten sei.

Pinner.

Ueber die Subsulfide des Phosphors von Isambert (*Compt. rend.* 90, 1628). Verfasser giebt an, dass die Subsulfide P_2S und P_4S lediglich Gemische der beiden Elemente sind, dass Schwefel sich in Phosphor löst und den Schmelzpunkt desselben bis unter die gewöhnliche Temperatur herunderdrückt. Ebenso löst sich Phosphorsequisulfid, P_4S_3 , in Phosphor, indem beide sich sofort verflüssigen. Die niedrigste Schwefelverbindung des Phosphors ist das Sesquisulfid.

Pinner.

Notiz über die Baryumhydrate von H. Lescoeur (*Compt. rend.* 96, 1578). Um die verschiedenen Angaben, betreffend den Wassergehalt des Baryumhydrats, zu controlliren, hat Verfasser nach der Methode der Dampfspannung bei verschiedenen Temperaturen den Krystallwassergehalt des Hydrats bestimmt und gefunden, dass ausser dem $Ba(OH)_2$ nur zwei constante Verbindungen, $Ba(OH)_2 + H_2O$ und $+ 8H_2O$ existiren.

Pinner.

Ueber die Löslichkeit des Kupfersulfids in Sulfomolybdaten von Debray (*Compt. rend.* 96, 1616). Verfasser hat gefunden, dass Schwefelkupfer in reichlicher Menge in sulfomolybdänsauren Alkalien löslich ist. Dabei scheinen sich bestimmte Verbindungen zu bilden. Denn setzt man zu einer ammoniakalischen Lösung von 20 g Ammoniummolybdat eine ammoniakalische Kupfersulfatlösung (14 g), fügt zu der Lösung ein gleiches Volumen Ammoniumsulfhydrat, so löst sich der erst entstehende Niederschlag sofort wieder zu einer tief rothen Flüssigkeit, die beim Kochen nach einiger Zeit einen reichlichen, krystallinischen Absatz aus Schwefel, Molybdän, Kupfer und Ammoniak bestehend liefert.

Pinner.

Ueber das Atomgewicht des Mangans von James Dewar und Alexander Scott (*Royal soc.* XXXV, 44—48). Diese Atomgewichtsbestimmung wurde durch die Analyse des Silberpermanganates ausgeführt. Dieses Salz ist wasserfrei, durchaus nicht hygroskopisch und seiner Schwerlöslichkeit wegen durch Umkrystallisiren leicht rein zu erhalten. Es wurde dargestellt entweder durch Umsetzung der warmen Lösungen von Silbernitrat und Kaliumpermanganat oder durch

Zersetzung von Silbersulfat mit krystallisirtem Baryumpermanganat, welches selbst aus Chlorbaryum und Silberpermanganat bereitet worden war. Durch Erhitzen des Salzes und Bestimmen des Sauerstoffverlustes wurden keine befriedigenden Ergebnisse gewonnen, ebensowenig durch Reduktion des Salzes im Wasserstoffstrome. Schliesslich löste man das Silberpermanganat in verdünnter Salpetersäure in Gegenwart von Ameisensäure Natron oder salpetrigsaurem Kali — schweflige Säure gab, vielleicht wegen Schwerlöslichkeit des Silbersulfates, keine brauchbaren Resultate — und bestimmte das Silber durch Zusatz von nahe der äquivalenten Menge reinen Bromkaliums und Ausfiltriren des geringen noch gelösten Restes mit äusserst verdünnter Bromkaliumlösung. Aus acht Bestimmungen, welche als Maximalwerth 55.083, als Minimalwerth 54.988 ergeben haben, wurde als mittlerer Werth 55.038 abgeleitet, wobei $O = 16$ und $Ag = 107.93$ angenommen wurde.

Schertel.

Aufnahme von Hydratwasser durch Eisenoxyd von C. F. Cross (*Chem. News* 47, 239). Eisenoxydhydrat, $Fe_2O_3 \cdot H_2O$, nahm aus einer gesättigten Atmosphäre bei Temperaturen zwischen 16 und 22° C. innerhalb 67 Stunden die zur Bildung des Hydrates, $Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$, nöthige Menge Wassers auf. Nun blieb die Zusammensetzung längere Zeit constant; erst nach 38 Tagen wurde wieder eine Gewichtszunahme erkennbar und nach 192 Tagen war die Wasseraufnahme einem Hydrat $Fe_2O_3 \cdot 11H_2O$ entsprechend, welches in der Atmosphäre des Zimmers nach 6 Tagen noch unverändert war.

Schertel.

Ueber eine neue Art von Borwolframaten von D. Klein (*Bull. soc. chim.* 89, 581—582). Wird Natriumwolframat in siedender concentrirter Lösung mit $\frac{3}{4}$ Gewichtstheilen Borsäure behandelt, so resultirt nach wiederholten Krystallisationen eine schwere Mutterlauge, welche mit Baryumchlorid versetzt anscheinend orthorhombische Prismen eines bordeciwolframsauren Baryums $10WO_3, 2BaO, B_2O_3 + 20H_2O$ abscheidet (vgl. *diese Berichte* XVI, 1214).

Gabriel.

Beiträge zur Kenntniss der vanadinsauren und phosphorsauren Salze von C. Rammelsberg (*Sitzungsber. d. k. pr. Akad. d. Wissenschaften* 1883, 3—28). I. Vanadate der Alkalimetalle. Die basischen und normalen Salze sind auf trockenem Wege, die sauren aus jenen durch Einwirkung von Essigsäure oder Salpetersäure dargestellt. Verfasser hat bei seinen Mittheilungen die ihm zugängliche Originalabhandlung Norblad's (siehe auch *diese Berichte* VIII, 126) berücksichtigt. Ammoniumvanadate: Ein basischeres Salz als das normale konnte nicht dargestellt werden. Fünfhalbfach saures Salz, $Am_4V_{10}O_{27} + 10aq$, wird in schön rothen Krystallen des viergliedrigen Systemes erhalten, wenn man die Lösung des normalen

Salzes mit Essigsäure bis zur bleibenden rothgelben Farbe versetzt und freiwilliger Verdunstung überlässt. Siebendrittelfach saures Salz, $\text{Am}_3\text{V}_7\text{O}_{10} + 2 \text{ aq}$, wurde von Hauer als Divanadat beschrieben, vom Verfasser nur einmal aus essigsaurer Lösung in Gestalt eines pulverigen, gelbrothen, schwer löslichen Salzes gewonnen. Dreifach saures Salz, AmV_3O_8 , aus der Mutterlauge des fünfhalbfachsauren Salzes oder durch grösseren Zusatz von Essigsäure zum normalen Salz als gelbes, krystallisches Pulver erhalten. Hauer's wasserhaltiges Trivanadat darzustellen ist nicht gelungen.

Kaliumvanadate: Drittelvanadat, durch Zusammenschmelzen von 1 Molekül V_2O_5 und 3 Molekülen K_2CO_3 als gelblichweisse, krystallische Masse erhalten, welche durch Wasser in freie Basis und Halbvanadat zerlegt wird. Halbvanadat, $\text{K}_4\text{V}_2\text{O}_7 + 3 \text{ aq}$, krystallisirt aus der stark concentrirten, wässerigen, alkalischen Lösung des Drittelsalzes in weissen, undeutlichen Krystallen. Vierfünttelvanadat: Setzt man der Lösung des vorigen Salzes soviel Essigsäure zu, dass die auftretende Färbung nach längerem Erwärmen verschwindet, so erhält man beim Verdunsten weisse, kugelig gruppirte Krystalle: $\text{K}_{10}\text{V}_8\text{O}_{25} + 7 \text{ aq}$. Das normale Salz, $\text{KVO}_3 + 7 \text{ aq}$, wurde durch Schmelzen gleicher Moleküle, V_2O_5 und K_2CO_3 , Auflösen und Verdunsten in undeutlichen Krystallen erhalten. Norblad hatte durch Lösung von Vanadinsäure in Kalilauge, Neutralisiren mit Essigsäure und Eindampfen das wasserfreie Salz und überdem zwei Hydrate dargestellt. Anderthalbfach saures Salz, $\text{K}_4\text{V}_6\text{O}_{17} + 2 \text{ aq}$, nur einmal erhalten, als zu der Lösung von KVO_3 Essigsäure gesetzt wurde. Braunrother, krystallischer Niederschlag. Zweifach saures Salz, $\text{K}_2\text{V}_4\text{O}_{11} + 4 \text{ aq}$, auch von Norblad beschrieben, scheidet sich in goldglänzenden Blättern oder Schuppen ab, wenn eine warme Lösung von normalem Salz mit Essigsäure oder Salpetersäure versetzt wird und erkaltet. Beim Erhitzen schmilzt es unter Wasserverlust zu einer rothbraunen Masse. Aus der stark gefärbten Mutterlauge fällt beim Erhitzen ein gelbes pulveriges Salz, KV_3O_8 , während die Flüssigkeit sich entfärbt. (Auch von Norblad erwähnt sammt dem Hydrate $\text{KV}_3\text{O}_8 + 3 \text{ aq}$.)

Natriumvanadate: Das Drittelvanadat, $\text{Na}_3\text{VO}_4 + 16 \text{ aq}$, und das Halbvanadat, $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7 + 18 \text{ aq}$, sind von Roscoe dargestellt. Letzteres gehört dem sechsgliederigen Systeme an. Anderthalbfach saures Salz, $\text{Na}_4\text{V}_6\text{O}_{17} + 16 \text{ aq}$, wird in rothen Krystallen erhalten, wenn zur Lösung des Halbvanadates Essigsäure bis zur intensiven Färbung gegeben wird. Die Krystalle gehören zum eingliedrigen Systeme und zerfallen an der Luft. Norblad erhielt mehrmals Krystalle derselben Sättigungsstufe mit nur 10 Molekülen Wasser. Fünfhalbfach saures Salz, $2\text{Na}_4\text{V}_{10}\text{O}_{27} + 7 \text{ aq}$, fällt aus der concentrirten warmen Lösung des Halbvanadates auf Zusatz überschüssiger

Essigsäure als braunrother, deutlich krystallischer Niederschlag. Ein von Norblad als Trivanadat beschriebenes Salz betrachtet der Verfasser auf Grund von Norblad's Analyse als $\text{Na}_6\text{V}_{16}\text{O}_{43} + 24\text{aq}$.

Lithiumvanadate: 1 Molekül Vanadinsäure und 3 Moleküle Lithiumcarbonat schmelzen auch bei Glühhitze nicht zusammen. Die Masse ist unlöslich. Die Lösung der Schmelze von 1 Molekül Vanadinsäure und 4 Molekülen Lithionnitrat liefert durch freiwillige Concentration weisse Krystallmassen von $\text{Li}_4\text{V}_2\text{O}_7 + 4\text{aq}$. Das zweidrittel vanadinsaure Lithion wird aus Lösung des Drittelvanadates in möglichst wenig Salpetersäure in weissen, feinstrahligen Krystallgruppen von der Zusammensetzung $\text{Li}_6\text{V}_4\text{O}_{13} + 15\text{aq}$ erhalten. Normales Lithiumvanadat, $\text{LiVO}_3 + 2\text{aq}$, wird durch Lösen und Krystallisiren einer Schmelze von 1 Molekül Säure und 1 Molekül Lithiumcarbonat als gelblichweisse Salzmasse gewonnen. Versetzt man die Lösung des normalen Salzes mit wenig Essigsäure, so setzen sich nach starker Concentration durchsichtige, rothe, rasch verwitternde Krystalle, $\text{Li}_{10}\text{V}_{12}\text{O}_{35} + 30\text{aq}$, ab. Vierdrittel vanadinsaures Lithium wurde aus Lösungen des normalen und Drittelvanadates in verdünnter Essigsäure in kleinen, rothen, durchsichtigen Krystallen, die wahrscheinlich dem eingliedrigen Systeme angehören und nach der Formel $\text{Li}_6\text{V}_8\text{O}_{23} + 12\text{aq}$ zusammengesetzt sind, erhalten. Anderthalbfach vanadinsaures Lithium; wurde die Lösung des normalen Salzes mit etwas Salpetersäure versetzt, so erhielt man rothe (eingliedrige) Krystalle, $\text{Li}_4\text{V}_6\text{O}_{17} + 15\text{aq}$, aus der essigsäuren Lösung dagegen ein braunrothes Salz mit nur 3 Molekülen Wasser. Fünfdrittelfach vanadinsaures Lithium schied sich beim Erwärmen der Mutterlauge von $\text{Li}_6\text{V}_8\text{O}_{23} + 12\text{aq}$ auf dem Wasserbade als körniges, orangerotes, in kaltem Wasser schwer lösliches Salz, $\text{Li}_3\text{V}_5\text{O}_{14} + 7\text{aq}$, aus. Ein von Norblad beschriebenes Lithiumdivanadat ist nach dem Verfasser Fünfdrittelvanadat mit 12 Molekülen Wasser.

Trotz der Isomorphie der orthophosphorsäuren und pyrophosphorsäuren Salze mit den entsprechenden Sättigungsstufen der Vanadinsäure ist nach dem Verfasser ein direkter Vergleich der Phosphate und Vanadate nicht zulässig, weil die Vanadinsäure kein dreibasisches, der Phosphorsäure analoges Hydrat bildet, und die Salze $\text{R}'_3\text{VO}_4$ von Kalium und Natrium durch Wasser nicht in die freie Basis und $\text{HR}'_2\text{VO}_4$, sondern in ein minder basisches Salz ohne chemisch gebundenes Wasser übergeführt werden. Deshalb bezeichnet der Verfasser das Salz $\text{R}'\text{VO}_3$ als normales. Als selbständige Sättigungsstufen betrachtet Verfasser neben dem normalen Salze nur die Viertel-, Drittel- und Halbvanadate, sowie die zweifach und dreifach sauren Vanadate; die übrigen sauren Salze erscheinen dann als Verbindungen verschiedener Sättigungsstufen. Ein vanadinsaures Vanadinoxid erhielt der Verfasser als schwarzen, mikrokrySTALLINISCHEN Rückstand

beim Glühen einer schwarzen, oxydhaltigen Vanadinsäure mit Lithiumcarbonat und Auslaugen. Die Verbindung löste sich in verdünnter Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe, gab mit Ammoniak einen schwarzen Niederschlag und bei der Analyse mit der Formel $V_2O_5 + 2VO_2$ übereinstimmende Zahlen.

Ueber die Pyrophosphate des Natriums. Das saure Natriumpyrophosphat, welches von Graham und Schwarzenberg beschrieben worden ist, erhielt der Verfasser in ausgezeichneten Krystallen, als er die warme Lösung des normalen Pyrophosphates mit Essigsäure versetzte und abkühlen liess. Die farblosen, durchsichtigen, dem zweigliedrigen System zugehörigen Krystalle bilden ein Hydrat, $H_2Na_2P_2O_7 + 6aq$; über Schwefelsäure verlieren sie das gesammte Krystallwasser. Aus der Mutterlauge der Krystalle scheidet sich ein feinkrystallisches Doppelsalz von normalem und saurem Pyrophosphat, $Na_4P_2O_7, H_2Na_2P_2O_7 + 4aq$, aus. Die von Merling (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 18, 563) beschriebene Gewinnung reinen Lithionpyrophosphates ist vom Verfasser als richtig gefunden worden; die Darstellung eines sauren Lithionpyrophosphates ist ihm nicht gelungen. Dagegen konnte Lamy's Angabe, dass das Salz H_2TlPO_4 bei 240° sich in ein amorphes saures Pyrophosphat verwandle, nicht bestätigt werden. Ein saures Thalliumpyrophosphat, $H_2Tl_2P_2O_7$, wurde durch anhaltendes Erhitzen des Monothalliumphosphates (H_2TlPO_4) auf 275° erhalten; die Lösung erstarrte bei freiwilligem Verdunsten zu einer krystallischen Masse. Wird die Lösung mit Thalliumcarbonat versetzt, so erhält man im Exsiccator feine durchsichtige Nadeln des normalen Pyrophosphates, welches durch Wasser nicht zersetzt wird, wie Lamy behauptet. (Vergleiche auch Rammelsberg: Phosphate des Thalliums und Lithiums, *diese Berichte* XV, 2228). Diejenigen Salze der vorstehenden Arbeit, welche Krystallmessungen zulassen, sind vom Verfasser krystallographisch bestimmt worden.

Schertel.

Einige Verbindungen des Antimon und Wismuth, welche zwei Halogene enthalten, von R. W. Atkinson (*Chem. Soc.* 1883, 289—292). Wird 1 Molekül Antimontrichlorid mit 3 Molekülen Bromkalium oder 1 Molekül Antimontribromid mit 3 Molekülen Chlorkalium gemischt, so entsteht stets nur die eine Verbindung $SbCl_3Br_3K_3 + 1\frac{1}{2}aq$ in gelben, rhombischen Pyramiden. Mit wenig Wasser liefert dieselbe ein Gemisch von $SbOCl$ und $SbOBr$, mit starker Salzsäure eine Krystallisation von Chlorkalium. Beim Erhitzen auf $200 - 300^\circ$ entweichen die Dämpfe einer Antimonverbindung und der weisse Rückstand enthält Chlor und Brom in gleichen Verhältnissen. Aus einer Mischung, welche Chlorantimon in geringem Ueberschusse enthielt, wurden lichtgelbe, rhombische Krystalle: $Sb_2Cl_6Br_3K_3 + 2aq$, aus einer anderen, welche 2 Moleküle Antimonchlorür auf 3 Moleküle Brom-

kalium enthielt, oktaëdrische Krystalle von $\text{SbCl}_3\text{BrK} + \text{H}_2\text{O}$ erhalten.
 — Als Bromwismuth in einer gesättigten Lösung von Chlorkalium gelöst wurde, schieden sich nach einigem Stehen über Schwefelsäure Blättchen der Verbindung $\text{BiCl}_3\text{Br}_2\text{K}_2 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ab. Schertel.

Bemerkungen über das violette Iridiumsulfat von Lecoq de Boisbaudran (*Compt. rend.* 96, 1551). Im Anschluss an seine frühere Abhandlung über Iridiumkaliumsulfat theilt Verfasser mit, dass der blauviolette Niederschlag von Iridiumoxyd, den in der Lösung jenes Salzes Kalilauge hervorbringt, nur bei Luftzutritt und durch Oxydation erfolgt. Nach dem Trocknen und schon nach anhaltendem Kochen mit Wasser ist der Niederschlag nur theilweise in verdünnter Schwefelsäure löslich. Salzsäure löst den Niederschlag zu einer violetten Flüssigkeit auf, die allmählich blau, dann grün, schliesslich orange gelb wird. Pinner.

Organische Chemie.

Ueber die Einwirkung von Benzaldehyd auf Malonsäure und Malonsäureäther von L. Claisen und L. Crismer (*Ann.* 218, 129–144). Wie Hr. Claisen in *diesen Berichten* (XIV, 348) mitgetheilt hat, wirkt Benzaldehyd auf Malonsäureäther bei Gegenwart von Salzsäure unter Wasserabspaltung und Bildung von Benzal-malonsäureäther, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} = \text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, (früher Benzyliden-malonsäureäther genannt) ein. In Chloroform gelöst addirt der Aether langsam Brom und liefert ein syrupdickes Dibromid. In gleicher Weise absorbirt der Aether Jodwasserstoffgas und liefert damit ein öliges Additionsprodukt. Beim Kochen mit Barytwasser wird der Aether verseift und neben Zimmtsäure entsteht Benzal-malonsäure. Das Reaktionsprodukt wurde mit Salzsäure zersetzt, wobei eine krystallinische Säure sich ausschied, mit Aether ausgeschüttelt und die ätherische Lösung nach dem Verjagen des Aethers mit Chloroform ausgekocht, um die Zimmtsäure von der in Chloroform unlöslichen Benzal-malonsäure zu trennen. Die Letztere wurde alsdann aus heissem Wasser umkrystallisirt. Bei der Verseifung wird übrigens ein Theil der Säure in Benzaldehyd und Malonsäure zerlegt. Die Benzal-malonsäure lässt sich leichter noch durch 8- bis 10stündiges Erwärmen eines Gemisches gleicher Theile von Benzaldehyd und Malonsäure auf dem Wasserbade darstellen. Die Säure bildet glasglänzende, dicke Prismen, ist schwer in kaltem, sehr leicht in heissem Wasser, leicht in Alkohol, Essigäther, Aceton, etwas schwerer in Essigsäure und Aether, kaum in Benzol, Chloroform und Ligroin löslich, schmilzt unter Zersetzung

in Kohlensäure und Zimmtsäure bei 195—196° und zerfällt beim Kochen mit Wasser zum grösseren Theil in Benzaldehyd und Malonsäure, zum kleineren Theil in Kohlensäure und Zimmtsäure. Ihre Salze, welche meist gut krystallisiren, sind gegen kochendes Wasser beständiger. Das Silbersalz, $C_{10}H_6O_4Ag_2$, ist ein weisser, kaum löslicher Niederschlag. Durch Natriumamalgam wird die Säure zu Benzylmalonsäure, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$, reducirt. Dieselbe wurde aus der angesäuerten Lösung mit Aether ausgeschüttelt und dann aus Benzol umkrystallisirt und bildet weisse, bei 117° schmelzende Prismen, welche in höherer Temperatur unter Kohlensäureentwicklung sich zersetzen. Durch Brom wird Benzylmalonsäure nur bei Gegenwart von Wasser verändert und es bildet sich unter Kohlensäureentwicklung neben anderen Produkten bei 131—132° schmelzende (α -) Bromzimmtsäure.

Wendet man zur Verseifung des Benzylmalonsäureäthers statt Barytwasser alkoholische Kalilauge an, so erhält man nicht Benzylmalonsäure, sondern Aethoxymalonsäure, $C_6H_5 \cdot CH(OC_2H_5) \cdot CH(CO_2H)_2$, deren Kaliumsalz in kurzen Prismen krystallisirt, deren Silbersalz, $C_{12}H_{12}O_5Ag_2$, als Niederschlag erhalten wird und deren Baryumsalz auch in heissem Wasser schwer lösliche Nadelchen bildet. Dagegen ist die freie Säure, welche in reinem Zustande nicht gewonnen werden konnte, sehr wenig beständig und geht leicht durch heisses Wasser, ebenso durch Erhitzen auf 110—120° in Benzylmalonsäure über.

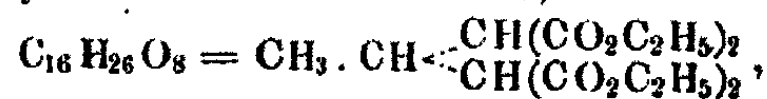
Auf Aethylmalonsäureäther wirkt Benzaldehyd bei Gegenwart von Salzsäure nicht ein.

Pinner.

Ueber die Einwirkung von Fettaldehyden auf Malonsäure und Aethylmalonat von T. Komnenos (*Ann.* 218, 145—169). Wenn man Malonsäure mit 2 Molekülen Paraldehyd und dem gleichen Gewicht Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad am Rückflusskühler und unter dem Druck einer vorgelegten, etwa 300 mm langen Quecksilbersäule erwärmt, so entweicht Kohlensäure und bei der fraktionirten Destillation erhält man Crotonsäure und bei 282—284° siedend das Anhydrid einer Säure $C_6H_{10}O_4$, der Aethylidendiessigsäure. Wendet man vom Essigsäureanhydrid einen starken Ueberschuss an, so erhält man kaum Spuren von Crotonsäure und der Aethylidendiessigsäure, sondern reichliche Mengen von Aethylidendiacetat. In grösserer Menge erhält man Crotonsäure, wenn man Malonsäure mit Paraldehyd, der natürlich bei der Reaktion in Aldehyd übergeht, und Eisessig in einem mit aufsteigendem und durch Eis gekühlten Schlangrohr verbundenen Gefässe erwärmt. In geringen Mengen entstehen die beiden Säuren beim Erhitzen von Aldehyd mit einer wässerigen Lösung von Malonsäure oder malonsaurem Kali.

Das Anhydrid der Aethylidendiessigsäure, $C_6H_8O_3$, bildet, aus kochendem Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt, feine, bei 46° schmelzende Prismen, ist kaum löslich in kaltem Wasser, leicht und unter Uebergang in die Säure löslich in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Eisessig, kaum in Petroleumäther. Die freie Säure, $C_6H_{10}O_4$, krystallisirt aus mit Schwefelkohlenstoff versetztem heissem Chloroform in glasglänzenden Prismen oder Tafeln, schmilzt bei $85-86^\circ$, ist leicht in Wasser, Alkohol, Aether, etwas schwerer in Benzol und Chloroform, sehr schwer in Schwefelkohlenstoff und Petroleumäther löslich und zerfällt bei der Destillation in Wasser und ihr Anhydrid. Das Silbersalz, $C_6H_8O_4Ag_2$, ist ein kaum löslicher, pulveriger Niederschlag, das Calciumsalz, $C_6H_8O_4Ca$, eine ziemlich leicht lösliche Krystallmasse, das Bleisalz, $C_6H_8O_4Pb + \frac{1}{2}H_2O$, lange rhombische Nadelchen ($a:b:c = 0.6831:1:0.6072$). Die Lösung des Calciumsalzes giebt mit Eisenchlorid eine hellbraunrothe, mit Mercuronitrat und mit Bleisubacetat eine weisse Fällung. Die Aethylidendiessigsäure ist nach Verfasser $CH_3 \cdot CH \cdot (CH_2CO_2H)_2$, d. h. β -Methylglutarsäure.

Erhitzt man Malonsäureäther mit Paraldehyd oder besser mit Acetaldehyd (2 Moleküle) und Essigsäureanhydrid ($1\frac{1}{2}$ Moleküle) in geschlossenen Gefässen auf 100° , destillirt zunächst unter gewöhnlichem Luftdruck die niedrig siedenden Antheile ab und fraktionirt den über 210° siedenden Theil im Vacuum, so erhält man als Hauptprodukt Aethylidenmalonsäureäther, $CH_3 \cdot CH : C(CO_2C_2H_5)_2$, als ein farbloses, unter 17 mm Druck bei $115-118^\circ$ siedendes, angenehm, etwas nach Campher riechendes Oel. Neben diesem Aether entsteht, jedoch erst bei der Fraktionirung durch Einwirkung von Malonsäureäther auf Aethylidenmalonsäureäther, wie besondere Versuche kennen lehrten, Aethylidendimalonsäureäther,



ein dickes, bei gewöhnlichem Druck nicht destillirbares Oel, welches bei 20 mm Druck bei $209-212^\circ$ übergeht. Der Aethylidenmalonsäureäther liefert bei der Verseifung mit Barytwasser bei gewöhnlicher Temperatur neben schwer löslichen Barytsalzen, unter denen malonsaures Baryum sich befindet, ein leicht lösliches Baryumsalz, welches mit Alkohol gefällt und in das Silbersalz übergeführt wurde. Dieses hatte die Zusammensetzung $C_8H_8O_5Ag_2$ und ist ebenso wie das Baryumsalz amorph. Die Verseifung mit wässrig alkoholischer Kalilauge lieferte Salze, die mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt wurden. Aus den erhaltenen freien Säuren konnte durch Ausschütteln mit Aether und Destilliren nur die Aethylidendiessigsäure isolirt werden. Auch aus dem Aethylidendimalonsäureäther konnte durch Verseifen mit Kalilauge und Destillation der freigemachten Säuren, die wie oben unter Kohlen-

säureentwicklung erfolgt, nur Aethylidendiessigsäure in reinem Zustande gewonnen werden.

Durch Erwärmen von Propionaldehyd, Malonsäure und dem halben Gewicht Eisessig wurde Propylidenessigsäure und Propylidendiessigsäure gewonnen. Die Propylidenessigsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, siedet bei $194-198^\circ$, besitzt crotonsäureartigen Geruch, ist wenig löslich in Wasser, dickflüssig und hat das spezifische Gewicht 0.9922 bei 15° . Das Silbersalz, $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{Ag}$, ist ein auch in heissem Wasser schwer löslicher Niederschlag. Die Propylidendiessigsäure (β -Aethylglutarsäure), $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$, wurde durch Auskochen des bei $240-300^\circ$ übergehenden Oeles mit Wasser, längeres Erhitzen der wässerigen Lösung mit Wasserdampf zur Entfernung flüchtiger Produkte, und Eindampfen der Lösung gereinigt. Es krystallisirt aus Chloroform in kleinen Prismen, schmilzt bei 66 bis 67° und ist leicht in Wasser, Weingeist, Aether, Chloroform löslich. Die Ausbeute an diesen beiden Säuren ist gering.

Methylal, Malonsäure und Eisessig mit Schwefelsäure versetzt und bei 0° stehen gelassen, lieferten kein greifbares Produkt; Chloral und Malonsäureäther geben mit Essigsäureanhydrid auf $150-160^\circ$ erhitzt, Trichloräthylidenmalonsäureäther, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, welches im Vacuum (23 mm) bei $160-164^\circ$ destillirt; malonsaures Silber giebt mit einer ziemlich concentrirten Lösung von Dichloressigsäure gekocht unter Kohlensäureentwicklung neben Chlorsilber Fumarsäure.

Pinner.

Condensationen des Acetessigäthers mit Aldehyden von L. Claisen und F. E. Matthews (*Ann.* 218, 170—185). Ausser dem durch Einleiten von Salzsäuregas in ein äquimolekulares Gemisch von Acetaldehyd und Acetessigäther entstehenden und bereits in diesen *Berichten* (XIV, 345) beschriebenen Acetäthylidenessigäther (α -Acet-

crotonsäureäther), $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \\ \searrow \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$, haben Verfasser folgende

Verbindungen dargestellt. Acetisobutylidenessigäther,



aus Isobutylaldehyd und Acetessigäther mittelst Salzsäure erhalten, ist eine pfefferminzartig riechende, bei $219-222^\circ$ siedende Flüssigkeit. Acetisamylidenessigäther, $\text{C}_6\text{H}_8(\text{C}_5\text{H}_{10})\text{O}_3$, eine unter geringer Zersetzung bei $237-241^\circ$ siedende Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 0.9612 bei 15° . Acettrichloräthylidenessigäther, $\text{C}_6\text{H}_8(\text{C}_2\text{HCl}_2)_2\text{O}_3$, durch Erhitzen von Chloralanhydrid und Acetessigäther mit Essigsäureanhydrid gewonnen, ist nur im Vacuum destillirbar und hat das spezifische Gewicht 1.342 bei 15° . Acetallylidenessig-

äther konnte nicht in reinem Zustande gewonnen werden. Acetfurfuralessigäther, $C_6H_8(C_3H_4O)_3$, wie die aus Chloral dargestellte Verbindung gewonnen, krystallisirt nach dem Fractioniren im Vacuum in diamantglänzenden, rhombischen Tafeln ($a : b : c = 0.439 : 1 : 0.46454$; Formen: $2P\checkmark$, $P\checkmark$, $\infty P\checkmark$, $\infty P\checkmark$, ∞P), schmilzt bei 62° , destillirt bei 30 mm Druck bei $188-189^\circ$ und ist leicht in Alkohol, Essigsäure, Chloroform, Benzol, schwerer in Aether, noch schwieriger in Ligroin löslich.

Bei den durch Salzsäure vermittelten Condensationen des Acetessigäthers entstehen zunächst chlorhaltige Produkte, indem wahrscheinlich aus dem Aldehyd und Salzsäure sich das Chlorhydrin, $R \cdot CH(OH)Cl$, bildet und dieses mit dem Acetessigäther unter Wasserabspaltung in $CH_3 \cdot CO \cdot CH \begin{matrix} CHClR \\ \diagdown \\ CO_2C_2H_5 \end{matrix}$ übergeht. Diese chlorhaltigen Produkte zersetzen sich bei der Destillation. Sie lassen sich jedoch isoliren, wenn man das mit Salzsäure behandelte Produkt nach mehrtägigem Stehen nochmal mit Salzsäure sättigt, nach abermaligem Stehen in Eiswasser giesst und das bald erstarrende Produkt mit Wasser und mit etwas Petroleumäther wäscht. Aus Benzaldehyd und Acetessigäther erhält man so zwei isomere Verbindungen $C_{13}H_{15}ClO_3$, von denen die eine in Petroleumäther leicht löslich ist und bei $40-41^\circ$ schmilzt, die andere darin schwer sich löst und bei $71-72^\circ$ schmilzt. Beide hauchen an feuchter Luft Salzsäure aus.

Sättigt man ein Gemisch von Benzaldehyd und Aethylacetessigäther mit Salzsäuregas und lässt es 8 bis 10 Tage stehen, so bildet sich zu etwa $\frac{1}{4}$ Benzalacetäthylelessigäther, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2C_2H_5$, welcher bei 22 mm Druck bei circa $210-220^\circ$ siedet. In gleicher Weise entsteht aus Benzaldehyd und Diäthylacetessigäther der Benzalacetdiäthylelessigäther, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CO_2C_2H_5$, welcher im Vacuum (16 mm) bei $200-205^\circ$ übergehend, eine farblose, bei $101-102^\circ$ schmelzende Krystallmasse bildet, leicht in Aether und Chloroform, schwerer in Alkohol und Petroleumäther sich löst und durch Brom in ein bei 55° schmelzendes Dibromid sich umwandelt. Dieselbe Verbindung entsteht beim Behandeln des Benzalacetäthylelessigäthers mit Natriumäthylat und Jodäthyl.

Pinner.

Ueber einige zur Gruppe der Kreatine und Kreatinine gehörende Verbindungen von E. Duvillier (*Compt. rend.* 96, 1583). Durch Zusammenstellen von α -Methylamido- und α -Aethylamidocaprinsäure mit Cyanamid hat Verfasser die entsprechenden Cyamide oder Kreatinine erhalten. Das α -Methylamidocaprocyanidin, $C_8H_{15}N_3O = C(NH) \begin{matrix} NCH_3 \\ \diagdown \\ NH \end{matrix} \cdot C_6H_{10}O$, ist ein wenig in kaltem,

ziemlich in heissem Wasser, sehr leicht in Weingeist lösliches Pulver; die entsprechende Aethylverbindung, $C_9H_{17}N_3O$, bildet Nadeln von gleicher Löslichkeit. Ferner wurden einige Salze des α -Oxybutyrocyamins (vergl. diese Berichte XIII, 1989) dargestellt. Das freie Cyamin löst sich bei 15° in 181 Theile Wasser. Das Chlorhydrat hinterbleibt als nicht krystallisirender Syrup. Das wenig in Alkohol, mässig in Wasser lösliche Sulfat, $(C_5H_{11}N_3O_2)_2 \cdot H_2SO_4 + H_2O$, bildet dem Kaliumsulfat ähnliche Krystalle. Sublimat und salpetersaures Quecksilberoxyd erzeugen in der Lösung des Cyamins erst nach Zusatz eines Tropfens Kalilauge Niederschläge.

Pinner.

Ueber einige Umwandlungsprodukte der Glutarsäure oder normalen Brenzweinsäure von O. Bernheimer (*Gazz. chim.* XII, 281). Glutarimid, $C_5H_7NO_2$, wird dargestellt durch Erhitzen von glutarsaurem Ammoniak im Oelbad auf $175-180^\circ$. Die Masse wird mit siedendem Alkohol ausgezogen, beim Erkalten der Lösung scheidet sich das Glutarimid in glänzenden, bei $151-152^\circ$ schmelzenden Blättchen ab. Es sublimirt unzersetzt, ist in Wasser und in siedendem Benzol löslich, in Aether fast unlöslich. Bei der Destillation des Glutarimids über Zinkstaub erhielt man eine Flüssigkeit, welche neben einem Kohlenwasserstoff eine Base enthält. Durch Behandlung dieses Destillationsproduktes mit Zinn und Salzsäure wurde in sehr kleiner Menge eine Base von den Eigenschaften des Piperidins erhalten. Wird Glutarimid mit Phosphorpentachlorid auf $50-60^\circ$ erwärmt, so entsteht neben Phosphoroxychlorid und Chlorwasserstoff eine dunkle Flüssigkeit, aus welcher Petroleumäther ein krystallinisches Produkt auszieht. Dasselbe, durch Destillation mit Wasserdampf und Krystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt, bildet Nadeln, welche gegen 60° schmelzen und die Zusammensetzung $C_5H_6Cl_3N$ besitzen. Durch Erhitzen dieses Chlorids mit concentrirter Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 150° wurde eine bei $148-150^\circ$ siedende Flüssigkeit erhalten, welche annähernd die einem Monochlorpyridin entsprechenden analytischen Zahlen ergab. Verfasser hält das krystallinische Chlorid demnach für ein Chlorderivat des Piperidins.

Dübner.

Die Löslichkeit des Strontiumsaccharates in Wasser von C. Scheibler (*Dingl. Journ.* 248, 428 aus *N. Ztschr. f. Rübenzuckerindustrie* 1883, 10, 229) findet sich in der folgenden, gekürzten Tabelle, in welcher t die Temperatur, M , Z , SrO und Kr der Reihe nach die im Liter der Lösung vorhandenen Gramme Monosaccharat ($C_{12}H_{22}O_{11} \cdot SrO$), Zucker, Strontiumoxyd und krystallinisches Strontiumhydrat ($H_2SrO_2 + 8H_2O$), D das specifische Gewicht der Lösung bei 17.5° und B die Grade Brix bedeuten:

t	M	Z	SrO	Kr	D	B
0	28.2	21.80	6.60	16.93	1.01775	4.51
10	37.5	28.79	8.71	22.35	1.02844	5.93
20	48.6	37.31	11.29	28.96	1.03038	7.64
30	62.7	48.13	14.57	37.37	1.03919	9.77
40	82.3	63.18	19.12	49.05	1.05144	12.69
50	121.9	93.58	28.32	72.65	1.07619	18.40

Bei 60° beginnt das Monosaccharat sich zu zersetzen. Gabriel.

Beiträge zur Kenntniss des Benzochinons von Bernh. Scheid (*Ann. Chem. Pharm.* 218, 195—231). Verfasser hat eine Reihe von Versuchen ausgeführt, um zu entscheiden, ob nicht im Chinon entgegen der jetzt geltenden Anschauung eine Hydroxylgruppe enthalten sei. — Phosphortrichlorid wirkt auf Chinon beim Erwärmen auf 40° äusserst heftig ein und es entsteht ein phosphorhaltiges Produkt, welches bei der Zersetzung mit Wasser Chlorhydrochinon neben wenig Dichlorhydrochinon liefert. Mit Hydrochinon am Rückflusskühler erwärmt, liefert Phosphortrichlorid eine dickliche Flüssigkeit, anscheinend $C_6H_5O_2PCl_2$ zusammengesetzt, welche durch Wasser in Salzsäure, phosphorige Säure und Hydrochinon sich zerlegt. — Durch Phosphoroxchlorid wird Chinon beim Erwärmen auf 100° in Verbindungen übergeführt, die bei der Zersetzung durch Wasser Chlorhydrochinon, etwas Dichlorhydrochinon und eine schwarze amorphe Masse liefern. Chloracetyl verwandelt das Chinon schon bei gewöhnlicher Temperatur in Diacetylchlorhydrochinon, $C_6H_3Cl(OC_2H_3O)_2$, welches bei 99° schmelzende Krystalle bildet. Daraus glaubt Verfasser den Schluss ziehen zu müssen, dass in der That im Chinon ein Hydroxyl vorhanden sei. Hydrochinon wird durch Chloracetyl in Diacetylhydrochinon (Schmelzpunkt 121°) übergeführt. Essigsäureanhydrid wirkt auf Chinon erst bei 200° ein und erzeugt Diacetylhydrochinon (vergl. Sarauw, *diese Berichte* XII, 680 und *Ann. Chem. Pharm.* 209, 129, Hesse, *Ann. Chem. Pharm.* 200, 240). Versuche, das Chlordiacetylhydrochinon in ein Triacetylderivat mittelst Silberacetat, Blei- und Natriumacetat überzuführen, hatten negativen Erfolg, ebenso wenig konnte aus Chlorhydrochinon durch Schmelzen mit Kali ein Trioxyphenol erhalten werden. Beim Erhitzen für sich auf 150—170°, ferner beim Erhitzen mit luftfreiem Wasser in geschlossener Röhre wird das Chinon in Chinhydrin, Hydrochinon und braune Produkte zersetzt. Phosgenäther wirkt auf Chinon und auf Hydrochinon erst bei so hoher Temperatur (150—160°) ein, dass tiefgreifende Zersetzungen stattfinden. Chlorsulfonsäure zersetzt Chinon vollständig, aus Hydrochinon scheint dieselbe verschiedene Sulfonsäuren zu erzeugen. Pinner.

Ueber das Saponin von Ed. Stütz (*Ann. Chem. Pharm.* 218, 231—256). Verfasser hat das Saponin aus *Cort. Quillaj*, durch Auskochen mit Wasser, Verdampfen der Auskochung zum trockenen Extrakt und Ausziehen des Letzteren mit 80procentigem heissem Alkohol, wobei beim Erkalten der Lösung das Saponin in Flocken sich abscheidet, dargestellt. Auf je 50 g des Extraktes wurden 1000 g Alkohol verwendet. Nach wiederholtem Auflösen der Flocken in heissem 90procentigem Alkohol und Abscheidenlassen durch Erkalten der Lösung zeigte das Saponin noch einen Aschengehalt von circa 24 pCt., bestehend aus wenig Chloralkalien, ferner Sulfaten und Carbonaten des Kaliums, Calciums und Magnesiums. Es war ein weisses, amorphes Pulver von schwach adstringirendem Geschmack, der jedoch geringen Verunreinigungen zuzuschreiben war und ergab in der Analyse eine durch die Formel $C_{19}H_{30}O_{10}$ auszudrückende Zusammensetzung. In concentrirter wässeriger Lösung mit concentrirtem Barytwasser versetzt, giebt es eine Barytverbindung, $2C_{19}H_{30}O_{10} \cdot Ba(OH)_2$. Die Baryumverbindung ist als Niederschlag in Wasser löslich und wird durch Kohlensäure, jedoch nicht vollständig, zersetzt. Um für die erwähnte Zusammensetzung des Saponins weitere Belege zu liefern, hat Verfasser Acetylverbindungen desselben darzustellen gesucht und zwar sowohl durch Kochen der Verbindung mit Essigsäureanhydrid, wie mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, wie auch mit Essigsäureanhydrid und Chlorzink und dabei stets andere Acetylverbindungen erhalten. Diesen Acetylverbindungen schreibt Verfasser folgende Zusammensetzung zu: 1) durch halbstündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid erhalten, Schmelzpunkt $159—162^{\circ}$: $C_{19}H_{26}O_{10}(C_2H_3O)_4$, 2) durch zweistündiges Kochen mit $C_4H_6O_3$ erhalten, Schmelzpunkt $97—100^{\circ}$: $C_{19}H_{25}O_{10}(C_2H_3O)_5$. 3) Durch Kochen mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid erhalten, Schmp. $142—145^{\circ}$: $C_{19}H_{25}O_{10}(C_2H_3O)_5$. 4) Durch Erhitzen mit Chlorzink und Essigsäureanhydrid, bis eben das Saponin nach lebhafter Reaction gelöst war, Schmp. $135—138^{\circ}$: $C_{19}H_{25}O_{10}(C_2H_3O)_5 \cdot C_4H_6O_3$. 5) Durch weiteres 5 Minuten langes Erhitzen mit derselben Mischung, Schmp. $82—85^{\circ}$: $C_{19}H_{25}O_{10}(C_2H_3O)_5 \cdot 2C_4H_6O_3$. 6) Durch einständiges Kochen mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid dargestellt, Fällern mit Wasser und nochmaliges zweistündiges Kochen mit viel Anhydrid, Schmp. ? : $C_{19}H_{25}O_{10}(C_2H_3O)_5 \cdot 2C_4H_6O_3$. 7) Durch halbstündiges Kochen mit Buttersäureanhydrid erhalten, Schmelzpunkt $68—72^{\circ}$: $C_{19}H_{26}O_{10}(C_4H_7O)_4$. Die Verseifung dieser Verbindungen wurde mit verdünnter Schwefelsäure bei 180° ausgeführt.

Pinner.

Ueber Violaquercitrin, ein neues Glycosid, von K. Mandelin, (*Pharm. Ztschr. f. Russl.* 1883, 329—334). Der aus dem gepulverten Kraut von *Viola tricolor var. arvensis* gewonnene alkoholische Auszug

wurde verdunstet, der Rückstand mit Wasser behandelt, die erhaltene dunkelbraune Lösung mit Benzin geschüttelt, wobei Salicylsäure in Lösung ging, während sich hellgelbe, mikroskopische Nadelchen von Violaquercitrin, $C_{42}H_{42}O_{21}$, abschieden, welche in heissem Wasser, Alkalien und Alkohol löslich, durch kochende verdünnte Mineralsäure in Quercitrin (48.61 pCt.) und gährungsfähigen Zucker (55.77 pCt.) nach folgender Gleichung zerfallen: $C_{42}H_{42}O_{21} + 5H_2O = C_{24}H_{16}O_{11} + 3C_6H_{12}O_6$. Das quantitative Verhältniss zwischen Zucker und Quercitrin ist dem bei der Spaltung des Rutins (Weiss, 1842) beobachteten sehr ähnlich, jedoch liefert letzteres mit Hefe nicht gährenden Zucker. Ausserdem tritt bei der Spaltung des Violaquercitrins stets eine gewisse Menge fluorescirender Substanz auf. Gabriel.

Ueber Bestandtheile der Pilze, *Lactarius piperatus* und *Elaphomyces granulatus* von Theodor Bissinger (*Arch. Pharm.* 1883, 321—344). Nach einer Zusammenstellung der Arbeiten, welche sich mit der Untersuchung der in den Pilzen enthaltenen Stoffe beschäftigen, giebt Verfasser seine Resultate bezüglich einer im *Lactarius piperatus* Fr. (Pfefferschwamm) enthaltenen Fettsubstanz; selbige liefert durch Verseifen mit Kali die bereits von Thörner (*diese Berichte* XII, 1635) aus *Agaricus integer* isolirte, bei 69—70° schmelzende Säure, $C_{15}H_{30}O_2$, ferner Glycerin, Buttersäure, und eine bei 36—37° schmelzende Substanz, deren Analysen annähernd zur Formel $C_{14}H_{30}O$ führen (gefunden C = 72.86, H = 13.56 pCt.). Verfasser bestätigt ferner die Beobachtung von Böttger und von Ludwig und Busse (1869), derzufolge Mannit in *Elaphomyces granulatus* vorkommt. Am Schluss der Arbeit finden sich die Resultate der Aschenanalyse von *Lactarius piperatus* zusammengestellt. Gabriel.

Algin, ein neuer Körper aus einigen häufiger vorkommenden Arten von Meeresalgen von Edward C. C. Stanford (*Chem. News* 47, 254—257; 267—269). Wenn die langen flachen Zweige der Laminariaarten (besonders *L. Henophylla*) nach der Entfernung der Salze dem Regen ausgesetzt werden, so zeigen sich die Säcke an den Zweigen mit einer Flüssigkeit erfüllt, welche nach dem Verdunsten einen albuminähnlichen, in Wasser gar nicht, in dünner Alkalilösung leicht löslichen Körper, das Algin zurücklässt. Man zieht daher die Pflanzen mit schwacher Alkali- (besser Soda-) Lösung aus und filtrirt die kleisterartige, erwärmte Lösung durch Leinenfilter von ungelöster Cellulose ab und gewinnt das Algin nach dem Abdampfen in traganthgummiähnlichen Stücken oder durchsichtigen und biegsamen Plättchen. Es unterscheidet sich von Gelatine, Stärke, Gummiarabicum, Traganth und Pectin, und giebt mit den meisten Metallsalzen Fällungen. Abzüglich der ca. 20 pCt. Asche (= Natriumcarbonat) ergibt sich die

Zusammensetzung des Algins zu C = 44.39, H = 5.47, N = 3.77, S = 0.12 pCt. Vielleicht lässt es sich als Appretur für Zeuge, als Nahrungsmittel auf Grund des Stickstoffgehaltes, als Bindemittel für pulverförmige Stoffe als Mittel gegen Kesselstein etc. verwenden.

Aus den beigegebenen Tabellen ist ferner ersichtlich, in welchen Beträgen die in den gewissen Seepflanzen (Fucus- und Laminariaarten) vorhandenen Salze durch successive Extraktion mit Wasser ausgezogen werden können.

Gabriel.

Ueber die Gährung des Brotteigs von G. Chicanard (*Compt. rend.* 96, 1585). Bei der Gährung des Brotteigs mittelst Sauerteig oder Hefe findet nach Verfasser nicht, wie gewöhnlich angenommen wird, Bildung von Alkohol statt, sondern das Amylum des Teigs erleidet überhaupt keine Veränderung und es ist lediglich das Gluten, welches in Gährung versetzt wird. Verfasser zieht diesen Schluss aus folgenden Beobachtungen. Der Teig enthält keine lösliche Stärke, das gebackene Brot in reichlicher Menge. Die Menge des reducirenden Zuckers ist gleich gross im Mehl, im Teig und im Brot, so dass der im Mehl vorkommende Zucker bei der Gährung nicht zersetzt wird. Im Mehl ist Eiweiss enthalten, welches durch Hitze coagulirbar ist und durch Salpetersäure oder Ferrocyankalium und Essigsäure gefällt wird, im Teig ist kein durch Hitze coagulirbares Eiweiss enthalten, dagegen durch Salpetersäure und Blutlaugensalz fällbare Albuminoide und durch Gerbsäure fällbare Peptone, im Brot endlich keine Albumine und keine Albuminoide, nur Peptone. — Unter dem Mikroskop beobachtet man völlige Abwesenheit von *Saccharomyces*, dafür zahlreiche Bakterien. Endlich besteht das bei der Gährung sich entwickelnde Gas zu 70 pCt. aus Kohlensäure, zu 30 pCt. aus einem Gemisch von Wasserstoff und Stickstoff, gerade so wie das bei der fauligen Gährung von Eiweissstoffen auftretende Gas.

Pinner.

Ueber die Gase, welche bei der Umwandlung des Grases in Heu entwickelt werden von Percy F. Frankland (*Chem. Soc.* 1883, 294—301). Die Resultate dieser Untersuchung werden in folgende Sätze zusammengefasst: 1. Ein verhältnissmässig trockenes Gras entwickelt in kurzer Zeit beträchtliche Gasmengen, welche fast nur aus Kohlensäure bestehen und nur Spuren Wasserstoff und Kohlenwasserstoffe enthalten. 2. Die Gasentwicklung findet in gleicher Weise statt in gewöhnlicher Luft, wie in einer Atmosphäre von Kohlensäure, Sauerstoff oder Wasserstoff; auch ist die Zusammensetzung des entstandenen Gases stets dieselbe, ausser wenn Sauerstoff das umgebende Gas bildete; in diesem Falle mischt sich der freigewordenen Kohlensäure eine beträchtliche Menge Stickstoff bei. 3. Findet die Zersetzung des Grases unter Wasser statt, so werden grosse Gas-

mengen entbunden, welche beträchtliche Mengen Wasserstoff enthalten. Das Auftreten desselben ist zweifellos durch milchsaurer Gährung verursacht, da Essigsäure, Milchsäure, Spuren von Propionsäure und Bacterien in dem Wasser gefunden worden sind. Schertel.

In dem Referat: »über einige Phenolderivate« von L. Henry (*diese Berichte XVI*, 1378) befindet sich eine irrthümliche Angabe. Der Aethylendiphenoläther, $C_2H_4(O C_6H_5)_2$, welcher in kleiner Menge als Nebenprodukt bei der Einwirkung von Phenolkalium auf Aethylenchlorobromid entsteht, siedet nicht bei 230° , wie dort mitgetheilt ist, sondern diesen Siedepunkt, wie alle anderen daselbst angeführten Eigenschaften besitzt der durch alkoholische Kalilauge aus Chloräthylphenoläther, leichter aus Bromäthylphenoläther zu erhaltende Aethylenäthylphenoläther, $C_2H_4(O C_2H_5)(O C_6H_5)_2$. Pinner.

Physiologische Chemie.

Ueber eine aus den Lungen und dem Speichel Schwindsüchtiger gewonnene zuckerartige Substanz von A. G. Pouchet (*Compt. rend.* 96, 1603). Verfasser hat letzthin mitgetheilt, dass es ihm gelungen ist, aus den Lungen u. s. w. von Schwindsüchtigen ein Kohlenhydrat, $C_{12}H_{20}O_{10}$, zu isoliren. Diese Substanz bräunt sich in wässriger Lösung durch Oxydation schnell und schimmelt; sie reducirt nicht direkt Fehling'sche Lösung, aber nach dem Kochen mit Säuren; sie lenkt sehr schwach die Polarisationssebene nach rechts ab; sie wird weder durch Chlorwasser, noch durch Gerbsäure gefällt, giebt mit Jodjodkaliumlösung keinerlei Färbung, mit Quecksilberchlorid und -nitrat dichte, in der Hitze sich lösende Niederschläge, mit Silbernitrat zunächst eine Trübung, aber bald lässt sie metallisches Silber sich abscheiden. Vom Glycogen unterscheidet sich dieses Kohlenhydrat ausser durch diese Reaktionen schon durch seine Klarlöslichkeit in Wasser. Pinner.

Harnuntersuchung auf Zucker von Gautrelet (*Arch. Pharm.* 1883, 394; aus *Rép. pharm.* X, 5369). Während die Reduktion durch den Zucker beim Kochen selbst erfolgt und sich beim Abkühlen nicht vermehrt, beginnt bei der Harnsäure die Reduktion erst, wenn man das Probirrohr aus der Flamme zurückzieht, und die Reaktion dauert sogar während des Erkaltens fort. Gabriel.

Eine neue Reaktion zum Nachweis des Albumins im Harn von Arthur R. Haslam (*Chem. News* 47, 239). Ein mit wenig

Kochsalz versetzte Eiweisslösung soll nach dem Verfasser auch in verdünntestem Zustande durch Eisenchlorid gefällt werden. Welchen Grad des Vertrauens die Angaben des Verfassers verdienen, möge danach bemessen werden, dass er zur Verhütung einer Fällung des Eisenchlorides durch die Phosphate des Harns einen Zusatz von Essigsäure vorschreibt.

Schertel.

Analytische Chemie.

Spektroskopische Untersuchung mit strahlender Materie: eine neue Methode der Spektralanalyse von William Crookes (*Chem. News* 1883, 47, 261—264). Unter dem Einfluss der strahlenden Materie (vergl. des Verfassers frühere Untersuchungen) zeigt eine grosse Zahl von Stoffen eine Fluorescenz, welche im Spektralapparat betrachtet eine citronengelbe Linie erkennen lässt. Nach mannigfaltigen, vergeblichen Versuchen wurde Yttrium als Grund dieser Erscheinung erkannt: reines, geglühtes Yttriumsulfat giebt nämlich im Rohr für strahlende Materie (*radiant matter tube*) phosphorescirend ein prachtvolles Spektrum, bestehend aus einem breiten rothen, einem intensiven citrongelben Band und zwei fast ebenso glänzenden grünen Bändern: andere schwächere Linien sind nicht charakteristisch; Spuren von Yttriumsulfat zeigen nur das citrongelbe, grössere Mengen noch das erste und dann das zweite grüne Band. Reine, mit Ammoniak gefüllte Yttererde phosphorescirt dagegen gar nicht, giebt also auch kein Spektrum; ist sie durch Glühen aus dem Oxalat bereitet, so giebt sie ein Spektrum, welches aber nur etwa $\frac{1}{20}$ Intensität des vom Sulfat stammenden besitzt. — Mit Hilfe derartiger Spektralbeobachtungen kann man den Gehalt eines Körpers an Yttrium annähernd bestimmen, und es wurden gefunden in der rothen Koralle $\frac{1}{200}$, in Strontianit $\frac{1}{500}$, in Calcit $\frac{1}{10000}$, in Tabaksasche $\frac{1}{1000000}$ Theile Yttrium.

Gabriel.

Apparat zur Maassanalyse von B. Kohlmann (*Arch. Pharm.* 1883, 345—347). Der Verfasser nimmt der grösseren Bequemlichkeit halber die Titration statt aus einer Bürette aus einer graduirten, oben mit Gummiball geschlossenen Pipette vor; letztere ist in den Hals der die Titrelösung enthaltenden Vorrathsflasche eingeschliffen, und dient nach beendetem Versuch als Stöpsel derselben.

Gabriel.

Nachweis von Schwefelkohlenstoff von Vitali (*Arch. Pharm.* 1883, 381—382). Durch die zu prüfende Flüssigkeit wird sorgfältigst gereinigtes Wasserstoffgas geleitet und das austretende Gas entweder entzündet (Bildung und Nachweis von schwefliger Säure, Abscheidung

von Schwefel resp. Schwefelsilber auf einer Porzellan- resp. Silberplatte) oder durch alkoholisches Kali geleitet, welches alsdann auf Zusatz von Ammoniummolybdat und Schwefelsäure eine allmählig in Weinroth übergehende Rosafärbung (Molybdänäthylsulfocarbonat) zeigt. Man kann die Gase auch durch siedende, mit Alkali versetzte alkoholische Bleilösung gehen lassen (Schwefelblei). Gabriel.

Ueber die Gegenwart von Kupfer in Cereallen von Edw. Willoughby (*The Analyst* VIII, 83). Die Mittheilung enthält die Resultate der Arbeiten älterer und neuerer Forscher ohne eigenen Beitrag des Verfassers. Schortel.

Neue Methode der volumetrischen Bestimmung des Mangans insbesondere in Eisen und Stahl von Rud. Schöffel und Ed. Donath (*Diagl. J.* 248, 421—424; aus d. *Oestr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenw.* 1883, 229) beruht darauf, dass ein sich rasch absetzender Niederschlag von Mangansuperoxyd entsteht, wenn man Mangansalzlösung in eine stark mit Kalium- oder Natriumcarbonat alkalisch gemachte Chamäleonlösung einfließen lässt ($3\text{MnO} + \text{Mn}_2\text{O}_7 = 5\text{MnO}_2$). Das in der Probe vorhandene Eisen muss als Oxyd in Lösung sein und fällt bei der Titration als solches aus. Die in der zu verwendenden Alkalicarbonatlösung meist vorhandenen reducirenden Stoffe werden durch vorherigen Zusatz von Permanganat zerstört. Gabriel.

Analytische Methoden aus den Vereinigten Staaten von M. Troilius (*Berg- u. Hüttenw. Ztg.* 1883, 254—256). Unter nationaler Flagge werden drei Methoden zur Eisenuntersuchung vorgeführt, deren erste, Abscheidung des Kohlenstoffes aus dem Eisen und Verbrennung desselben, nichts enthält, was der alten Welt neu ist. Bestimmung des Mangans im Eisen: 0.3—5.0 g des Eisens werden in Salzsäure gelöst und fast zur Trockne gedampft. Zum Rückstande wird Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.36—1.4 gegeben, bis zur Lösung gekocht und kleine Krystalle von chlorsaurem Kali zugesetzt. Hierdurch erfolgt die Abscheidung von Manganhyperoxyd, welches aber zur Trennung von mitgerissenem Eisenoxyd nochmals gelöst werden muss. Bestimmung des Eisens nach T. T. Morell. Die etwa 0.2 g Eisen enthaltende Probemenge wird in Eisenchlorid übergeführt, die Lösung mit 3—4 g Jodkalium versetzt und nach vollendeter Reaction eine abgewogene Menge Quecksilber zugegeben. Es bildet sich Quecksilberjodid, welches durch das überschüssige Jodkalium in Lösung gehalten wird; aus dem Gewichtsverluste des zugefügten Quecksilbers wird die Menge des Eisens berechnet. Schortel.

Bestimmung der Härte des Wassers ohne Seifenlösung von Otto Hehner (*The Analyst* VIII, 77—81). Verfasser legt ausführ-

lich dar, weshalb die Clark'sche Härteprobe zu unsicheren Resultaten führen müsse und beschreibt die von ihm gebrauchte Methode zur Bestimmung der vorübergehenden und bleibenden Härte, welche eine Erweiterung von Mohr's Verfahren darstellt. Als Normallösungen bedient er sich einer Schwefelsäure, welche 0.98 g H_2SO_4 im Liter enthält und einer Lösung von 1.06 g reinen, frisch geglühten Natriumcarbonates im Liter; je 1 ccm dieser Lösungen neutralisirt oder fällt 0.001 g $CaCO_3$. 100 ccm des zu prüfenden Wassers werden mit Phenacetolin, Methylorange oder Cochenille versetzt, nahe zum Sieden erhitzt und mit Normalsäure neutralisirt. Jeder ccm zeigt 1 Grad vorübergehender Härte an, berechnet auf 100000 Theile. Andere 100 ccm werden mit einem Ueberschusse der Normalsodalösung in einer Platinschale zur Trockne gedampft, der Rückstand mit frisch ausgekochtem destillirtem Wasser aufgenommen, filtrirt und das heisse klare Filtrat mit der Normalsäure titirt. Die Menge des angewandten Alkalis nach Abzug der verbrauchten Säuremenge zeigt die bleibende Härte an, ausgedrückt in ihrem Aequivalente an kohlensaurem Kalk.

Schortel.

Zusammensetzung des Mineralwassers von Montroud (Loire) von A. Terreil (*Compt. rend.* 96, 1581). Verfasser hat in 60 L. dieses im Jahre 1881 in einer Tiefe von 502 m angebohrten und durch Kohlensäureddruck bis mehrere Meter über die Oberfläche sprudelnden Mineralbrunnens aufgefunden: CO_2 frei — 0.9356 g = 473 ccm, CO_2 gebunden — 2.1994 g, Na_2O — 1.5408 g, CaO — 0.0336, MgO — 0.0224 g, FeO — 0.0118 g, Cl — 0.0390 g, P_2O_5 — 0.0005 g, As_2O_5 — 0.0003 g, SiO_2 — 0.0386, K_2O , Li_2O , Al_2O_3 , SO_3 und J-Spuren, organische stickstofffreie Substanz — 0.0090.

Pinnor.

Zum Nachweis der Aloë — Neue Aloëreaktionen von A. Klunge (*Arch. Pharm.* 1883, 363—364, aus *Schweiz. Wochenschr. f. Pharm.* No. 2). Wässrige Aloë- resp. Aloëlösung wird bis zur annähernden Farblosigkeit verdünnt und mit etwas Kupfersulfat oder -chlorid versetzt, wodurch ziemlich intensive Gelbfärbung (Cupraloë) eintritt, welche durch Zusatz von etwas Chlornatrium oder Bromkalium und darauf folgendes Erwärmen oder durch Alkoholzusatz in intensiv roth bis rosaviolett übergeht. Das auf Zusatz von Jodsäure zu Aloë- resp. Aloëlösung auftretende Roth resp. Violett ist dagegen weniger charakteristisch, weil es nicht mit allen Aloësorten erhalten wird.

Gabriel.

Bericht über Patente

von Rud. Biedermann.

R. Aitken in London. Verfahren und Apparat zum Entgasen geschmolzener Substanzen. (D. P. 22170 vom 12. October 1882.) Auf dem luftdicht schliessenden Deckel des »Entgasers« ist ein Behälter für das geschmolzene Metall. In jenem Apparat wird ein Vacuum erzeugt und dann lässt man durch Oeffnen eines Ventils das Metall einfließen. Dasselbe stösst erst auf eine zerstreuende Fläche, die es in feine Theilchen zertheilt. Die Luftpumpe bleibt dabei immer in Thätigkeit und saugt die Gase ab. Das Metall kann entweder noch flüssig abgezogen werden oder es kann in dem Entgaser zu vollständig dichter Masse erstarren.

G. W. u. E. H. Stevenson in London. Retorte für Leuchtgasfabrikation. (Engl. P. 2978 vom 23. Juni 1882.) Die Erfinder bringen am hinteren Ende der Retorte einen Trichter zum Einfüllen der Kohlen an. In der Retorte bewegt sich eine Welle mit schraubenförmig angeordneten Schaufeln, welche die Kohle hochheben und allmählich nach vorn schaffen. Die Coks gelangen so in ein Coksreservoir am vorderen Ende der Retorte, aus dem sie von Zeit zu Zeit herausgeschafft werden. Die Gasableitung ist die gewöhnliche.

Henry Bower in Philadelphia. Gewinnung von Eisenferrocyanid und Ammoniak aus Gaswasser. (Engl. P. 2918 vom 20. Juni 1882.) Das im Gaswasser enthaltene Cyanammonium wird durch Zusatz der bestimmten Mengen Eisen oder Eisensulf in Ferrocyanammonium umgewandelt. Oder das klare Gaswasser wird durch eine Schicht Eisenspäne filtrirt. Die Flüssigkeit wird dann mit Kalk versetzt; das Ammoniak wird abdestillirt, und aus der Lösung wird nach dem Absetzen und Neutralisiren Berliner Blau gefällt.

Hermann Schmidtman in Leipzig. Verfahren zur Darstellung von Zinkoxyd. (D. P. 21987 vom 9. April 1882.) Zinkerze und Hüttenprodukte, welche das Zink als Schwefelmetall oder schwefelsaures Salz enthalten und zum Verschmelzen zu geringhaltig sind, werden zerkleinert und die Sulfide auf bekannte Weise in schwefelsaure Salze übergeführt. Nach der Auslaugung der Sulfate wird durch Zusatz von Magnesia oder kohlensaurer Magnesia das Zink als Oxyd bezw. Carbonat gefällt.

Compagnie industrielle des Procédés Raoul Pietet in Paris. Neuerungen in der Herstellung von Schwefligsäureanhydrid. (D. P. 22365 vom 10. August 1882.) Man stellt zunächst

vermittelt eines Condensators eine genügende Menge flüssiger schwefliger Säure dar und leitet über diese in einem Kühlrohre befindliche Flüssigkeit, welche in demselben durch Verdampfung eine Temperatur von mindestens -10° erzeugt, irgendwie erzeugte noch wasserhaltige schweflige Säure. Dieselbe wird in diesem Kühlrohre vollständig entwässert und in einem Gasometer über Oel aufgefangen.

Ch. Holliday in Huddersfield, York. Erzeugung von Azofarben auf der Baumwollfaser. (Engl. P. 2946 vom 21. Juni 1882.) Der Baumwollstoff wird erst mit Oel gebeizt, wie es in der Türkischrothfärberei gebräuchlich ist. Nach dem Waschen und Trocknen kommt derselbe in eine schwache wässrige Naphtollösung und dann in die Lösung eines Diazo- oder Amidoazokörpers. Die leicht saure Lösung wird vor dem Gebrauch mit dem Carbonat einer alkalischen Erde neutralisirt.

Eug. Pereire in Paris. Extraktion von Farbstoffen aus Farbhölzern. (Engl. P. vom 2991 vom 23. Juni 1882.) Die Hölzer kommen in grossen Stücken in den Boucherie'schen Apparat, der zum Imprägniren von Holz dient. Hier findet aber nun ein umgekehrter Process statt, indem der Farbstoff und Saft durch überhitzten Dampf ausgetrieben werden. Der Erfinder will dadurch das Zerkleinern des Holzes vermeiden, damit dasselbe noch anderweitig verwendbar bleibe.

D. Mc. Eachran in Greenock. Reinigung von Zuckerlösungen. (Engl. P. 3063 vom 29. Juni 1882.) Vor der ersten Filtration soll die zu raffinirende (Rohr-) Zuckerlösung mit Manganoxydul versetzt werden, wodurch gewisse Nichtzuckerstoffe abgeschieden werden.

Zeitler Eisengiesserei und Maschinenbau-Aktiengesellschaft in Zeitz. — Neuerungen an Tellertrockenapparaten. (D. P. 22860 vom 24. November 1882.) Die zur Aufnahme des Trockengutes dienenden Teller an Tellertrockenapparaten für Braunkohle werden aus Chamotte oder andern feuerfesten Materialien hergestellt. Die bisher verwendeten eisernen Teller leiden durch die Schwefelverbindungen der Kohle, verziehen sich bei Entzündungen der Kohle durch die Feuergase und verursachen dadurch eine ungleichmässige Trocknung und neue Entzündungen durch Ueberhitzung liegenbleibender Kohle.

Berichtigungen:

Jahrgang XVI, No. 9, S. 1368, Z. 6 v. u. lies: »Ueber den Diacetyläthyllessig-
äther von H. Elion« statt
»Ueber den Diacetylessigäther
von H. Elion«.
» » » 10, » 1414, » 4 v. u. lies: »Bezeichnungsweise« statt »Be-
ziehungsweise«.

Nächste Sitzung: Montag, 9. Juli 1883 im Saale der
Bauakademie am Schinkelplatz.